

UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

***“DESARROLLO DE TÉCNICAS DE REMOCIÓN DE
FENOL CON MATERIALES POLIMÉRICOS
IMPREGNADOS”***

***TRABAJO DE INVESTIGACIÓN
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE***

DOCTORA EN QUÍMICA

PRESENTA

M. en Q. IRMA PÉREZ SILVA

DIRECTOR DE TESIS

DRA. MARÍA ELENA PÁEZ HERNÁNDEZ

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, que con su cariño y ejemplo han
sido mi guía a lo largo de mi vida

A mi hermana, por su apoyo y cariño

A la Dra. Ma. Elena Páez Hernández, por sus
enseñanzas, cariño, confianza e invaluable
apoyo

A cada uno de mis sinodales por su guía y apoyo

Al Dr. José Antonio Rodríguez por su ayuda
en la elaboración de éste trabajo

A todos y cada uno de mis compañeros por su
compañía y ayuda

A todas y cada una de las persona que han
formado parte de mi vida y han permitido ser la
persona que soy



Los avances de este proyecto se han presentado en los siguientes congresos:

- 44° Congreso Mexicano de Química desarrollado en la ciudad de Puebla, Puebla del 26 al 30 de septiembre de 2009, con el trabajo titulado “Utilización de membranas composite activadas para el transporte de fenol”.
- XXIII Congreso Nacional de Química Analítica desarrollado en la ciudad de Acapulco Guerrero, del 30 de junio al 2 de julio de 2010, con el trabajo titulado “Desarrollo de membranas poliméricas de inclusión para la eliminación de fenol”.
- XXIV Congreso Nacional de Química Analítica desarrollado en Saltillo Coahuila, del 22 al 24 de junio de 2011, con el trabajo titulado “Desarrollo de un método de cuantificación de oxitetraciclina en muestra de leche utilizando una membrana polimérica de inclusión acoplada a cromatografía líquida de alta resolución (PIM-HPLC)”.
- 2do. Congreso Nacional de membranas: Ciencia, Tecnología y Aplicaciones desarrollado en el D.F. México, del 27 y 28 de junio de 2011, con el trabajo titulado “Optimización del proceso de recuperación de fenol con una membrana polimérica de inclusión (PIM) por el método Taguchi”.
- Cátedra Nacional de Química, CUMEX Dr. Mario Molina desarrollada en la ciudad de Pachuca Hidalgo, del 9 al 11 de mayo de 2012, con el trabajo titulado “Eliminación de fenol mediante resinas poliméricas impregnadas (SIR)”.

- XXV Congreso Nacional de Química Analítica desarrollado en el D.F. México, del 27 al 29 de junio de 2012, con el trabajo titulado “Influencia del material polimérico en la eliminación de fenol mediante resinas poliméricas impregnadas”.



Publicaciones derivadas de la realización de este trabajo:

- **“Determination of oxytetracycline in milk samples by polymer inclusion membrane separation coupled to high performance liquid chromatography”**. Irma Pérez-Silva, José A. Rodríguez, Ma. Teresa Ramírez-Silva, Ma. Elena Páez-Hernández. *Analytica Chimica Acta*, 718, 2012, 42–46.
Cita A:
H. Cheng-Fei, R. Hong, P. Yi-xue, L. Man, *Food Science*, 33 (13), 2012, 287-291.
- **“Phenol removal process development from synthetic wastewater solutions using a polymer inclusion membrane”**. Irma Pérez-Silva, Carlos A. Galán-Vidal, Ma. Teresa Ramírez-Silva, José Antonio Rodríguez Ávila, Giaan Arturo Álvarez Romero and Ma. Elena Páez-Hernández. *Environmental Science and Technology*. Enviado para su publicación.

ÍNDICE

	<i>Página</i>
<i>Índice de figuras</i>	<i>i</i>
<i>Índice de tablas</i>	<i>iv</i>
<i>Abreviaturas</i>	<i>vii</i>
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES GENERALES	
1.1. Tecnología de polímeros	2
1.1.1. Definición de material polimérico	4
1.1.2. Clasificación de material polimérico	4
1.1.3. Usos y aplicaciones de los materiales poliméricos	5
1.1.3.1. En construcción	5
1.1.3.2. En medicina	6
1.1.3.3. En farmacia	7
1.1.3.4. Uso de polímeros en procesos de separación	9
1.2. Polímeros impregnados	14
1.3. Fenol	16
1.3.1. Aplicaciones industriales	17
1.3.2. Toxicidad del fenol	17
1.3.3. Métodos de eliminación de fenol	18
1.3.3.1. Procesos destructivos	18
1.3.3.2. Procesos no destructivos	20
1.4. Referencias	21
2. OBJETIVOS	
2.1. Objetivo general	25
2.2. Objetivos particulares	25

3. MEMBRANAS COMPOSITE ACTIVADAS PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL	
3.1. Antecedentes	26
3.1.1. Procesos de membranas	27
3.1.2. Membranas composite	29
3.1.3. Membranas composite activadas (MCA)	30
3.2. Metodología	32
3.2.1. Elaboración de las MCA	32
3.2.2. Proceso de transporte	33
3.3. Resultados	34
3.3.1. Caracterización de las MCA	34
3.3.1.1. Microscopía electrónica de barrido	35
3.3.1.2. Espectroscopía de energía dispersiva	35
3.3.1.3. Espectroscopía Raman	36
3.3.2. Evaluación de las MCA en el transporte de fenol	39
3.3.2.1. Influencia de la fase de descarga	39
3.3.2.2. Influencia de la adición de sulfato de sodio en la fase de carga	40
3.3.2.3. Influencia del pH en la fase de carga	41
3.3.2.4. Influencia de la fase de carga en el transporte de fenol a través de la MCA	43
3.3.3. Aplicación de la MCA	44
3.3.3.1. Recuperación de fenol utilizando agua residual simulada	44
3.3.3.2. Extracción continua	45
3.4. Conclusiones	46
3.5. Referencias	47
4. MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN	
4.1. Antecedentes	49
4.1.1. Membranas Líquidas	50
4.1.1.1. Membranas líquidas de volumen (MLV)	50
4.1.1.2. Membranas líquidas por emulsión (MLE)	51
4.1.1.3. Membranas líquidas soportadas (MLS)	52
4.1.2. Membranas poliméricas de inclusión (PIM)	53
4.2. Metodología	55
4.2.1. Transporte de fenol de disoluciones acuosas monocomponentes	55
4.2.1.1. Elaboración de la PIM	55
4.2.1.2. Proceso de transporte	55
4.2.2. Transporte de fenol de agua residual simulada a través de PIM	56
4.2.3. Transporte y preconcentración de compuestos fenólicos a través de PIM	57
4.3. Resultados	59
4.3.1. Evaluación de las PIM	59
4.3.1.1. Influencia del soporte polimérico	60

	<i>Página</i>
4.3.1.2. Influencia de la variación del tipo plastificante	61
4.3.1.3. Influencia de la concentración del plastificante	62
4.3.1.4. Influencia de la concentración del agente extractante	62
4.3.1.5. Influencia del pH en la fase de carga	63
4.3.1.6. Influencia de la fase de descarga	64
4.3.2. Aplicaciones de la PIM	65
4.3.2.1. Recuperación de fenol utilizando agua residual simulada	65
4.3.2.2. Transporte y preconcentración de compuestos fenólicos a través de PIM.	69
4.4. Conclusiones	73
4.5. Referencias	74
5. RESINAS IMPREGNADAS POR SOLVENTES	
5.1. Antecedentes	76
5.1.1. Resinas	76
5.1.2. Tipos de Resinas	79
5.1.2.1. Conforme a su estructura de red	79
5.1.2.2. Conforme al grupo funcional	80
5.1.3. Resinas Impregnadas por solventes (SIR)	82
5.2. Metodología	85
5.2.1. Impregnación de las SIR	85
5.2.2. Proceso de adsorción	85
5.3. Resultados	86
5.3.1. Evaluación de las SIR en batch	86
5.3.1.1. Influencia del tiempo de impregnación en la capacidad de adsorción de fenol mediante SIR	86
5.3.1.2. Contenido de Cyanex 923 inmovilizado en la resina	87
5.3.1.3. Influencia de la cantidad de extractante impregnado	90
5.3.1.4. Influencia de la relación volumen-masa (V/m)	91
5.3.1.5. Influencia del tiempo de contacto entre la SIR y la solución de fenol	92
5.3.1.6. Influencia del pH en la solución de fenol	93
5.3.1.7. Saturación de la SIR	94
5.3.1.8. Elución de fenol de la SIR	94
5.3.1.9. Vida útil del soporte polimérico	96
5.3.2. Aplicación de las SIR	97
5.3.2.1. Adsorción de fenol utilizando agua residual simulada	97
5.3.2.2. Sistema en continuo	99
5.4. Conclusiones	103
5.5. Referencias	104
6. CONCLUSIONES GENERALES	107

Índice de figuras

		<i>Página</i>
Figura 1.1.	Procesos de purificación de agua mediante la utilización de membranas.	11
Figura 1.2.	Esquema del proceso de intercambio iónico.	13
Figura 3.1.	Representación de un sistema de dos fases separadas por una membrana.	27
Figura 3.2.	Clasificación de las membranas de acuerdo a su naturaleza, estructura y transporte.	28
Figura 3.3.	Diagrama de una membrana composite en donde se observa la capa porosa y la capa densa.	30
Figura 3.4.	Esquema para la elaboración de la capa porosa de la MCA utilizada en la eliminación de fenol.	32
Figura 3.5.	Esquema para la elaboración de la capa densa de la membrana composite activada.	33
Figura 3.6.	Celda utilizada para los experimentos de eliminación/transporte de fenol.	34
Figura 3.7.	Imágenes de SEM (500x) a) Papel Soporte, b) MCA-Piperazina.	36
Figura 3.8.	Espectro de Raman de la capa porosa de la membrana composite activada.	37
Figura 3.9.	Espectro de Raman de la membrana composite activada blanco.	38
Figura 3.10.	Espectro de Raman de la membrana composite activada.	38
Figura 3.11.	Pruebas de eliminación/transporte de fenol a diferentes concentraciones de analito (5, 10, 25 y 50 ppm). Condiciones de experimentación: fase de carga, fenol pH=2, MCA, Piperazina-Cyanex 2 M, fase de descarga, NaOH 2 M, tiempo de análisis, 7 h.	43

