

Trabajo de titulación, previo a la obtención del título de Magíster en
Sistemas de Gestión Ambiental

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS BILAYER PARA MICROFILTRACIÓN DE AGUA

Autora: Granda Valencia, Magaly Germania

Director: Ing. Narváez Muñoz, Christian Patricio, MPhil.

CONTENIDO

1. **Introducción**
2. **Objetivos**
3. **Metodología y Experimentación**
4. **Análisis de Resultados**
5. **Conclusiones**
6. **Recomendaciones**



1. Introducción

Contaminación del agua

En el mundo más de 1000 millones de personas no tienen acceso a agua limpia y 2000 millones viven en zonas de estrés hídrico



INEC (2013) en el territorio ecuatoriano el 79.1 % de la población urbana tiene agua segura para consumo, mientras que en el área rural esta cifra es apenas del 51.4%.



El 65% de los ríos de Ecuador, que están por debajo de los 2.000 metros sobre el nivel del mar, estarían contaminados

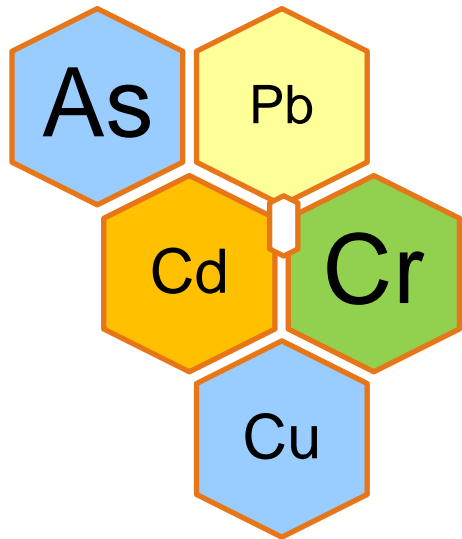


Oviedo (2017) altas concentraciones de algunos metales pesados como plomo (Pb), arsénico (As), cromo (Cr), zinc (Zn), cadmio (Cd)



1. Introducción

Los metales pesados en el agua



METALES	FUENTES DE CONTAMINACIÓN	EFFECTOS SOBRE LA SALUD
Cd	Plantas electrónicas, las fundiciones, fabricación de aleaciones, pigmentos, plásticos, pilas y procesos de refinación	Irritación grave del estómago, lo que produce vómitos y diarrea, daño en los riñones, en ciertas ocasiones la muerte
Cr	Galvanoplastia, la fabricación de colorantes y pigmentos, la producción de aceros y aleaciones, así como conservantes de la Madera, curtido y acabado de cueros.	Erupciones cutáneas, malestar de estómago y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, alteración del material genético, e incluso la muerte.
As	Minería, uso de combustibles fósiles, de pesticidas orgánicos, herbicidas y desecantes agrícolas, así como el uso del arsénico como un aditivo de alimentos para ganado y aves de corral	Diversos tipos de cánceres como de hígado, pulmones y piel, así como a la diabetes
Pb	Minería y la quema de combustibles fósiles, está involucrado en la fabricación de baterías, municiones, productos metálicos y dispositivos para la protección contra los rayos	Daños a varios sistemas: nervioso, hematopoyético, urinario, gastrointestinal, renal, reproductivo y endócrino.

Tejada et al (2015); Goncalves et al., (2017)

1. Introducción

Tecnologías de retención

TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES

1. Precipitación química
2. Intercambio de iones
3. Coagulación y floculación
4. Proceso electroquímico

TECNOLOGÍAS MODERNAS

1. Hidrogeles químicos
2. Nanopartículas y nanotecnologías
3. Bioadsorción
4. Electrodiálisis
5. Fotocatálisis
6. Adsorción
7. Separación por membranas

CONTENIDO

1. Introducción
2. **Objetivos**
3. Metodología y Experimentación
4. Análisis de Resultados
5. Conclusiones
6. Recomendaciones



2. Objetivos

Objetivo General

Fabricar y caracterizar membranas “bilayer” para microfiltración de agua contaminada mediante la técnica de electrospinning.

2. Objetivos

Objetivos Específicos

- Determinar los parámetros operativos que permitan la fabricación de las membranas electrohiladas a partir de disoluciones de QS, PAN y N6, con el fin de desarrollar las membranas bilayer para microfiltración de agua.
- Realizar la caracterización de las membranas obtenidas para conocer las propiedades mecánicas.
- Realizar el muestro y caracterización del agua del río Cutuchi mediante el empleo de técnicas que permitan la recolección y el traslado de las muestras de agua al laboratorio para detectar los metales pesados Cr y Cd.
- Validar la efectividad de la membrana mediante mecanismo de remoción estática pasiva de metales pesados Cr y Cd tanto en agua sintética como en agua cruda muestreada en el río Cutuchi.