	<i>Página</i>
Figura 3.12.	44
Comparativo de transporte de fenol utilizando un sistema monocomponente y un agua residual simulada. Condiciones de experimentación: Fase de carga; sistema monocomponente 25 ppm de fenol en agua desionizada a pH=2, agua real simulada, muestra del Río Tula dopada con 25 ppm de fenol, 23 ppm de formaldehído, 0.5 ppm de urea y 0.3 ppm de fósforo a pH=2, MCA, Piperazina-Cyanex 2 M y fase de descarga 2 M de NaOH tiempo de análisis, 7 h.	
Figura 3.13.	46
Pruebas de extracción continua. Condiciones experimentales: Fase de carga, 25 ppm de fenol pH=2. MCA, Piperazina-Cyanex 2 M . Fase de descarga de NaOH 2 M, tiempo de análisis 12 h.	
Figura 4.1.	51
Dispositivos de la utilización de membranas líquidas de volumen a) Forma de U, b) Forma de H.	
Figura 4.2.	51
Membrana líquida de emulsión.	
Figura 4.3.	52
Esquema de una membrana líquida soportada.	
Figura 4.4.	55
Esquema para la elaboración de la membrana polimérica de inclusión (PIM).	
Figura 4.5.	58
Experimentos de extracción de la OTC en leche. BP, Bomba peristáltica; D, Desechos; FC, Fase de carga; FR, Fase receptora; L, Muestra de leche; PIM, Membrana polimérica de inclusión; VI, Válvula de inyección.	
Figura 4.6.	60
Pruebas de eliminación/recuperación de fenol con diferentes soportes poliméricos (CTA, CA y PVC). Condiciones experimentales: 1 cm ³ NPOE/g de polímero, 0.5 M de Cyanex [®] 923, 25 ppm de fenol en la fase de carga a pH=2, con NaOH 0.25 M como fase de descarga, tiempo de análisis 7 h.	
Figura 4.7.	61
Pruebas de eliminación/recuperación de fenol con una PIM de CTA /2-Nitrofenil-octil-eter (NPOE) y 2-Nitrofenil-pentil-eter (NPPE) Condiciones experimentales: PIM, 1 cm ³ plastificante/g CTA con 0.5 M de Cyanex [®] 923. Fase de carga, 25 ppm de fenol a pH=2, fase de descarga 0.25 M de NaOH, tiempo de análisis 7 h.	
Figura 4.8.	67
Comparativo de transporte de fenol utilizando un sistema monocomponente (25 ppm de fenol en agua desionizada) y un agua real simulada (muestra del Río Tula dopada con 25 ppm de fenol, 23 ppm de formaldehído, 0.5 ppm de urea y 0.3 ppm de fósforo). Condiciones experimentales: PIM, 0.05 M de Cyanex [®] 923 con 2.00 cm ³ NPPE/g CTA, fase de descarga, 0.25 M de NaOH. Tiempo de análisis, 7 h.	

	<i>Página</i>	
Figura 4.9.	Pruebas de extracción continua en un sistema monocomponente. Condiciones experimentales: fase de carga, 50 ppm de fenol pH=7; fase de descarga, PIM 0.05 M de Cyanex [®] 923 con 2.00 cm ³ NPPE/g CTA; fase de descarga, NaOH 0.25 M; tiempo de análisis 12 h.	69 ii
Figura 4.10.	Estructura de la OTC.	70
Figura 4.11.	Principales efectos de cada una de las variables analizadas para la extracción de OTC obtenidos del diseño Plackett-Burman. ■ Efecto positivo; □ efecto negativo; (F) flujo; (V) volumen de la muestra; (E) extractante; (P) plastificante.	71
Figura 5.1.	Esquema del mecanismo de extracción mediante una resina impregnada con solventes (SIR).	83
Figura 5.2.	Esquema para la impregnación de resina Amberlite con Cyanex [®] 923.	85
Figura 5.3.	Imágenes de SEM de los dos diferentes soportes impregnados con una concentración de 3 mol Cy/Kg de resina. a)XAD-2, b)XAD-4.	89
Figura 5.4.	Cantidad de extractante inmovilizado en la resina después de 7 h de impregnación.	90
Figura 5.5.	Comparación entre la cantidad de Cyanex [®] 923 impregnado en los dos diferentes soportes poliméricos (XAD-2 y XAD-4) y la adsorción de fenol variando la concentración de este en la fase acuosa. a) 200 ppm de fenol, b) 400 ppm de fenol, c) 1000 ppm de fenol.	91
Figura 5.6.	Imágenes de SEM de las diferentes resinas utilizadas como soporte polimérico a 30kV y 27X a) XAD-2 sin regenerar, b) XAD-2 regenerada en 13 ocasiones, c) XAD-4 sin regenerar, d) XAD-4 regenerada en 13 ocasiones.	98
Figura 5.7.	Comparativo de las velocidades de flujo de fenol a través de una columna empacada con un gramo de resina impregnada con 1.28 moles de Cyanex [®] 923/kg de resina; a) soporte XAD-4, b) soporte XAD-2.	99

Índice de tablas

		<i>Página</i>
Tabla 3.1.	Aplicaciones de la MCA para el transporte de diferentes especies	31
Tabla 3.2.	Porcentajes de extracción/re-extracción con diferentes concentraciones de NaOH en la fase de descarga. Condiciones experimentales: fase de carga, 25 ppm de fenol pH=2; MCA Piperazina-Cyanex 2 M; tiempo de análisis 7 h	40
Tabla 3.3.	Variación de los porcentajes de extracción/re-extracción adicionando sulfato de sodio a la fase de carga. Condiciones experimentales: fase de carga 25 ppm de fenol pH=2, MCA Piperazina-Cyanex 2 M, fase de descarga NaOH, tiempo de análisis 7 h	41
Tabla 3.4.	Transporte de fenol a diferentes valores de pH. Condiciones experimentales: fase de carga 25 ppm; MCA Piperazina - Cyanex 2 M, fase de descarga NaOH 2 M, tiempo de análisis 7 h	42
Tabla 3.5.	Valores de DQO de agua residual simulada para el proceso de transporte de fenol. MCA, Piperazina-Cyanex [®] 923 2 M; fase de descarga, solución 2 M de NaOH; tiempo de análisis 7 h	45
Tabla 4.1.	Configuraciones de las PIM utilizadas para el transporte de diferentes especies	54
Tabla 4.2.	Niveles reales de los valores codificados del diseño Taguchi	57
Tabla 4.3.	Niveles de los valores codificados para el diseño Taguchi tres factores dos niveles	57

	<i>Página</i>	
Tabla 4.4.	Niveles de los valores codificados utilizados durante la optimización aplicando un diseño de experimentos Plackett–Burman	59
Tabla 4.5.	Porcentajes de extracción/re-extracción al modificar la concentración de plastificante. Fase de carga; 25 ppm de fenol pH=2; PIM, 0.5 M de Cyanex® 923; fase de descarga, NaOH 0.25 M; tiempo de análisis 7 h	62
Tabla 4.6.	Porcentajes de extracción/re-extracción al variar la concentración de Cyanex® 923 en la PIM. Fase de carga 25 ppm de fenol pH=2; fase de descarga 0.25 M de NaOH; tiempo de análisis 7 h	63
Tabla 4.7.	Porcentajes de extracción/re-extracción al variar el pH en la solución de carga. Condiciones experimentales: fase de carga, 25 ppm de fenol; PIM, 0.5 M de Cyanex 923 y 1 cm ³ NPPE/g; fase de descarga, 0.25 M de NaOH; tiempo de análisis 7 h	64
Tabla 4.8.	Porcentajes de extracción/re-extracción al variar la concentración de NaOH en la fase de descarga. Condiciones experimentales: fase de carga, 25 ppm de fenol pH=2; PIM, 0.5 M de Cyanex® 923; tiempo de análisis 7 h.	65
Tabla 4.9.	Niveles de los valores codificados para el diseño Taguchi tres factores dos niveles y sus resultados de recuperación de fenol.	66
Tabla 4.10.	Valores de DQO de agua residual simulada para el proceso de transporte de fenol. Condiciones experimentales: fase de carga, 25ppm de fenol pH=2; PIM 0.05 M de Cyanex® 923 con 2.00 cm ³ NPPE/g CTA; fase de descarga, 0.25 M de NaOH; tiempo de análisis 7 h.	68
Tabla 4.11.	Resultados obtenidos durante la optimización aplicando un diseño de experimentos Plackett–Burman.	71
Tabla 4.12.	Parámetros obtenidos de la curva de calibración para la cuantificación de OTC mediante HPLC-PIM.	73
Tabla 5.1.	Sistemas en los que se han utilizado las SIR para la eliminación de diversas especies.	84
Tabla 5.2.	Variación de la cantidad de fenol adsorbido en la SIR (1.28 mol Cy/Kg resina) modificando su tiempo de impregnación, poniendo en contacto una solución de 200 ppm de fenol a pH 6.	87
Tabla 5.3.	Análisis semicuantitativo de fósforo mediante EDS de las dos resinas utilizadas como soportes (XAD-2 y XAD-4) impregnadas con diferentes cantidades de Cyanex® 923.	88
Tabla 5.4.	Variación de la cantidad de fenol adsorbido con las diferentes SIR modificando la relación V/m. Condiciones experimentales: SIR, 1.28 mol Cy/Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6	92

	Página	
Tabla 5.5.	Variación de la cantidad de fenol adsorbido en la SIR al modificar el tiempo de contacto entre ésta y la solución de fenol. Condiciones experimentales: SIR, 1.28 mol Cy/Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6	93
Tabla 5.6.	Porcentaje de fenol adsorbido a diferentes valores de pH con una SIR. Condiciones experimentales: SIR, 1.28 mol Cy/Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6	94
Tabla 5.7	Cantidad de fenol adsorbida en la SIR sin llevar a cabo ningún proceso de regeneración. Condiciones experimentales: 0.5 g de SIR, 1.28 mol Cyanex [®] 923 /Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6	95
Tabla 5.8.	Porcentaje de fenol adsorbido realizando un elución de fenol con 0.5 M de NaOH entre cada ciclo. Condiciones experimentales: 0.5 g de SIR, 1.28 mol Cyanex [®] 923 /Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6	95
Tabla 5.9.	Porcentaje de adsorción y miligramos de fenol adsorbido al regenerar la SIR en cada proceso de extracción. Condiciones experimentales SIR, 1.28 mol Cyanex [®] 923 /Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6	96
Tabla 5.10.	Cantidad de fenol adsorbida en la SIR sin llevar a cabo ningún proceso de regeneración. Condiciones experimentales: 1.0 g de SIR, 1.28 mol Cyanex [®] 923 /Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6; flujo 0.5 mL/min	101
Tabla 5.11.	Cantidad de fenol eluida al pasar una solución de NaOH 0.5 M. Condiciones experimentales: 1.0 g de los de SIR, 1.28 mol Cyanex [®] 923 /Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6; flujo 0.5 mL/min	102
Tabla 5.12.	Cantidad de fenol adsorbida después de diversos ciclos de extracción sin llevar a cabo ningún proceso de regeneración. Condiciones experimentales: 1.0 g de SIR, 1.28 mol Cyanex [®] 923 /Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6; flujo 0.5 mL/min	103

Abreviaturas

AC	Acetato de celulosa
AOP	Procesos de oxidación avanzada
AuNPs	Nanopartículas de oro
BM	Azul de metileno
BP	Bomba peristáltica
CTA	Triacetato de celulosa
Cy	Cyanex [®] 923
D	Desechos
t-DAPA	Ácido N-6-(t-dodecilamino)-2-piridincarboxílico
D ₂ EHPA	Ácido Di(2-ethylhexil)fosfórico
D ₂ EHDTPA	Ácido di-(2-ethylhexil)ditiofosfórico
DEPB	Diseño de experimento Plackett-Burman
DNNS	Ácido Di-nonil-naftalensulfónico
DNNSD	Ácido Di-nonil-naftalendisulfónico
DQO	Demanda química de oxígeno
DOP	Di-octil ftalato
E	Extractante
EDS	Espectrometría dispersiva
EHEHPA	Ácido 2-etil-hexil-fosfórico mono (2-etil-hexil) éster
EPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos
EU	Unión Europea
F	Velocidad de flujo
FAO	Organización para la Agricultura y la Alimentación
FC	Fase de carga
FFAT	5-(4-fenoxifenil)-6H-1,3,4-tiadiazin-2-amina
FR	Fase receptora
FTIR	Espectroscopia infrarroja transformada de Fourier

HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
HZ818	Soporte de estireno-divinilbenceno
ILA	Líquido iónico de amonio trialquilmetilamonio-bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato
ILs	Líquidos iónicos
L	Muestra de leche
LLE	Extracción líquido-líquido
LSI	Ionóforo selectivo a Pb (II)
MCA	Membranas composite activadas
ML	Membranas líquidas
MLE	Membranas líquidas por emulsión
MLS	Membranas líquidas soportadas
MLV	Membranas líquidas de volumen
NPPE	2-Nitrofenil-pentil-éter
NPOE	2-Nitrofenil-octil-éter
O ₃	Ozonización
OMS	Organización Mundial de la Salud
OTC	Oxitetraciclina
P	Plastificante
PC88A	Ácido 2-etilhexilfosfórico mono-2-etilhexil éster
Ph	Fenol en solución acuosa
$\overline{\text{Ph}} \cdot \text{Cy}$	Fenol solvatado por el Cyanex [®] 923 en la fase orgánica
PIM	Membranas poliméricas de inclusión
PS	Poliestireno
PVC	Cloruro de polivinilo
PVDF	Fluoruro de polivinileno
QNZ	1,4-dihidroxi-antraquinona; SiO ₂ -P, divinilbenceno con SiO ₂
S	Soluto
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SIR	Resinas Impregnadas con Solventes
TAN	1-(2-tiazolilazo)-2-naftol
TBEP	Tris(2-butoxietil)fosfato
TBP	Tri-n-butilfosfato
TEHP	Tris-(2-etilhexil)fosfato
THADHSS	tetra-hexilamonio-di-hexilsulfosuccinato
TOA	Tri-n-octilamina
TOMAS	Trioctilmetilamoniosalicilato
TOPO	Oxido de tri-n-octilfosfina
UE	Unión Europea
V	Volumen de muestra
VI	Válvula de inyección

1***INTRODUCCIÓN Y******ANTECEDENTES GENERALES***

En las investigaciones realizadas actualmente en el sector tecnológico se ha mostrado un especial interés en el diseño de materiales para la eliminación de sustancias que puedan causar efectos adversos sobre la salud. Sin embargo y a pesar de la importancia que reviste, las técnicas que se encuentran establecidas actualmente para este propósito presentan elevados costos de operación y la generación de una gran cantidad de residuos. Como una alternativa a estos problemas se han desarrollado polímeros impregnados con resultados muy prometedores ya que no requieren de la utilización de grandes cantidades de solventes al mismo tiempo que pueden ser selectivos.

Por lo expuesto con anterioridad en este proyecto se desarrollaron tres diferentes tipos de polímeros impregnados para la eliminación\transporte de fenol: membranas composite activadas (MCA), membranas poliméricas de inclusión (PIM) y resinas impregnadas con solventes (SIR). La metodología para su preparación así como los resultados más relevantes derivados de esta investigación se detallan en este escrito de la forma siguiente:

En el primer capítulo se abordan los aspectos generales del trabajo tales como concepto de material polimérico, usos y aplicaciones en la construcción, industria farmacéutica y procesos de separación

por citar sólo algunos. Al mismo tiempo, se mencionan las características principales de los polímeros impregnados y el fenol, los cuales son fundamentales en el desarrollo de este trabajo.

En el capítulo 2 se detalla la preparación de las MCA a partir de polisulfona (capa porosa), piperazina (capa densa) y Cyanex[®] 923 (extractante) para su posterior caracterización y utilización en el transporte de fenol mediante la modificación de diferentes parámetros como la composición de la fase de carga y descarga.

La investigación realizada para encontrar la composición óptima de las PIM se describe en el capítulo 3. Asimismo, se establece la influencia de la composición de la membrana (soporte, plastificante y agente extractante) y algunos parámetros químicos (pH y concentración del analito) en el proceso de transporte de fenol y su posterior extrapolación a sistemas más complejos.

Posteriormente, en el capítulo 4 se detalla la preparación de SIR mediante la impregnación de dos soportes poliméricos (XAD-2 y XAD-4) bajo diferentes condiciones como tiempo de impregnación, concentración extractante, relación masa/volumen, concentración de analito, pH de la solución de fenol, etc.

Finalmente en el capítulo 5 se muestran las conclusiones generales a las cuales se llegaron después del desarrollo de este trabajo.

1.1 Tecnología de polímeros

Puesto que una gran parte del progreso de la ciencia actual se basa en el desarrollo de la tecnología de polímeros, algunos han dado en llamar a nuestro tiempo la era de los polímeros aunque siempre se ha hecho uso de estos materiales.

Los hombres primitivos emplearon técnicas rudimentarias de tecnología de polímeros en el proceso de curtimiento de las proteínas, un polímero natural presente en las pieles animales, para hacer cuero y para modelar caparazones de tortuga mediante calor. En la antigua Grecia se clasificaba todo material como animal, vegetal o mineral y al igual que los alquimistas, dieron mucha importancia a los minerales, mientras que los artesanos medievales se la daban a los materiales vegetales y animales; todos son en su mayoría polímeros.

Los primeros polímeros sintéticos se desarrollaron mediante transformaciones de polímeros naturales. En 1870, John Wesley Hyatt ganó un concurso en que se buscaba un material que sustituyese al marfil de las bolas de billar; el material obtenido por este inventor norteamericano fue el celuloide, un polímero basado en la celulosa y que se encuentra en las paredes celulares de las plantas, y cuyo descubrimiento marcó el inicio de la industria de los polímeros. El primer polímero totalmente artificial se obtuvo en 1909, cuando el químico belga Leo Hendrik Baekeland utilizando cantidades controladas de fenol y formaldehído produjo resinas termoplásticas que podían ser transformadas en un plástico termoestable, la baquelita, un material duro, inmune a las sustancias químicas fuertes, aislante eléctrico y resistente al calor, de gran utilidad en la fabricación de innumerables productos para el hogar y piezas eléctricas [1].

Otros polímeros importantes se sintetizaron en años siguientes, como el poliestireno (PS) en 1911 o el cloruro de polivinilo (PVC) en 1912, que revolucionaron las industrias de aislamientos, embalajes, productos del hogar, revestimientos y textiles. El químico norteamericano Wallace Hume Carothers, trabajando en la empresa DuPont desde 1928, desarrolló un gran número de nuevos polímeros que revolucionaron la industria textil, como el poliéster, el neopreno, la poliamida o el nylon. La necesidad de nuevos materiales en la Segunda Guerra Mundial contribuyó al avance de los polímeros, obteniéndose por ejemplo caucho sintético, fundamental para elevar la producción de neumáticos. En la segunda mitad del siglo XX, el gran impulso a las investigaciones propiciaba la creación de todo tipo de nuevos materiales poliméricos con propiedades superabsorbentes o conductores de la electricidad [1].

1.1.1. Definición de material polimérico

Una descripción muy elemental de un material polimérico es la de un material compuesto principalmente por cadenas en las que el carbono es el elemento principal y el resto de átomos son mayoritariamente no metales (hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, silicio, etc.). En estas cadenas se localizan unidades que se repiten tanto en estas unidades como entre ellas, la unión principal proviene de un enlace covalente entre átomos de carbono. La repetición de unidades conduce a moléculas finales (polímeros) que pueden llegar a ser considerablemente grandes [2].

En general un material polimérico no presenta estructura cristalina ya que las cadenas poliméricas se distribuyen desordenadamente en el espacio, dando lugar a sólidos amorfos. Ahora bien, algunos polímeros presentan agrupaciones de cadenas que se repiten en el espacio, proporcionando una combinación de regiones cristalinas y amorfas.

1.1.2. Clasificación de material polimérico

La clasificación más común de los materiales poliméricos suele agruparlos en tres grandes familias [2]:

Polímeros termoplásticos; que son aquellos que pueden calentarse y enfriarse varias veces sin que por ello se altere su estructura ni sus propiedades. Los plásticos utilizados en alimentación (poliestirenos y poliolefinas) y los PVC (cloruros de polivinilo) pertenecerían a este grupo además del nylon.

Polímeros termoestables o termofijos; que son el producto de la transformación química de un producto base (curado) durante la cual se produce la reticulación de cadenas poliméricas, que confieren una gran rigidez al conjunto. La forma final de los polímeros termoestables se adopta cuando se enfrían, como lo es el caso de las resinas.

Polímeros elastómeros; que se caracterizan por presentar una capacidad de deformación elástica extraordinaria. Los derivados del caucho, las siliconas y el neopreno se hallarían dentro de este grupo.

1.1.3. Usos y aplicaciones de los materiales poliméricos

La producción de los materiales poliméricos crece con mucha fuerza ya que pueden adaptarse a diversos procesos de producción permitiendo la elaboración de cualquier tipo de objetos a un bajo costo y en cualquier área de estudio. A continuación se describirá el uso de estos materiales en diversos campos.

1.1.3.1. En construcción

Desde hace algunos años aparecieron en los mercados internacionales materiales de construcción a base de polímeros caracterizados por un bajo volumen, lo que les confiere excelentes propiedades como aislantes térmicos y como insonorizantes.

Aunque su naturaleza es muy variada, presentan algunas propiedades comunes que dependen principalmente de sus dimensiones, estructura y, muy especialmente, de la temperatura máxima de servicio que puede soportar (TMS). Dentro de estos podemos encontrar [3]:

Espumas de urea-formaldehído (aminoplásticos); estos polímeros se suelen espumar y cargar con fibras de madera, vidrio, bolitas de vidrio expandidas o ácidos ligeros de arcilla. Aunque este tipo de polímeros es resistente a la inflamación, el deficiente comportamiento mecánico limita sus aplicaciones como material de construcción al relleno in situ de la cavidad de las paredes huecas para mejorar el aislamiento térmico y para rellenos insonorizantes.