CONTENIDO

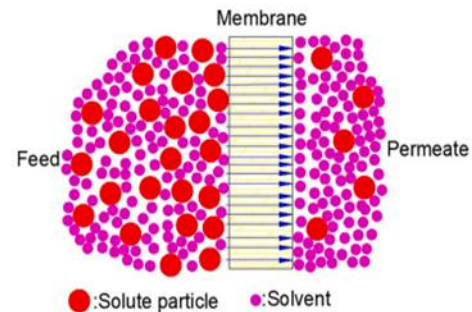
1. Introducción
2. Objetivos
- 3. Metodología y Experimentación**
4. Análisis de Resultados
5. Conclusiones
6. Recomendaciones



3. Metodología y Experimentación

Membranas

- Aplicación en el campo industrial
- Tratamiento de agua potable.
- Desalinización de agua salobre y marina.
- Tratamiento y reutilización de aguas residuales



(Shrestha et al., 2021)

REQUISITOS

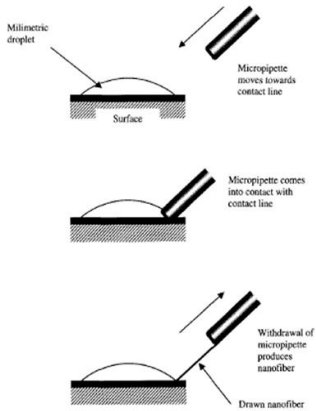
- Flexibilidad y electividad
- Resistencia mecánica adecuada
- Estabilidad química y térmica
- Baja velocidad de obstrucción
- Largo fiable funcionamiento

VENTAJAS

- Ahorro energético
- Selectividad y simplicidad de operación

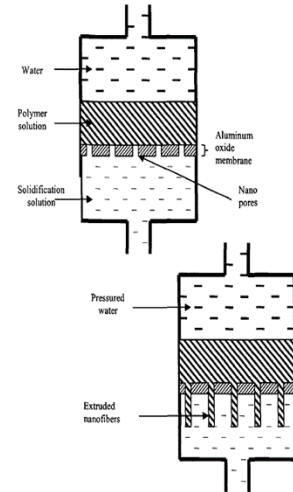
3. Metodología y Experimentación

Técnicas para la obtención de membranas



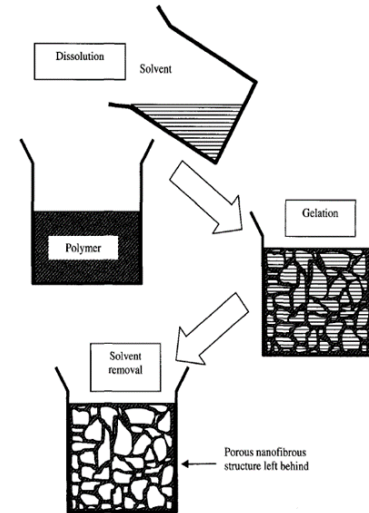
DRAWING

Consiste en sumergir una micropipeta dentro de una gota y alejarla lentamente, con la ayuda de un micromanipulador, dando como resultado las nanofibras



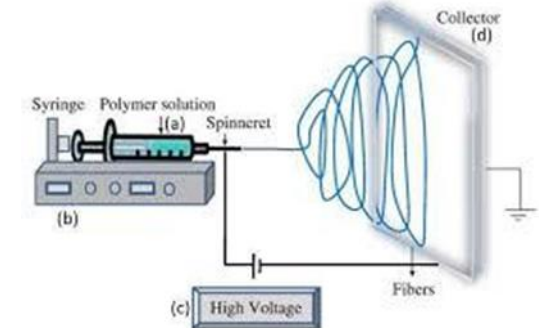
SÍNTESIS POR MOLDEO

La solución polimérica es empujada por la presión del agua, la cual al pasar por la plantilla o molde se obtiene las nanofibras



SEPARACIÓN DE FASES

Esta técnica consta de 5 pasos principales (i) disolución del polímero, (ii) gelificación, (iii) extracción con disolvente, (iv) congelación y (v) liofilización.



ELECTROSPINNING

Equipo experimental para la obtención de filamentos de polímero empleando un campo electrostático.

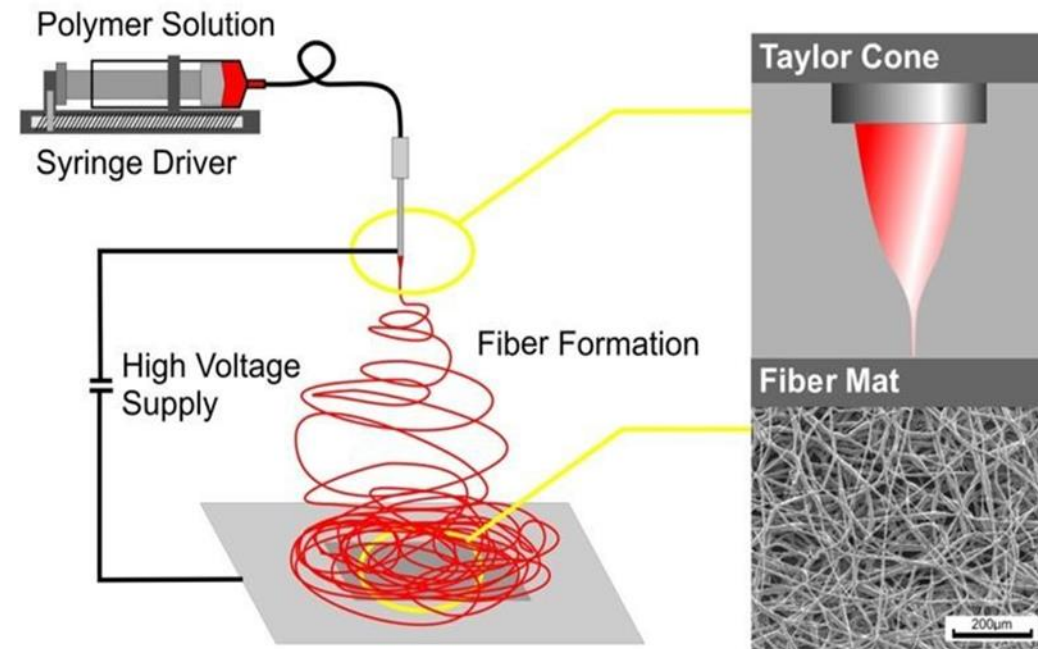
Ramakrishna, 2005.