Poliestireno; es un material blanco, ligeramente coloreado, formado por un proceso conjunto de extrusión y espumado y que puede adoptar diversas formas comerciales de presentación entre ellas perlas de poliestireno expandido. Dentro de sus aplicaciones se encuentra la fabricación de paneles de tres capas y placas porosas, así como azulejos coloreados para revestimiento de instalaciones sanitarias.

Espumas de fenol-formaldehído; de la reacción de los fenoles con determinados aldehídos en su estadio final de polimerización resultan unas resinas que se clasifican como termoestables. Por su espumación y posterior curado, las resinas fenólicas proporcionan un material poco denso y rígido de color rosado o rojizo. Se presentan en forma de bloques o láminas. Debido a que es capaz de soportar altas temperaturas es utilizado como material de aislamiento térmico.

Espumas de polivinilo expandido; la polimerización del cloruro de vinilo produce el cloruro de polivinilo (PVC), que se obtiene en forma de polvo fino. A 160-170⁰C se vuelve plástico y al solidificar se convierte en un producto muy duro y resistente. El PVC se utiliza para el revestimiento de techos y paredes así como también para la protección de tuberías que no deben someterse a altas temperaturas.

1.1.3.2. En medicina [4]

La utilización de los polímeros en la Medicina se inició casi tan pronto como se comenzó la síntesis de estos materiales. A principios de los años 40 se utilizaron las suturas de nylon; a mediados de la misma década, comenzaron a aplicarse diversos polímeros tales como el nylon, poliésteres de dacrón y PVC. En años posteriores fueron utilizados como prótesis permanentes en implantes de caderas, lentes intraoculares, válvulas y arterias cardiacas artificiales, reconstrucción dental y como reemplazo temporal del tejido conectivo o para ayudar a la reparación del tejido en suturas, placas para fracturas óseas y dispositivos para reparación de ligamentos y tendones.

Las características de los materiales utilizados en la elaboración de cada uno de estos dispositivos dependen de su aplicación. Así, en el caso de las prótesis permanentes deben ser resistentes, estables y biocompatibles, es decir, deben presentar una respuesta apropiada en el paciente sin dar lugar a una respuesta al “cuerpo extraño”. En el caso de dispositivos de reemplazo temporal o de ayuda en la reparación de tejidos, se elige el uso de materiales que sean biocompatibles o biodegradables, de forma que, una vez que el tejido se haya recuperado, el material sea absorbido o degradado en los fluidos corporales, evitando así la utilización de cirugías posteriores para retirarlo. Los más utilizados son el ácido poliglicólico, el ácido poliláctico y los copolímeros de ambos, la poliglactina, las polidioxanonas y los poligliconatos.

Actualmente gracias al desarrollo de los polímeros inteligentes se han desarrollado músculos artificiales sensibles a la temperatura, la luz, el pH, el campo eléctrico y el campo magnético, lo que permite tener cambios de estado (hinchamiento/contracción) capaces de realizar un movimiento.

1.1.3.3. En farmacia [4]

Los polímeros en farmacia se han utilizado como envases de medicamentos, recubrimiento de comprimidos, aglutinantes en granulación, modificadores de la velocidad de disolución de cubiertas peliculares, cubiertas entéricas de comprimidos, agentes viscosantes de suspensiones y soluciones oftálmicas, coloides protectores para estabilizar emulsiones y suspensiones, formadores de geles hidrosolubles y bases para ungüentos, y como excipientes para modificar la liberación de fármacos (matrices inertes o erosionables o como membranas de barrera).

Los fundamentos de este último uso se establecieron con los avances en química analítica en los años 40 y 50, que permitieron determinar el comportamiento farmacocinético de las diferentes formas de dosificación disponibles hasta el momento. Llegó a considerarse que el régimen ideal de un medicamento es aquél que permite alcanzar el nivel del fármaco en el sitio de acción de forma inmediata y mantenerlo durante el periodo de duración del tratamiento.

En 1952 se introdujo la primera cápsula de liberación prolongada. A partir de entonces aparecen en la literatura diferentes investigaciones orientadas al desarrollo de comprimidos que permitan prolongar la velocidad de liberación del principio activo. Una de las estrategias utilizadas consistió en mezclar los fármacos con materiales poliméricos. Aparecen también, y casi de forma simultánea, estudios sobre los mecanismos de liberación de fármacos a partir de estas nuevas formas de dosificación.

Desde un punto de vista tecnológico, la modificación de la liberación de fármacos puede tener dos finalidades: controlar la distribución del fármaco y/o prolongar el tiempo de su liberación. El objetivo del control de la distribución es liberar el fármaco en un lugar concreto del organismo. Se utiliza en situaciones en las cuales una distribución sistemática provoca grandes efectos adversos o cuando la distribución natural de este fármaco no permite que éste alcance su lugar de acción. El método más simple para alcanzar este tipo de control es implantar el sistema de liberación directamente en el sitio de acción.

Por otra parte, el objetivo de la prolongación del tiempo de liberación es disminuir la velocidad de liberación del fármaco. Generalmente se utiliza con principios activos que son rápidamente metabolizados y eliminados del organismo después de la administración. Al igual que los materiales utilizados en las aplicaciones médicas, la elección de los polímeros dependerá de las vías de administración de la forma farmacéutica. La utilización de polímeros no biodegradables se acepta en aplicaciones en las cuales el sistema de liberación puede recuperarse después de la liberación del fármaco o para aplicaciones en las cuales el polímero pasa a través del tracto gastrointestinal (vía oral); de lo contrario, se recomienda utilizar polímeros biodegradables.

Entre los polímeros de síntesis que actualmente están siendo utilizados o estudiados para liberaciones prolongadas, destacan los diseñados para degradarse o reabsorberse dentro del organismo: polímeros del ácido poliláctico, del ácido poliglicólico y los copolímeros de ambos, la policaprolactona, las poli(p-dioxanonas), los polianhídridos y poliortoésteres.

1.1.3.4. Uso de polímeros en procesos de separación

Es difícil encontrar sustancias completamente puras en la naturaleza, por lo que la utilización de los procesos de separación de mezclas es necesaria para obtener compuestos o elementos de utilidad científica e industrial. Su importancia es cada vez más notoria ya que ha contribuido al aislamiento de los iones de diversos elementos, la separación y determinación de compuestos por cromatografía de gases y cromatografía de líquidos [5].

Existen diversos métodos para separar componentes de una mezcla, por lo que su elección depende principalmente del tipo de sustancia y la cantidad de ésta presente en la mezcla. La mayoría de las técnicas de separación de mezclas se basan en las propiedades físicas de sus componentes sin alterar su composición. Algunas de estas técnicas utilizan materiales poliméricos, los cuales han adquirido una gran importancia en actividades tan esenciales como el tratamiento de aguas debido a su alto rendimiento y facilidad en su aplicación [6]. Dentro de estas técnicas se tiene la coagulación/floculación, filtración por membranas e intercambio iónico, las cuales se describen a continuación.

Coagulación/floculación.

Una de las principales aplicaciones de los materiales poliméricos en los procesos de separación son la coagulación/floculación, el cual es un proceso químico unitario que persigue alterar el estado de los sólidos filtrables y en suspensión para facilitar su separación [7].

La coagulación es una operación consistente en neutralizar las cargas eléctricas de una suspensión coloidal de tal manera que dejan de actuar las fuerzas de repulsión y las partículas coloidales comienzan a agregarse. Los productos químicos que suelen utilizarse para favorecer la coagulación de las partículas coloidales son sales de hierro y aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3). Por otra

parte, la floculación es una operación basada en la agregación de las partículas coloidales previamente desestabilizadas en la etapa de coagulación, formando partículas de mayor tamaño (flóculos) que permitan su sedimentación. La formación de estos flóculos se favorece con la adición de polielectrolitos que se caracterizan por ser moléculas orgánicas poliméricas que son ionizables; estos eran inicialmente de origen natural como el almidón, celulosa y gomas de polisacáridos, hoy en día se utilizan los de tipo sintético como las poliaminas.

Existen muchos casos en los que han sido empleados polielectrólitos como coagulantes primarios ya que reemplazan efectivamente el uso de metales coagulantes con ventajas como la prevención de la transferencia de especies de metálicas solubles al agua a tratar, la baja producción de lodos y la nula necesidad de ajustar el pH de las muestras [8-14]. Sin embargo este tipo de material es poco resistente a agentes oxidantes y por lo tanto su tiempo de vida es corto.

Filtración por membranas.

Otra aplicación de los materiales poliméricos en el tratamiento de agua es la utilización de membranas en procesos como la ósmosis inversa, la ultrafiltración y la microfiltración los cuales cobran una gran importancia en la clarificación y concentración de soluciones (Figura 1.1.) [15].

La microfiltración, la ultrafiltración y la ósmosis inversa son básicamente procesos idénticos los cuales difieren únicamente en el tamaño de las partículas que separan. En estos tres procesos, una mezcla de componentes químicos llega a la superficie de la membrana bajo la acción de un gradiente de presión donde algunas especies atraviesan la membrana, mientras que otras son retenidas.

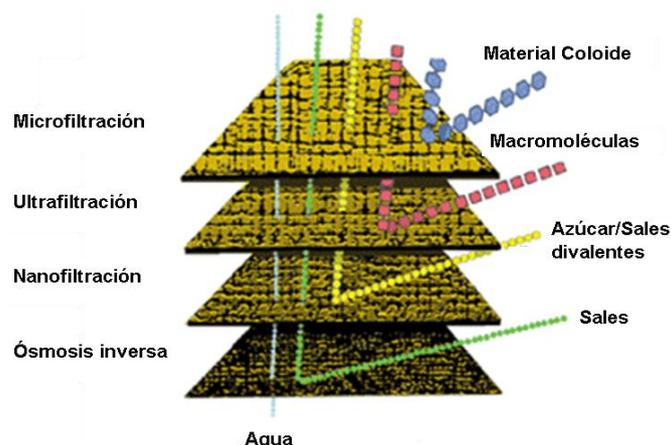


Figura 1.1. Procesos de purificación de agua mediante la utilización de membranas.

De manera detallada se puede decir que el término microfiltración se aplica cuando las partículas con diámetro en el rango de $0.1\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$ son separadas del disolvente y otros componentes de bajo peso molecular. El mecanismo de separación es simplemente de tamiz ya que como se mencionó, las partículas son separadas atendiendo únicamente a sus dimensiones. Las membranas empleadas en este proceso son de estructura simétrica microporosa con tamaño de poro entre $0.1\mu\text{m}$ y $10\mu\text{m}$ con una diferencia de presión que varía entre 0.1 y 2 atm.