3. Metodología y Experimentación

Técnica de electrospinning

PARÁMETROS DE LA SOLUCIÓN

- Concentración de la solución
- Peso Molecular
- Reología
- Tensión superficial



(Nalbandian, 2014)

PARÁMETROS DEL PROCESO

- Voltaje aplicado
- Diámetro de la aguja
- Distancia aguja-colector

PARÁMETROS AMBIENTALES

- Temperatura
- Humedad
- Presión

3. Metodología y Experimentación

Etapas de la experimentación

ETAPA 1:

- Preparación de las soluciones poliméricas

ETAPA 2:

- Electrospinning

ETAPA 3:

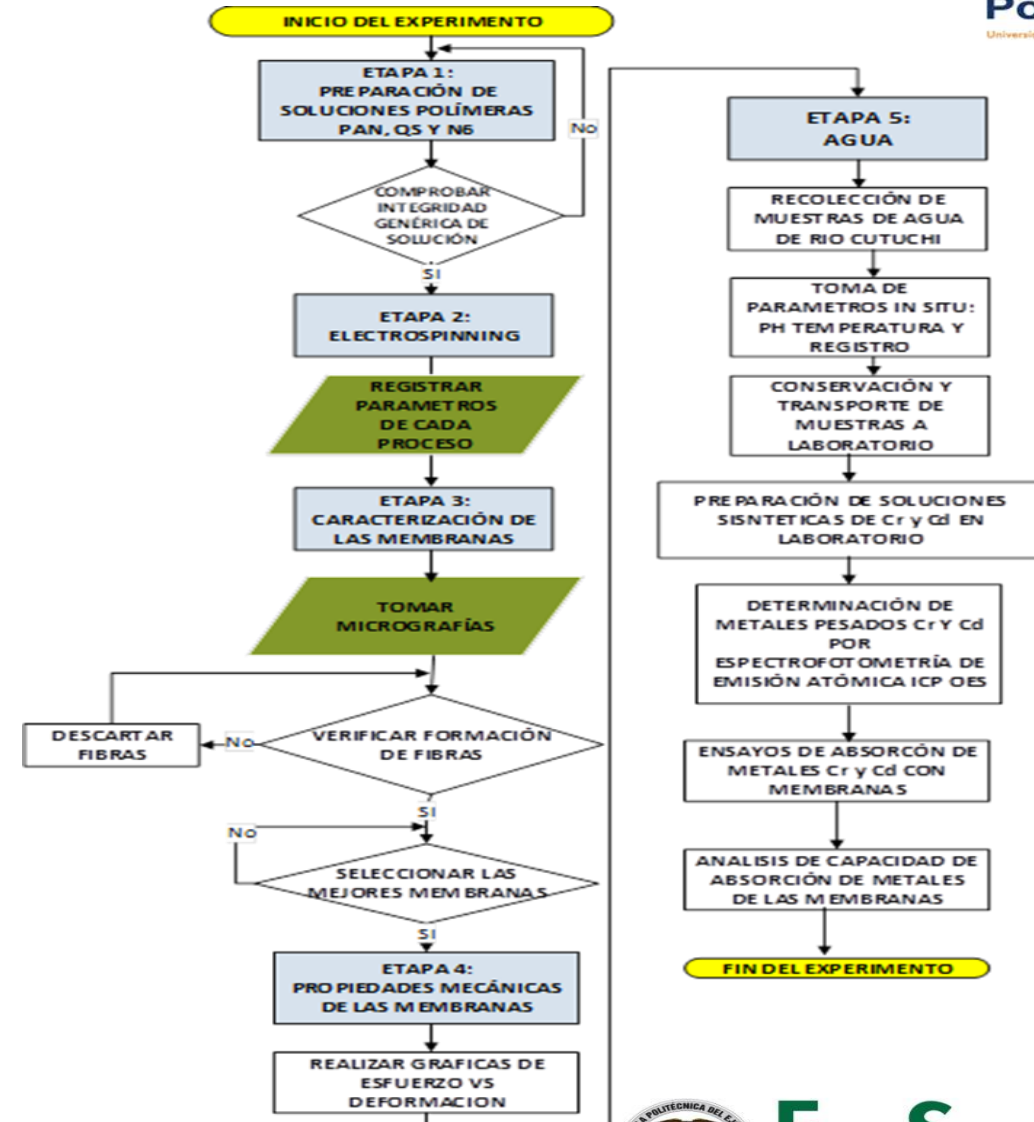
- Caracterización de las membranas

ETAPA 4

- Propiedades mecánicas de las membranas

ETAPA 5

- Muestreo del agua del río Cutuchi
- Preparación de soluciones sintéticas de Cr y Cd
- Determinación de metales en el agua de río y agua sintética
- Ensayos de adsorción