La ultrafiltración se da cuando los componentes a separar son partículas no mayores a $0.3\mu\text{m}$ de diámetro, mientras que la diferencia de presión oscila entre 1 y 5 atm (en estos casos la presión osmótica de la disolución suministrada es despreciablemente pequeña). Cuando las moléculas a separar son muy pequeñas (por ejemplo partículas con peso molecular entre 2000 y 3000 uma) la presión osmótica se hace importante y no puede despreciarse en comparación con la diferencia de presión aplicada. Este proceso de separación se llama ósmosis inversa, y los tamaños de partículas separados pueden ser del mismo orden de magnitud. Se debe considerar que la presión osmótica de la disolución a procesar puede ser demasiado alta y tiene que ser superada por la diferencia de presión aplicada. Estas diferencias de presión varían en el rango de 20 a 100 atm.

La ósmosis inversa es un proceso mediante el cual la presión aplicada se emplea para invertir el flujo osmótico normal del disolvente a través de la membrana semipermeable. La dirección normal del flujo a través de la membrana es, bajo un gradiente de concentración desde la solución diluida a la

concentrada. Si una presión se aplica desde la dilución concentrada y es igual a la presión osmótica el flujo de agua cesa y se alcanza el equilibrio osmótico. A presiones mayores el agua fluye desde la disolución concentrada a la diluida. Si la membrana es lo suficientemente permeable, este proceso se puede emplear para desalar la disolución concentrada.

La utilización de membranas presenta diversas ventajas como que pueden ser utilizadas a condiciones térmicas ambientales, al mismo tiempo que el costo de operación, mantenimiento y mano de obra es menor que en los procesos térmicos convencionales. Sin embargo tiene como principal desventaja el contaminación y obturación de la membrana lo que ocasiona un incremento en el tiempo y costo de limpieza [16].

Intercambio iónico: El intercambio iónico es una reacción reversible en la que los iones metálicos presentes en una disolución se intercambian por ciertos iones del intercambiador. Dicho intercambiador pueden ser resinas orgánicas de poliestireno o poliacrilamida con grupos formadores de sal en posiciones repetidas en la cadena polimérica de tal manera que puede ser utilizada para la eliminación de cationes o aniones (Figura 1.2.) [17].

Las resinas de intercambio catiónico se producen realizando una polimerización en suspensión de estireno con algunas unidades de divinilbenceno. El producto en forma esférica se sulfona hasta tener aproximadamente un grupo de $-SO_3H$ por cada anillo de benceno presente en la resina. Las resinas de intercambio aniónicas se hacen por copolimerización de estireno con divinilbenceno y viniletilbenceno, el polímero resultante se trata con éter clorometílico con la finalidad de introducir grupos clorometilo en los anillos bencénicos encargados de llevar a cabo el intercambio [18].

Las principales aplicaciones de este tipo de resinas son la eliminación de iones presentes en residuos acuosos con el fin de reutilizar el agua. El principal inconveniente de esta técnica es el hecho de que

las resinas utilizadas no son selectivas, al mismo tiempo que el material recuperado es una mezcla de cationes que mas tarde deben de ser separados para su reutilización [17].

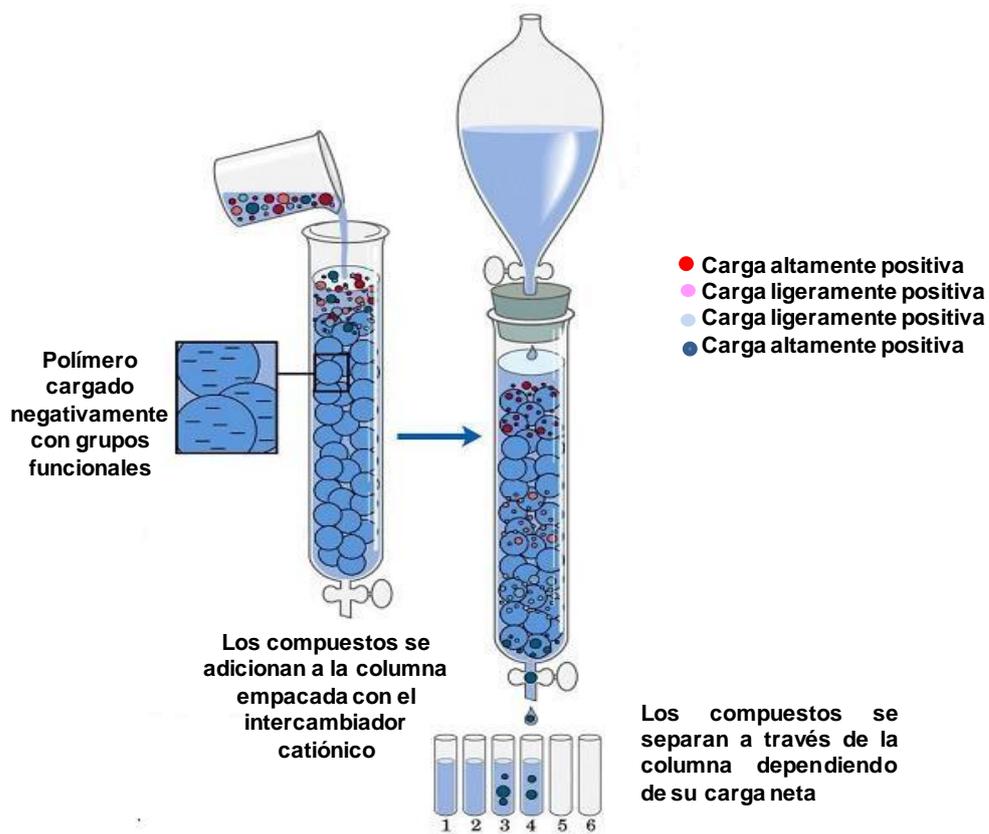


Figura 1.2. Esquema del proceso de intercambio iónico.

Para evitar las diferentes desventajas mencionadas anteriormente, se han desarrollado los polímeros impregnados, los cuales son descritos a continuación.

1.2. Polímeros impregnados [19]

Las variaciones de las propiedades físicas de los polímeros impregnados no se comparan con los materiales utilizados comúnmente para la separación, ya que son utilizados para el aprovechamiento de las características propias del polímero y las de un agente extractante utilizado en extracciones líquido-líquido mejorando así la separación.

Una de las principales limitaciones de este tipo de material es debido a la matriz polimérica, ya que debe de ser lo suficientemente rígida para permitir la formación de los sitios activos, pero a su vez, necesita de un grado de flexibilidad para permitir el paso de las especies a los diferentes sitios activos generados. Debido a lo anterior se prefieren aquellos materiales que se enlazan mediante fuerzas de van der Waals, las cuales al ser interacciones débiles, permiten más fácilmente la entrada del agente extractante que se va a encargar de modificar las características del polímero en el lugar en que hace su deposición. Al mismo tiempo se busca que posean una gran porosidad y área superficial, es decir, se prefieren aquellos conformados por macro o meso poros los cuales facilitan la transferencia de masa sobre la fase polimérica y por lo tanto la impregnación.

Es importante recordar que las propiedades de los polímeros impregnados no dependen únicamente del soporte si no también del tipo de extractante a utilizar y la forma en la que se realiza la impregnación. Para llevar a cabo la impregnación se carga un soporte sólido insoluble en agua con un agente extractante con la ayuda de un disolvente orgánico. La impregnación es seguida por la eliminación completa o parcial del disolvente con el fin de fijar el extractante dentro de la fase sólida. La elección entre la eliminación completa y parcial se define por el sistema a trabajar, ya que la presencia de los residuos de disolventes mejora las características de separación, pero aumenta la pérdida del extractante en operaciones cíclicas.

Existen diferentes formas de realizar la incorporación del agente extractante en el polímero, siendo algunas de ellas:

Impregnación con fluidos supercríticos: esta manera de impregnación es factible cuando el acarreador a utilizar es soluble en un fluido supercrítico. El procedimiento consiste en poner en contacto el polímero con el fluido supercrítico. Una de las principales características de este método es que se obtiene un producto de alta pureza (libre de disolvente residual) lo cual es muy importante cuando se considera la producción de alimentos y fármacos donde reduce los gastos incurridos en la extracción de disolvente residual [20].

Inmersión: Para llevar a cabo el proceso de inmersión se puede saturar el material absorbente al ponerlo en contacto con la solución orgánica que contiene el agente extractante por un determinado periodo de tiempo [19].

Atrapamiento mecánico: Consiste en incorporar aleatoriamente pequeñas cantidades de otras fases (por ejemplo, líquidos, partículas, etc) en un precipitado durante su formación [21].

Un ejemplo de esto se puede observar cuando se lleva a cabo la polimerización interfacial para la formación de membranas, la cual permite la deposición de una capa polimérica delgada que contiene el agente extractante sobre un soporte poroso. En este caso la polimerización tiene lugar a través de una reacción de dos monómeros muy reactivos en la interfase de dos disolventes inmiscibles. La capa que ejerce de soporte se impregna, habitualmente por inmersión de una solución acuosa que contiene uno de los monómeros (frecuentemente del tipo amina). A continuación el soporte se pone en contacto con una solución con otro monómero en un disolvente inmiscible en agua (solución orgánica) la cual contiene el agente extractante. El resultado de la reacción entre los dos monómeros es la formación de una capa polimérica densa la cual permite el encapsulamiento del acarreador.

La ventaja principal de la reacción mencionada anteriormente es que está autocontrolada debido al acceso limitado de los reactivos que se encuentran en la interfase. Otro ejemplo es la precipitación por evaporación del disolvente, donde el agente extractante y el polímero diluido se distribuyen sobre

un soporte para posteriormente dejar evaporar el disolvente. Esta técnica de preparación puede modificarse si se desea aplicando una temperatura mayor a la ambiente para acelerar la evaporación en caso de disolventes poco volátiles [22].

Para el desarrollo de este trabajo que consiste en la eliminación de fenol mediante polímeros impregnados se utilizó la impregnación por inmersión para el caso de las resinas impregnadas por solventes y el atrapamiento mecánico para los dos tipos de membranas.

1.3. Fenol

El fenol es el compuesto más simple de la familia de los fenoles, es un sólido blanco cristalino con un punto de fusión de 41°C y un punto de ebullición de 182°C con un valor de $pK_a=9.9$. El fenol fue aislado del alquitrán de hulla en 1834 por Runge, quien le dio el nombre de “ácido carbólico”, mientras que en forma cristalina fue obtenido por Laurent en 1841 quien determinó su composición y le dio el nombre de “ácido fenólico” [23].

El fenol es muy soluble en alcohol etílico, en éter y en varios disolventes polares, así como en hidrocarburos tales como benceno. En agua tiene una elevada solubilidad debido a la capacidad que tiene para asociarse mediante puentes de hidrógeno, comportándose como un ácido débil [24].

La reactividad química del fenol es atribuida a su grupo fenilo, que reacciona con bases y en ocasiones con algunos ácidos. Con bases el fenol forma sales como los fenolatos, es sensible a agentes oxidantes generando productos como la hidroquinona, además de sufrir reacciones de sustitución electrofílica como halogenación y sulfonación. Estas propiedades hacen que el fenol en el ambiente reaccione con otros compuestos y de esta manera su estructura sea fácilmente alterada, convirtiéndole en un compuesto más complejo, de difícil degradación y altamente contaminante [8].