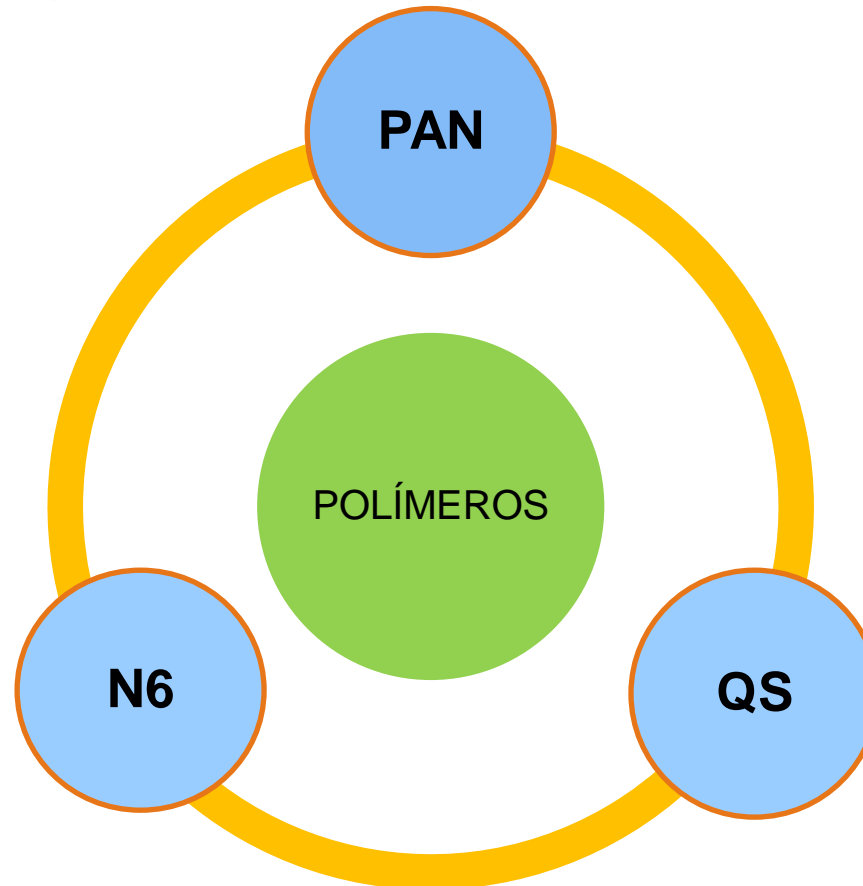


3. Metodología y Experimentación

Características de polímeros empleados

Poliacrilonitrilo (PAN)

- Termoplástico
- Características fungicidas y bactericidas
- Gran solubilidad con el dimetilformamida –DMF
- Membranas de filtración, fibras para textiles y antibacteriales



Quitosano (QS)

- Biocompatible, biodegradable, Bio-renovable y no tóxico y de bajo coste.
- Gran capacidad de adsorción de metales pesados.
- Material adsorbente
- Gran solubilidad con PVA
- Interacción entre el grupo amino de los iones metálicos y el grupo hidroxilo del quitosano.

Nylon 6 (N6)

- Mayor robustez y soporte de presión.
- Amplia compatibilidad química. Mayor rendimiento
- Gran solubilidad con ácido fórmico

3. Metodología y Experimentación

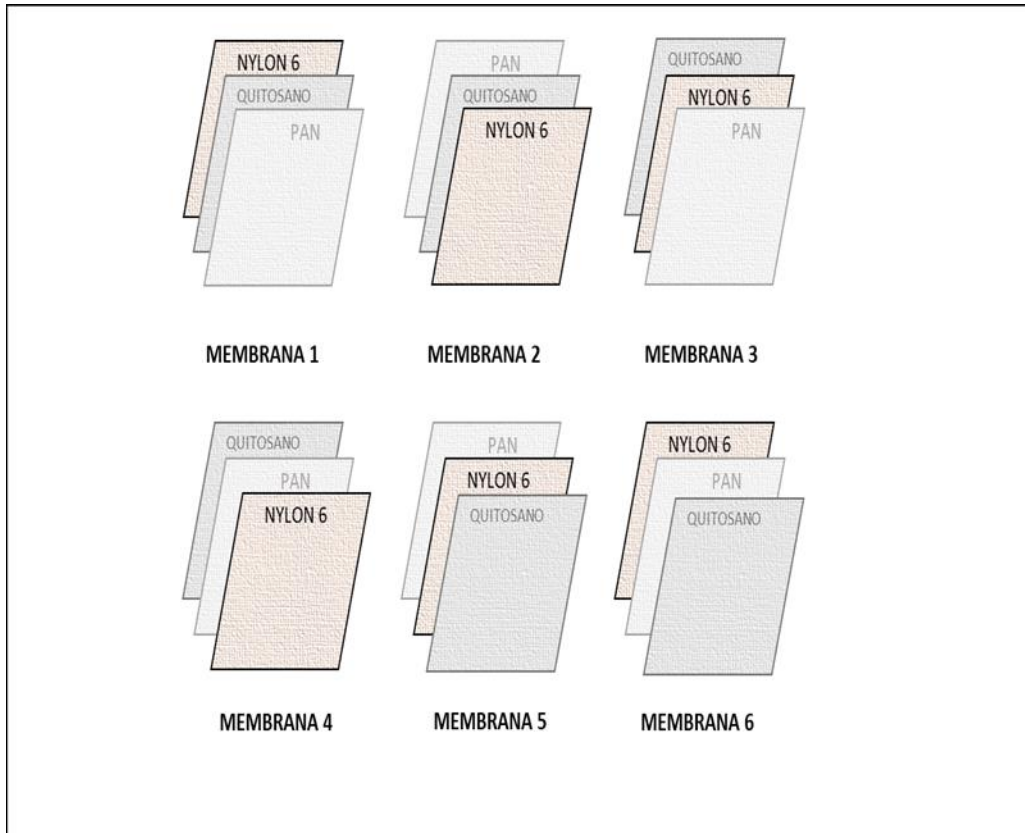
Materiales y preparación de soluciones poliméricas