1.3.1. Aplicaciones industriales [25]

Como una sustancia pura, el fenol se utiliza como base en la preparación de jabones bactericidas, desinfectante, antiséptico, anestésico, disolvente en procesos de refinería e intermediario en la industria petroquímica. Su uso mayor uso es la producción de resinas fenólicas como las resinas de fenol-formaldehído (baquelita); también es utilizado para la producción de resinas epoxi ya que al reaccionar con acetona puede ser convertido en bisfenol A, un monómero propio de este tipo de resinas.

Por otro lado, el fenol puede ser convertido en xilenoles, alquilfenoles, clorofenoles, anilina, y otros productos intermedios secundarios en la producción de tensoactivos, fertilizantes, explosivos, pinturas, removedores de pintura, textiles, caucho, plastificantes, antioxidantes, y agentes de curado, al mismo tiempo que es parte fundamental en la producción de polisulfona, poliéster, nylon 6 y nylon-6,6 siendo un elemento para la síntesis de productos farmacéuticos, tales como, por ejemplo, aspirina.

1.3.2. Toxicidad del fenol

El fenol llega al medio ambiente como un intermediario de la degradación de compuestos aromáticos naturales y como desecho de diversos procesos de producción. Debido a su toxicidad y reactividad el fenol puede afectar ecosistemas acuáticos ya que es soluble en agua y puede realizar reacciones de condensación y polimerización con un amplio número de compuestos haciendo que organismos superiores como los peces e invertebrados sean más sensibles a la exposición del fenol con efectos letales por lo que el tratamiento de dichos efluentes requiere de una especial atención [9].

Por otro lado, puede ser absorbido rápidamente a través de la piel ocasionando quemaduras, mientras que una exposición excesiva ocasiona convulsiones, cianosis, afecciones en hígado, riñones y

pulmones incluso hasta la muerte. Debido a esta toxicidad, el fenol y sus derivados se encuentran regulados por diversas instituciones (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), Unión Europea (UE) y la Comisión Nacional de Normalización) por lo que se han desarrollado hasta la fecha una gran variedad de métodos para la remoción de fenol. Algunos de estos se describen a continuación [25].

1.3.3. Métodos de eliminación de fenol

Los procesos de tratamiento de aguas fenólicas se pueden clasificar en dos categorías básicas [10]:

1.3.3.1. Procesos destructivos:

Dentro de estos podemos encontrar a los siguientes.

Procesos de oxidación avanzada (AOP): Se definen como aquellos procesos de oxidación en fase acuosa que permiten la destrucción de un compuesto contaminante como lo es el fenol. Dentro de estos procesos se pueden enunciar [26].

- **Ozonización (O_3):** Un proceso de ozonización se puede llevar a cabo de manera directa cuando el ozono reacciona con los compuestos presentes en la solución acuosa de tal manera que se forman radicales hidroxilo debido a la descomposición del ozono. En este sentido se ha investigado las reacciones directas e indirectas que involucran al ozono con la finalidad de explicar como se lleva a cabo la degradación del fenol. Bajo este procedimiento ha sido posible eliminar aproximadamente un 84% del fenol presente al inicio de la prueba (100 ppm) [27].
- **Tratamiento con O_3/H_2O_2 :** En este sistema de radicales oxidrilo son generados por la reacción entre el ozono y el peróxido de hidrógeno. La eficiencia en este proceso se puede mejorar al adicionar la radiación UV. Liu et. al. pudo degradar hasta el 88% del fenol presente en la alimentación cuando utilizó O_3/H_2O_2 en presencia de radiación ultrasónica en medio básico, observando que al incrementar la cantidad de O_3 suministrado se aumenta la cantidad de analito degradado [28].

- Irradiación con UV: Este método se basa en irradiar energía UV a los compuestos químicos para que al momento en que sea absorbida por las moléculas pasen a un estado de excitación y tengan tiempo suficiente para que se lleve a cabo la reacción. La degradación se puede auxiliar de compuestos como el TiO_2 en intervalo de concentración de 1-100 mM, ya que bajo estas condiciones es posible degradar el 90% del fenol presente en la solución [29].
- Tratamiento con UV/ O_3 : La energía UV suministrada interacciona directamente con el O_3 de tal manera que se forman radicales oxidrilo; este método ha dado buenos resultados, ya que se ha podido degradar el 98% del fenol presente en la solución [30]
- Tratamiento con $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$: Este método permite la mineralización rápida y completa de los contaminantes por lo cual se considera como un tratamiento eficaz de efluentes altamente contaminados [26].
- Empleo del reactivo de Fenton: En este sistema se generan radicales hidroxilo al llevarse a cabo la reacción entre las sales de hierro (II) y el peróxido de hidrógeno a pH ácido. Un ejemplo de esto es lo reportado por Santos *et. al.* donde se lleva a cabo la oxidación de fenol mediante peróxido de hidrógeno y una concentración de Fe^{2+} de 10 ppm con el cual se puede oxidar aproximadamente el 95% del fenol presente en la solución [31].
- Fotocatálisis: Contempla la interacción entre un semiconductor y la radiación UV produciendo una carga que reacciona con los compuestos orgánicos presentes en el agua, siendo destruidos cuando se llevan a cabo las reacciones redox. El semiconductor más utilizado para llevar a cabo este proceso es la anatasa (TiO_2). Actualmente se ha combinado la fotocatálisis con un proceso de sonólisis en un sistema continuo para degradar una solución acuosa de fenol. Para llevar a cabo esta técnica se emplea el $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ inmovilizado en carbón activado como fotocatalizador, observándose que las tasas de degradación de fenol son superiores al 95%, con la posibilidad de reutilizar el fotocatalizador (aunque esto disminuye el porcentaje de degradación) [32].

Lodos activados: Es uno de los métodos más populares para el tratamiento de aguas residuales. Para llevar a cabo este tratamiento se utilizan microorganismos que se encuentran en suspensión durante 4 u 8 h dentro de un tanque de aireación para que conviertan el material orgánico del agua residual en biomasa microbiana y CO₂. El nitrógeno orgánico se convierte a amonio o nitrato, mientras que el fósforo orgánico se convierte en ortofosfatos. La materia de células microbianas que se forman en el proceso de degradación de los efluentes residuales se mantiene normalmente en el tanque de aireación hasta que formen sólidos sedimentables [33].

En el tratamiento de fenol se ha utilizado la fotobacteria *V. Fischeri* y el protozoo cilado *T. thermophila* con el cual disminuyen la toxicidad del efluente en un 90% [34].

1.3.3.2. Procesos no destructivos

A este respecto pueden considerarse los siguientes procedimientos y materiales:

Extracción líquido-líquido (LLE): En una LLE se utilizan dos fases líquidas inmiscibles en donde el equilibrio se rompe en el momento en que se lleva a cabo el intercambio del analito. La extracción de fenol se ha llevado a cabo utilizando: TBP [34], THADHSS (tetra-hexilamonio-di-hexilsulfosuccinato), TOMAS (trioctilmetilamoniosalicilato) [35], Cyanex[®] 923 [36] y Aliquat[®] [37] con porcentajes de eliminación superiores al 95%.

Absorción: Este proceso consiste en utilizar materiales porosos los cuales permitan la absorción del fenol dentro de éste. El absorbente más utilizado hasta el momento es el carbón activado debido a lo sencillo de su utilización y a su gran afinidad a compuestos de bajo peso molecular; sin embargo el carbón activado es costoso y no presenta sensibilidad a los diferentes tipos de compuestos tóxicos presentes en las soluciones acuosas [38-40], motivo por el cual se han evaluado resinas XAD4, XAD7, XAD16, IRA96 y la Isolute ENV+ las cuales permiten eliminar el 76% del fenol presente en la solución [41].

Membranas: Las membranas tienen como principal ventaja una baja producción de desechos tóxicos y un gran ahorro de energía, sin embargo, el problema que se presenta en la utilización de membranas es su reducido tiempo de vida útil debido a su “ensuciamiento” y una baja selectividad. Por todo lo anterior se han empleado diversas configuraciones de membranas como: las líquidas de volumen [42-44], las membranas líquidas por emulsión [45-48] y membranas líquidas soportadas (MLS) [49-53]. Sin embargo, este tipo de membranas presentan también una baja estabilidad [54-55], por lo que su aplicación a nivel industrial es limitada.

Por todo lo anterior, en este trabajo se analizan diversas alternativas con el fin de obtener un proceso de eliminación de fenol eficiente y a bajo costo, basado en la utilización de materiales poliméricos (SIR, PIM y MCA) con los siguientes aspectos originales: el uso de las membranas composite activadas y de inclusión en la eliminación de especies orgánicas y, la obtención de un sistema de eliminación de fenol factible de implementar en desechos que contengan compuestos fenólicos.

Es importante mencionar que los materiales poliméricos utilizados en este trabajo se impregnaron con un agente extractante líquido que les proporciona la selectividad al analito de interés, de manera tal, que son más estables que las configuraciones utilizadas hasta el momento.

1.4. Referencias

1. R. Seymour, C. E. Carraher, *Introducción a la química de los polímeros*, Editorial Reverte Barcelona, 2002.
2. M. N. S. Ballesteros, *Tecnología de proceso y transformación de materiales*, Ediciones UPC, Barcelona, 2005.
3. A. Hugon, M. Serre, *Enciclopedia de la construcción: Técnicas de construcción*, Editores técnicos asociados S. A., España, 1982.
4. J. R. Fried, *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall, New Jersey, 1995.

5. M. Valcárcel, A. Gómez, *Técnicas Analíticas de separación*, Editorial Reverté, S. A., Barcelona, 1988.
6. A. B. Picado, M. Álvarez, *Química I: Introducción al estudio de la materia*, Editorial Universidad Estatal a distancia, Costa Rica, 2008.
7. J. Bratby, *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*, IWA Publishing, London U.K, 2006.
8. R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Química Orgánica*; Addison Wesley Longman, México, 1998.
9. T. Tisler, J. Zargorc-Končan; *Bull Environ Contam Toxicol*, 54, 1995, 717-723.
10. A. Dabrowski, P. Podkoscielny, M. hubicki and M. Barczak, *Chemosphere*, 58, 2005, 1049-1070.
11. G. Dursun, H. Ceçek and A.Y. Dursun, *J Hazard Mater*, 125, 2005, 175-182.
12. O. Hamdaoui and E. Naffrechoux, *J Hazard Mater*, 145, 2007, 381-394.
13. M. Zilli, A. Converti, in: M.C. Flickinger, S.W. Drew (Eds.), *The Encyclopedia of Bioprocess Technology: Fermentation, Biocatalysis, and Bioseparation*, Wiley, New York, 1999.
14. M. Zilli, B. Fabiano, A. Ferraiolo, A. Converti, *Biotechnol Bioeng*, 49, 1996, 391-398.
15. J. A. Ibáñez, *Procesos de transporte y separación de membranas*, Universidad de Murcia. Secretariado de Publicaciones e Intercambio Científico, España, 1989.
16. M. Raventós, *Industria alimentaria: Tecnologías emergentes* Ediciones UPC, España 2005.
17. X. E. Castells, *Reciclaje de residuos industriales*, Diaz Santos, S. A., España, 2000.
18. F. W. Billmeyer, *Ciencia de los polímeros*, Ed Reverté, S. A., España, 1975.
19. A. A. Zagorodni; *Ion Exchanger materials properties and applications*; Elsevier, Great Britain, 2007.
20. I. Kikic, F. Vecchione, *Curr Opin Solid St M*, 7, 2003, 399-405.
21. <http://goldbook.iupac.org/M03800.html>
22. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academia Publishers, New York, 1996.
23. R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Enciclopedia de Tecnología Química*, Ed. Unión Tipográfica Hispanoamericana, México, 1962.
24. F. A. Arias; *Química Orgánica*, Editorial Universidad Estatal a distancia; Costa Rica, 2006.
25. G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, *J Hazard Mater*, 160, 2008, 265-288.

26. S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez; *Water Res*, 36, 2002, 1034–1042.
27. K. He, Y. M. Dong, Z. Li, L. Yin, A. M. Zhang, Y. C. Zheng, *J Hazard Mater*, 159 (2–3), 2008, 587-592.
28. H. Liu, M.Y. Liang, C.S. Liu, Y.X. Gao, J.M. Zhou; *Chem Eng J*, 153, 2009, 131–137.
29. R. W. Matthews, S. R. McEvoy, *J. Photobio A*, 64 (2), 1992, 231–246.
30. K. Young, S. Wei Jeng, S. Y. Shuen, *Ozone- Sci Eng*, 18 (5), 1996, 443-460.
31. A. Santos, P. Yustos, S. Rodriguez, E. Simon, F. Garcia-Ochoa, *J Hazard Mater*, 146 (3), 2007, 595-601.
32. W. Rong-Chi, Y. Chih-Wen, *Ultrason Sonochem*, 20, 2013, 553–564.
33. S. E. Manahan, *Introducción a la Química ambiental*, Editorial Reverté, México 2007.
34. N. Messikh, M.H. Samar, L. Messikh, *Desalination*, 208, 2007, 42–48.
35. V. M. Egorov, S. V. Smirnova, I. V. Pletnev, *Sep Purif Techno*, 63, 2008, 710–715.
36. B. Burghoff, A. B. Haan *Sep Sci Tech*, 44, 2009, 1753–1771.
37. N. N. Rao, J. R. Singh, R. Misra, T. Nandy, *J Sci Ind Res*, 68, 2009, 823-828.
38. A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak, *Chemosphere*, 58, 2005, 1049–1070.
39. Q. S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J. P. Jiang, N. Li, *Chem Eng J*, 157 (2-3), 2010, 348-356.
40. U. Beker, B. Ganbold, H. Dertli, D. D. Gülbayir, *Energ Convers Manage*, 51 (2), 2010, 235-240.
41. F. Ferri, L. Bertin, A. Scoma, L. Marchetti, F. Fava, *Chem Eng J*, 166 (3), 2011, 994-1001.
42. L. A. Boyadzhiev, S. A. Alexandrova, *J Chem Tech Biotechnol*, 63, 1995, 109-112.
43. Y.S. Ng, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, *Desalination*, 278 (1–3), 2011, 250-258.
44. Y.S. Ng, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, *J Hazard Mater*, 184, 2010, 255–260.
45. P. F. M. M. Correia, J. M. R. de Carvalho, *J Membr Sci*, 225 (1-2), 2003, 41-49.
46. R.P. Borwankar, C.C. Chan, D.T. Wasasn, R.M. Kurzeja, Z.M. Gu, N.N. Li, *ALChE J*, 34 (5), 1988, 753-762.
47. W. Halwachs, E. Flaschel, K. Schugerl, *J Membr Sci*, 6, 1980, 33-44.
48. M. Teresa A. Reis, Ondina M.F. de Freitas, M. Rosinda C. Ismael, Jorge M.R. Carvalho, *J Membr Sci*, 305 (1-2), 2007, 313-324.
49. T. H. Quyen, D S. Ehler, T. M. McCleskey, R C. Dye, D. R. Pesiri, D. G. Jarvinen, N. N. Sauer, *J Membr Sci*, 205 (1-2), 2002, 213-222.

50. R. Basu, R. Prasad, K. K. Sirkar, *AIChE J.*, 36 (3), 1990, 450-460.
51. W. Cichy, J. Szymanowsky, *Environ Sci Technol*, 36, 2002, 2088-2093.
52. M. G. Dastgir, L. G. Peeva, A. G. Livingston, T. A. Morely, J. H. G. Steinke, *Ind Eng Res*, 44, 2005, 7659-7667.
53. C. Zidi, R. Tayeb, M. B. S. Ali, M. Dhabbi, *J Membr Sci*, 360 (1-2), 2010, 334-340.
54. X. J. Y. Fane, A. G., Soldenhoff, *Ind Eng Chem Res*, 42, 2003, 392-403.
55. A. J. B. Kemperman; D. Bargeman; V. D. Boomgaard; H. Strathmann, *Sep Sci Technol*, 31(20), 1996, 2733-2762.

2

OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Desarrollar sistemas para la eliminación de fenol de soluciones acuosas basados en la impregnación de materiales poliméricos tales como resinas impregnadas por solventes (SIR), membranas de inclusión (PIM) y membranas composite activadas (MCA).

2.2. Objetivos particulares

- Elaborar MCA's que permitan la extracción de fenol de disoluciones acuosas y el estudio de las mejores condiciones químicas para su transporte a través de las membranas desarrolladas.
- Elaborar membranas de inclusión útiles para la eliminación y transporte de fenol y especies análogas de soluciones acuosas y complejas, así como optimizar las condiciones químicas del proceso.
- Verificar la eliminación de fenol mediante la utilización de resinas impregnadas con solvente en *batch* y en columna, y la modificación de diversos parámetros químicos tales como el soporte polimérico, pH, tiempo de impregnación, etc.

3

MEMBRANAS COMPOSITE ACTIVADAS

3.1. Antecedentes

Los procesos de separación por membranas representan un conjunto de tecnologías basadas en el transporte de uno o más componentes de una mezcla líquida o gaseosa, a través de una membrana semipermeable. Tales procesos se aplican tanto en la concentración como en el fraccionamiento de iones, moléculas y macrosolutos. A pesar de su versatilidad presentan el inconveniente de no ser altamente selectivos cuando se trata de diferenciar entre iones metálicos, lo cual ha traído como consecuencia el desarrollo de dispositivos que, basados en las ventajas de la tecnología de membranas, pueden ser diseñadas para reaccionar sólo con una especie química. Así, se crearon las membranas composite activadas, las cuales constan de una capa porosa que sirve de soporte y una densa que contiene encapsulado un agente extractante el cual es el encargado de proporcionarle la selectividad. Esta alternativa ha demostrado ampliamente su utilidad en el transporte de iones metálicos, con un largo tiempo de vida útil.

3.1.1. Procesos de membranas

Los procesos de membranas, se basan en diferentes principios de separación o mecanismos y problemas específicos de tamaño de las moléculas. A pesar de estas diferencias, todos los procesos de membrana tienen en común una cosa, la membrana, la cual es considerada como el corazón del proceso, por lo que es necesario definirla correctamente.

Una definición comúnmente aceptada es aquella en la cual se considera a una membrana como una región de discontinuidad interpuesta entre dos fases: la fase de carga o alimentación, la cual está conformada por una mezcla de componentes, y la fase de descarga o receptora, en la cual se deposita el analito de interés permitiendo así su recuperación. De una manera más generalizada se puede decir que una membrana es una barrera semipermeable que divide normalmente dos fases acuosas, mientras que las especies se pueden mover a través de ella de una zona de alta concentración de soluto a otra que contiene una baja concentración de éste por medio de un proceso de difusión [1]. Un esquema de lo anterior se puede observar en la Figura 3.1.

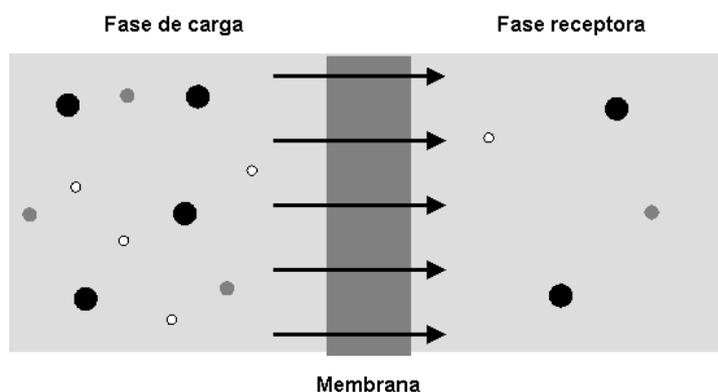


Figura 3.1. Representación de un sistema de dos fases separadas por una membrana.

La definición anterior puede complementarse luego de analizar los diferentes criterios de clasificación, los cuales consideran las características y propiedades de la membrana con base a su naturaleza, estructura, aplicación y mecanismo (Figura 3.2) [2].