Luego de los varios ensayos se estableció los parámetros ideales que permitan obtener las fibras para las membranas.

POLÍMERO/ PARÁMETRO	CONCENTRACIÓN	DISTANCIA	CAUDAL	VOLTAJE	HUMEDAD	TEMPERATURA	TIEMPO RECOLECCIÓN
PAN DMF	12% p/p 3% p/p	15 cm	1ml/h	10,01+ 1,72- KV	39-61%	19-20°C	30 minutos
QS PVA	2 % p/p 7 % p/p	14 cm	0.5 ml/h	14,95+ 1,62- KV	39-61%	19-20°C	30 minutos
N6 A. FÓRMIC	22 % p/p 9 % p/p	15 cm	10µl/ h	14,21+ 0,91-KV	39-61%	19-20°C	30 minutos

3. Metodología y Experimentación

Distribución de las capas de las membranas bilayer



MEMBRANA	COMPONENTES Y CONCENTRACIÓN	Abreviación
M1	PAN(12%)-QS(2%)-N6(22%)	PAN/QS/N6
M2	N6(22%)- QS(2%)- PAN(12%)	N6/QS/PAN
M3	N6(22%)- PAN(12%)- QS(2%)	N6/PAN/QS
M4	QS(2%)- PAN(12%)- N6(22%)	QS/PAN/N6
M5	QS(2%)- N6(22%)- PAN(12%)	QS/N6/PAN
M6	PAN(12%)-N6(22%) -QS(2%)	PAN/N6/QS

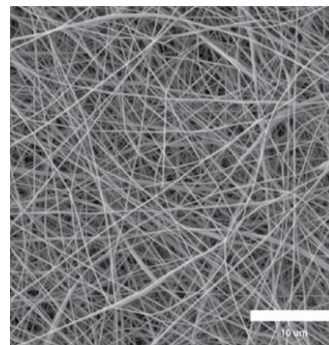
3. Metodología y Experimentación

Caracterización de las membranas

Análisis morfológico



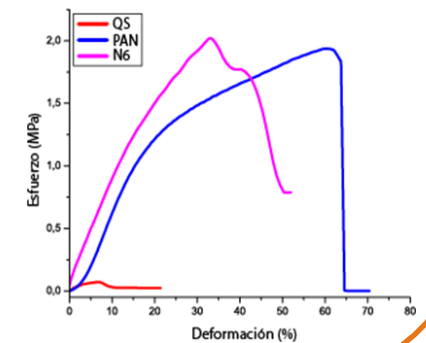
El microscopio electrónico de barrido (SEM), permite observar con gran precisión la forma y tamaño de las fibras, gracias al uso de las técnicas SEM y STEM.



Resistencia mecánica



Las propiedades mecánicas se midieron en los ejemplares de las fibras fabricadas en membranas (QS, PAN y N6) de un solo material y en membranas tipo bilayer en todas las combinaciones fabricadas.



3. Metodología y Experimentación

Caso de estudio: Captación de muestras del río Cutuchi



Zona de estudio es la microcuenca del Río Cutuchi, en la Provincia de Cotopaxi, río que nace de los deshielos del volcán Cotopaxi, su trayecto es de 100.591 km. El tramo comprendido entre Lasso y Latacunga, fue el seleccionado para el muestreo de agua en 5 puntos diferentes, debido a la presencia significativa de descargas puntuales de industrias, fábricas, curtiembres y domicilios.

PUNTOS	LUGAR	COORDENADAS	
		NORTE	ESTE
Punto 1	Sector Lasso	9912311	765602
Punto 2	Sector Aláquez	9912346	765610
Punto 3	Latacunga Sector FAE	9912393	765628
Punto 4	Latacunga Puente Norte	9912418	765644
Punto 5	Latacunga Molinos Poltier	9912460	765751

3. Metodología y Experimentación

Preparación de muestras de agua residuales sintéticas (MRS)



Se emplearon compuestos químicos grado reactivo para ICP-OES

Se utilizó patrón de Cr y Cd grado reactivo $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ y ácido nítrico grado reactivo

Soluciones madre de Cd y Cr a una concentración de 10 ppm de cada metal

Diluciones seriadas de 5, 2, 1, 0,8, 0,5, 0,25, 0,05 $\mu\text{g mL}^{-1}$, hasta obtener una solución inerte referencial de 2 mg L⁻¹ de cromo y cadmio

3. Metodología y Experimentación

Ensayos de adsorción de metales pesados Cr y Cd en agua residuales sintéticas (MRS)

Ensayo 1: 20 mg de las 6 membranas fabricadas en 100 ml de solución multielemental de Cd (2 ppm) y Cr (2 ppm), pH4

Ensayo 2: 20 mg de las 6 membranas fabricadas en 100 ml de solución multielemental de Cd (2 ppm) y Cr (2 ppm), pH7.3

Ensayo 3: 20 mg de las 6 membranas fabricadas en 100 ml de solución multielemental de Cd (2 ppm) y Cr (2 ppm), pH7.4

Parámetros para la detección de metales por ICP-OES

Longitud de onda	Cr	Cd
	283.563 nm	228.802 nm
Tiempo de estabilización	30 seg	30 seg
Visión	Radial	Axial
1.2 KW de voltaje		
gas de plasma de 10 L.min-1		
gas refrigerante de 10 L.min-1		

Esfahani,et al., (2020)

50 rpm, t=30°C, T = 1h



3. Metodología y Experimentación

Preparación de muestras de agua residual crudas (MRC)



Se emplearon muestras de agua cruda de río

Se midió pH y conductividad eléctrica de las muestras

Análisis de metales pesados Cr y Cd Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inducido Acoplado – (ICP – OES)

Concentración inicial de metales (mg L⁻¹) Cr y Cd

Cr	Cd
2.330	1.570
2.251	1.551

CONTENIDO

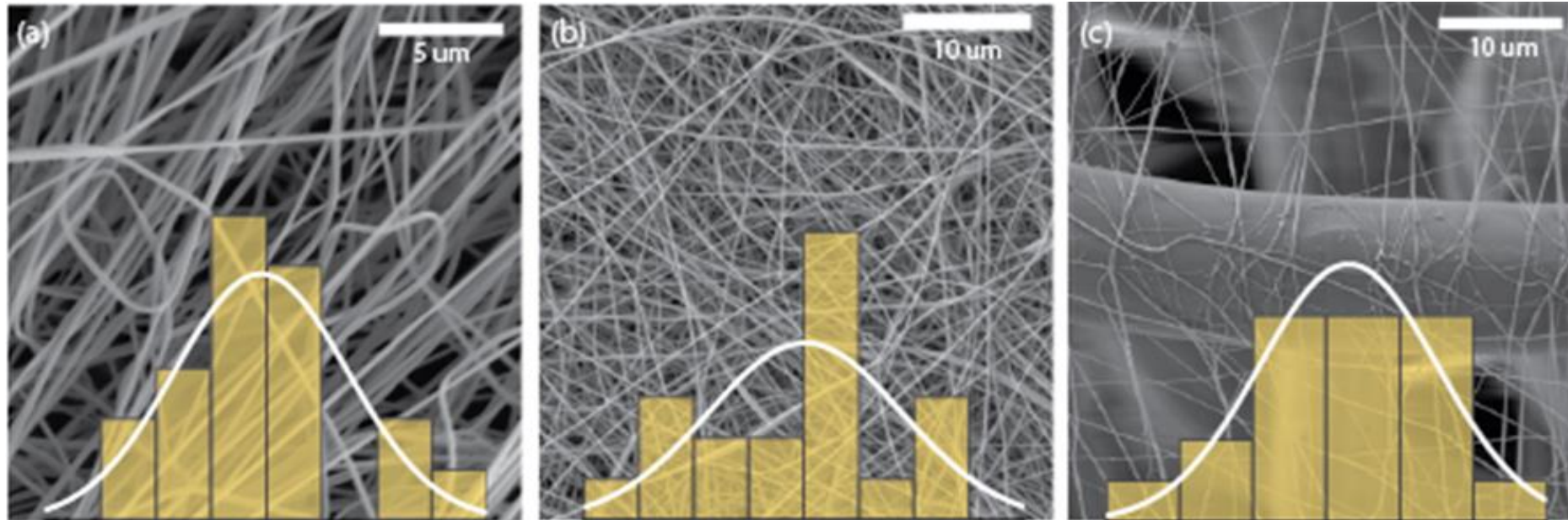
1. Introducción
2. Objetivos
3. Metodología y Experimentación
- 4. Análisis de Resultados**
5. Conclusiones
6. Recomendaciones



4. Análisis de Resultados

Morfología de las membranas

Imágenes SEM seleccionadas de fibras electrohiladas con distribuciones de diámetro de fibras superpuestas. (a) 12wt.% PAN, (b) 22wt. N6,y (c) 2% wt.% QS.



PAN = diámetro de la fibra (df)
promedio de 0.245 ± 0.07
[μm].

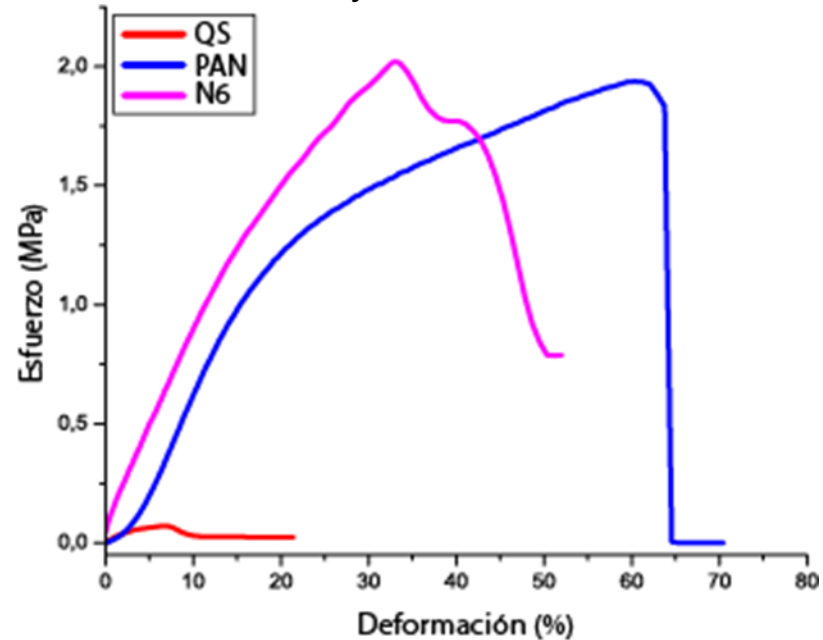
N6 = diámetro de la fibra (df)
promedio de 0.14 ± 0.03 [μm].

QS = diámetro de la fibra (df)
promedio = 0.31 ± 0.06 [μm] y
 0.12 ± 0.306 [μm]

4. Análisis de Resultados

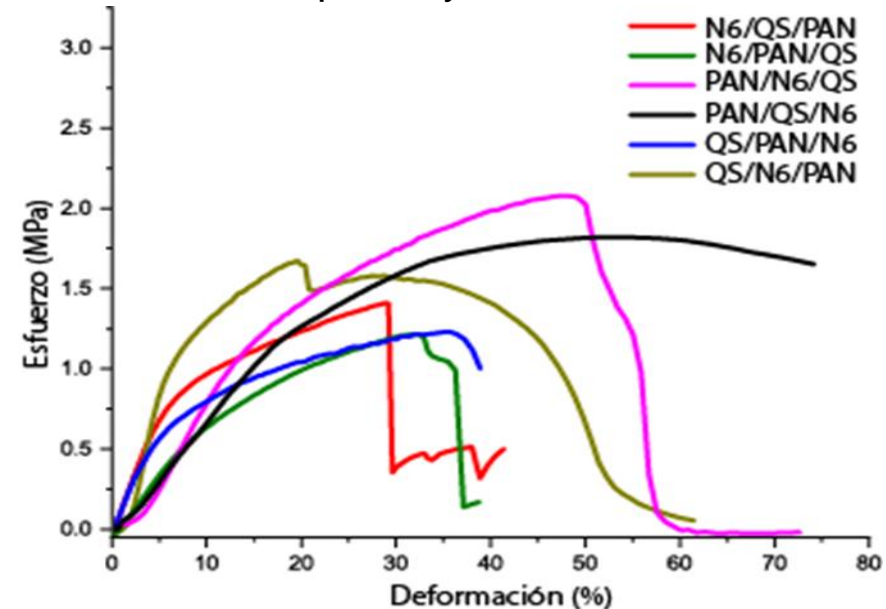
Comportamiento mecánico de las membranas

Curva Esfuerzo [MPa] vs. Deformación [%] de las fibras 2 wt%. QS, 12 wt.% PAN, y 22 wt.% N6.



Valores de deformación, QS, PAN, N6 tienen los siguientes valores, 0.12 ± 0.019 [MPa], 1.89 ± 0.039 [MPa], y 2.1 ± 0.024 [MPa], respectivamente.

Curva Esfuerzo vs Deformación [%] de las membranas tipo bilayer.



La resistencia mecánica varía desde 1.23 hasta 2.1 [MPa], mientras que la deformación varía desde 18 hasta el 48 %. Los valores más altos de resistencia y deformación fue para PAN/N6/QS, 2.1 ± 0.014 [MPa] y 48%, respectivamente. Por otra parte, la combinación N6/PAN/QS presento la menor resistencia mecánica (1.23 ± 0.011 [MPa]), pero no la menor deformación.

4. Análisis de Resultados

Análisis de remoción de metales Cr y Cd con aguas sintéticas

Membranas empleadas	Concentración inicial de metales (mg L-1)		Solución patrón			Remoción Ensayo 1 (%)			Remoción Ensayo 2 (%)			Remoción Ensayo 3 (%)	
	Cd	Cr	Cd	Cr		Cd	Cr		Cd	Cr		Cd	Cr
M1 (N6/QS/PAN)	2.37	1.61	0.00	0.00		1.19	1.65		64.20	45.13		61.15	45.13
M2 (N6/PAN/QS)	2.35	1.56	0.00	0.00		2.15	3.28		71.43	57.67		71.43	57.67
M3 (PAN/N6/QS)	2.36	1.58	0.00	0.00		1.83	1.79		71.55	46.89		71.55	46.89
M4 (PAN/QS/N6)	2.32	1.57	0.00	0.00		3.40	2.54		74.22	60.07		74.22	60.07
M5 (QS/PAN/N6)	2.32	1.55	0.00	0.00		3.48	3.65		75.33	56.89		75.33	56.89
M6 (QS/N6/PAN)	2.288	1.561	0.00	0.00		5.06	3.28		77.64	75.72		78.98	80.81

4. Análisis de Resultados

Análisis de remoción de metales Cr y Cd con aguas crudas de río

Membranas empleadas	Concentración inicial de metales (mg L ⁻¹)		Remoción Ensayo 1 (%)	
	Cd	Cr	Cd	Cr
M5 (QS-PAN-N6)	2.330	1.570	70,3	55,2
M6 (QS-N6-PAN)	2.251	1.551	77,1	82,8

En los ensayos de adsorción, con agua muestreada en el río Cutuchi y dopada con metales pesados Cr y Cd, la membrana alcanzó un porcentaje de adsorción de hasta el 77.1% para Cd y de 82,8% para Cr, demostrando una vez más mayor capacidad de adsorción la membrana M6 y la influencia de materia orgánica en el aumento de la capacidad de adsorción por parte de la membrana.

CONTENIDO

1. Introducción
2. Objetivos
3. Metodología y Experimentación
4. Análisis de Resultados
- 5. Conclusiones**
6. Recomendaciones



5. Conclusiones

- Se utilizó varias soluciones poliméricas de PAN desde concentraciones del 2% al 12% p/p, de QS concentraciones desde 2% y 7,5%, y para N6 desde el 7% al 22% para fabricar membranas electrohiladas mediante la técnica de electrospinning, determinando las concentraciones ideales que permitieron la formación de fibras homogéneas: PAN 12 wt%, QS 2 wt% y N6 22 wt%.
- Los diámetros de las fibras de las membranas electrohiladas, PAN (df) promedio de 0.245 ± 0.07 [μm], QS = promedio de 0.31 ± 0.06 [μm] y 0.12 ± 0.306 [μm], N6 = promedio de 0.14 ± 0.03 [μm].
- Los valores de deformación, QS, PAN, N6 tienen los siguientes valores, 0.12 ± 0.019 [MPa], 1.89 ± 0.039 [MPa], y 2.1 ± 0.024 [MPa], respectivamente y de las membranas bilayer la resistencia mecánica varía desde 1.23 hasta 2.1 [MPa], mientras que la deformación varía desde 18 hasta el 48 %. Los valores más altos de resistencia y deformación fue para PAN/N6/QS, 2.1 ± 0.014 [MPa] y 48%, respectivamente. Por otra parte, la combinación N6/PAN/QS presentó la menor resistencia mecánica (1.23 ± 0.011 [MPa]), pero no la menor deformación.

5. Conclusiones

- La evaluación de la efectividad de las membranas bilayer electrohiladas se la realizó mediante la técnica de adsorción de metales, tanto en muestras sintéticas de agua con concentraciones de 2 ppm de Cr y Cd, y agua de río muestreada en el río Cutuchi dopada con Cr y Cd y con presencia de material orgánico.
- Se realizó 3 ensayos con las muestras sintéticas, empleando los 6 tipos de membranas fabricadas, las mismas que lograron retener hasta el 78.98 % para Cd y un 80.81 para Cr.
- Para los ensayos con agua con material orgánico del río Cutuchi se empleó 2 tipos de membranas que mejores resultados tuvieron en los ensayos con las muestras sintéticas, estas son las membranas M5 y M6, cuya configuración era QS-PAN-N6 y QS-N6-PAN, respectivamente. En el ensayo con las muestras de agua del río alcanzó un porcentaje de adsorción de hasta el 77% para Cd y de 82,8% para Cr, demostrando una vez más mayor capacidad de adsorción la membrana M6.
- La adsorción de los iones metálicos puede atribuirse a varios factores entre ellos al complejo mecanismo de intercambio iónico en la superficie de las fibras de QS que tiene electrones libres en los grupos NH₂ y -OH. Como era de esperarse estas características destacaron la adsorción de las membranas M5 y M6 que tenían en una de sus caras QS.

CONTENIDO

1. Introducción
2. Objetivos
3. Metodología y Experimentación
4. Análisis de Resultados
5. Conclusiones
- 6. Recomendaciones**



6. Recomendaciones

- Se recomienda que este nuevo material pueda ser empleado en pruebas de microfiltración, donde haya fluidez y presión de agua, probando con otros contaminantes de interés como el Pb y As, y de esta manera profundizar en las cualidades de las membranas en el tratamiento de aguas.
- Se recomienda añadir nanopartículas de plata y sílice para mejorar las propiedades de retención de las membranas bilayer, material funcional que según la literatura ha demostrado mejores capacidades de la membrana al momento de adsorber metales pesados como Cr, Cd, As, Pb, etc.

GRABIAS