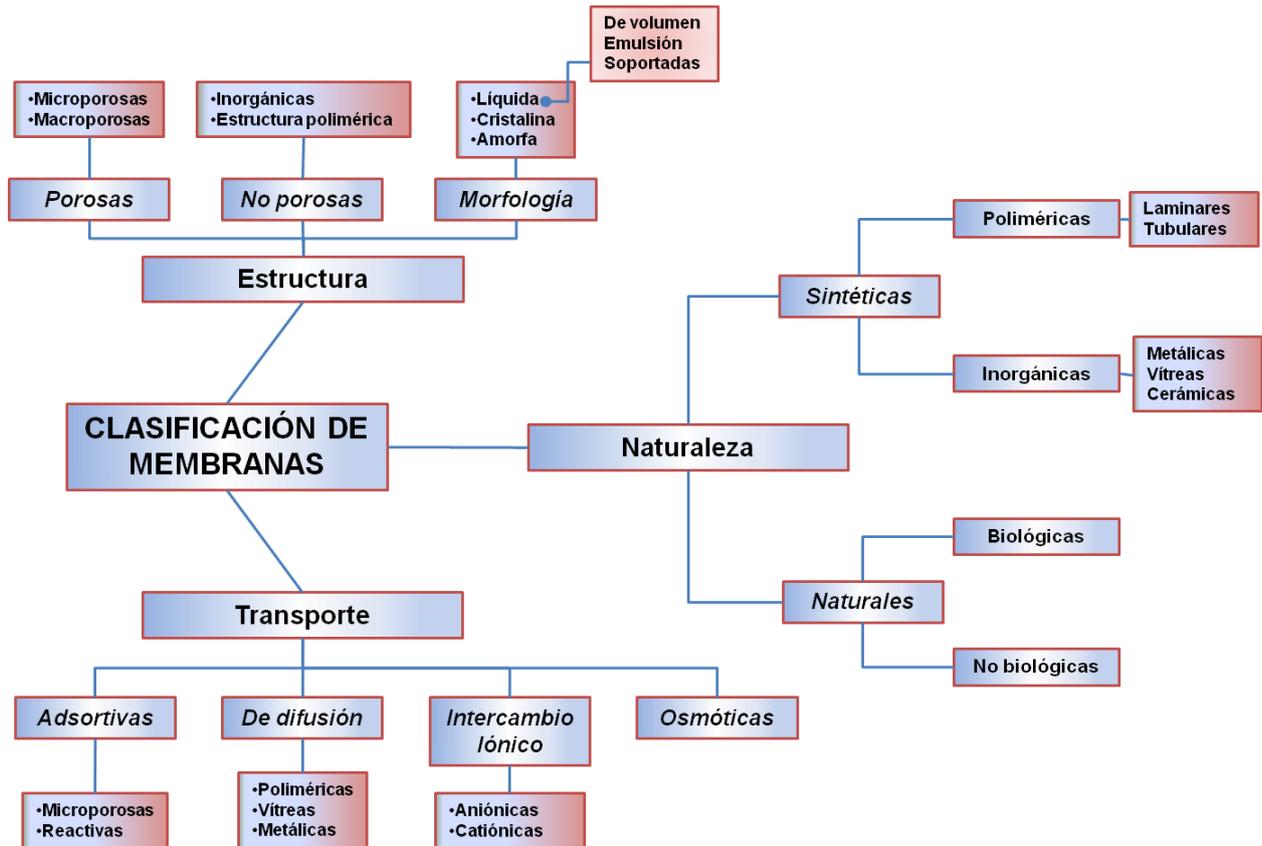


Figura 3.2. Clasificación de las membranas de acuerdo a su naturaleza, estructura y transporte.

Dentro de la clasificación mostrada en la Figura 3.2. se distinguen las membranas poliméricas, las cuales constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas tanto desde el punto de vista de volumen de fabricación como desde el punto de vista de las posibles aplicaciones. El motivo principal que ha llevado a esta situación tiene que ver con la versatilidad de los polímeros, ya que estos se han hecho imprescindibles en la mayoría de las aplicaciones tecnológicas e industriales puesto que es posible controlar la configuración molecular de los polímeros para conseguir la permeabilidad y selectividad deseada. Asimismo, su facilidad para adoptar diferentes formas físicas es una gran ventaja en el plano técnico.

Desde el punto de vista estructural, las membranas poliméricas se dividen clásicamente en dos grupos según su estructura interna: membranas porosas y no porosas. El límite para pertenecer a una u otra categoría se da por la resolución de las técnicas de caracterización de los materiales porosos. Así, habitualmente se considera que una membrana es porosa si el poro no presenta un diámetro

mayor a 20Å. Por otro lado, si no existe la evidencia de poros de ese tamaño se considera que la membrana es densa, aunque se admite que puede contener huecos con diámetros entre 10 y 20Å. Para las membranas densas, la naturaleza del polímero será el aspecto fundamental que regirá el transporte ya que las propiedades de solubilidad y difusividad dependen fundamentalmente del material de la membrana, de la naturaleza de los fluidos en contacto y de las posibles interacciones que pueden tener lugar [1].

La conjunción de las membranas anteriormente descritas (densas y porosas) ha permitido la formación de las membranas composite.

3.1.2. Membranas composite

Una membrana composite es aquella que se encuentra conformada por diferentes tipos de materiales con la finalidad de aprovechar las ventajas de cada uno de ellos y con la posibilidad de corregir sus posibles defectos (Figura 3.3). Considerando lo anterior, las membranas compuestas mejoran las propiedades de las membranas simples ya que están compuestas de una capa porosa de 100 µm de espesor, la cual permite una alta permeabilidad, y otra densa (20-100 nm de espesor) que le brinda selectividad. Este tipo de membranas se prepara por un proceso de múltiples etapas de desposición y polimerización, y la elección de los materiales poliméricos con los cuales va a ser elaborada depende de las características de separación. Sin embargo estas membranas no discriminan cuando se trata de la separación de iones metálicos o de moléculas orgánicas, siendo su principal aplicación la separación de gases y en ultrafiltración. Es por ello que se han desarrollado las membranas composite activadas, las cuales incorporan en su estructura a un agente extractante, impartándole un carácter selectivo a la membrana composite [1].

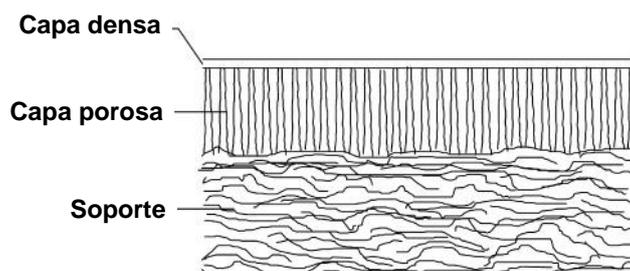


Figura 3.3. Diagrama de una membrana compuesta en donde se observa la capa porosa y la capa densa.

3.1.3. Membranas compuestas activadas (MCA)

Dada la necesidad esencial de la recuperación de iones metálicos, así como la extracción de pequeños compuestos orgánicos, diversos investigadores se han dado a la tarea de mejorar la selectividad y estabilidad de las membranas existentes lo cual ha dado origen a la formación de las membranas compuestas activadas (MCA).

El diseño de estas membranas se fundamenta en la incorporación de un agente extractante en el interior de una membrana compuesta sólida formada por un soporte microporoso y una capa polimérica densa sintetizada por polimerización interfacial. De esta manera se trata de obtener selectividad por la acción del agente extractante y la estabilidad y permeabilidad de las membranas compuestas gracias a su estructura reforzada y su distribución, en la cual se atrapa el acarreador. El extractante depende por tanto, de la especie que se desea separar, así como del medio en el cual se está trabajando.

En la actualidad, se han desarrollado membranas compuestas para el transporte de diferentes especies con excelentes resultados en cuanto a los porcentajes de extracción (>95%) y al tiempo de remoción de los mismos (<2 hrs) (Tabla 3.1), al mismo tiempo que se ha estudiado la estabilidad de las mismas al utilizarlas por un lapso de 48 h observándose que no existe un cambio importante del transporte del analito[3-4].

Tabla 3.1. Aplicaciones de la MCA en el transporte de diferentes especies.

Acarreador	Especies transportadas
	Aminoácidos [5]
	Cu(II), Zn(II) [6]
D ₂ EHPA	Ho(III), Pr(III) [7]
ácido di(2-etil-hexilfosfórico)	Pb(II), Cd(II) [8]
	NaNO ₃ [9]
	Cr(III) [3]
	Hg(II) [10-11]
D ₂ EHDTPA	Zn(II), Cu(II), Ni(II) [12]
ácido di-(2-etilhexil)ditiofosfórico	Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Sn(II), In(III) [13]
	Zn(II), Bi(III) [14]
Cyanex [®] 923	Cr(VI) [4]
Aliquat [®] 336	Pt(IV), Pd(II) [15]

A pesar de estos prometedores resultados y la efectividad de la utilización de las MCA en la separación/recuperación de diversos analitos, se puede observar que para especies orgánicas no ha sido evaluada sino en escasos reportes, motivo por el cual se ha propuesto utilizar este tipo de membranas para la eliminación de fenol.

Para lograr lo anterior, luego de la elaboración de la MCA se realizó su caracterización; posteriormente se evaluó la influencia de diferentes parámetros en el transporte de fenol como la composición de la fase de carga, (concentración de fenol, pH y efecto de la imposición de fuerza iónica) y la fase de descarga (concentración de NaOH) en sistemas monocomponentes, para ser evaluada posteriormente en agua residual simulada.

3.2. Metodología

3.2.1. Elaboración de las MCA

La elaboración de la capa porosa de la MCA se llevó a cabo mediante un proceso de inversión de fases para lo cual se preparó una solución de polisulfona (M_n 22.000 Aldrich) al 15% en N,N-Dimetilformamida (Aldrich, ACS) como disolvente. El proceso de disolución se lleva a cabo en 24 h, donde las moléculas de disolvente se difunden dentro del polímero (polisulfona) produciendo un gel para posteriormente dar paso a la segunda fase en la cual el gel se desintegra gradualmente para obtener así la solución que se depositó en un papel soporte, la cual fue barrida por medio de una barra Mayer y formar así la capa porosa al contacto de ésta con el “no-solvent” (agua desionizada) (ver Figura 3.4).

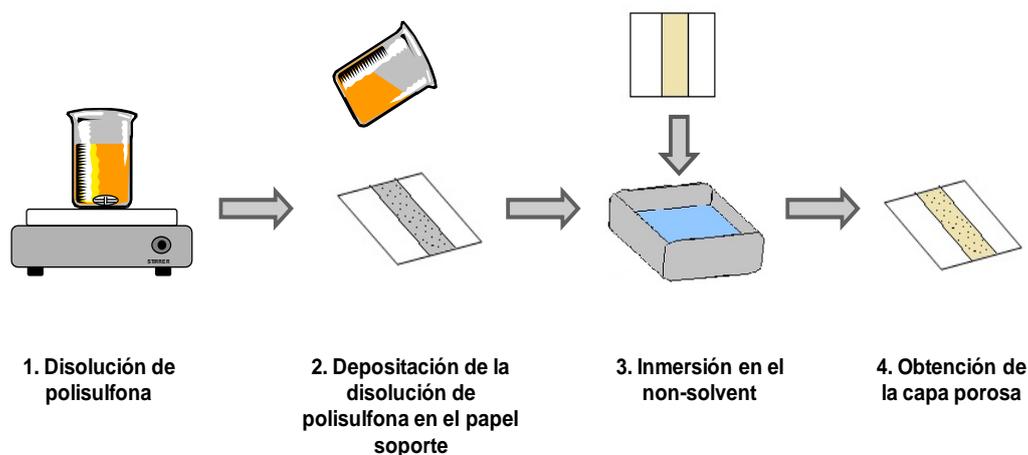


Figura 3.4. Esquema de la elaboración de la capa porosa de la MCA utilizada en la eliminación de fenol.

La formación de la capa densa se realizó empleando la técnica de polimerización interfacial, para lo cual se impregnó la capa porosa previamente elaborada con una solución acuosa de amina (Piperazina, Aldrich, 99%). A continuación se adicionó una solución orgánica constituida por un cloruro de ácido (Cloruro de tereftaloílo (Aldrich, ACS) los cuales actúan como iniciadores de la

reacción de polimerización. Otro de los componentes de dicha solución orgánica es el agente extractante, con concentración variable. De esta forma, se obtuvo la MCA, como se observa en la Figura 3.5.

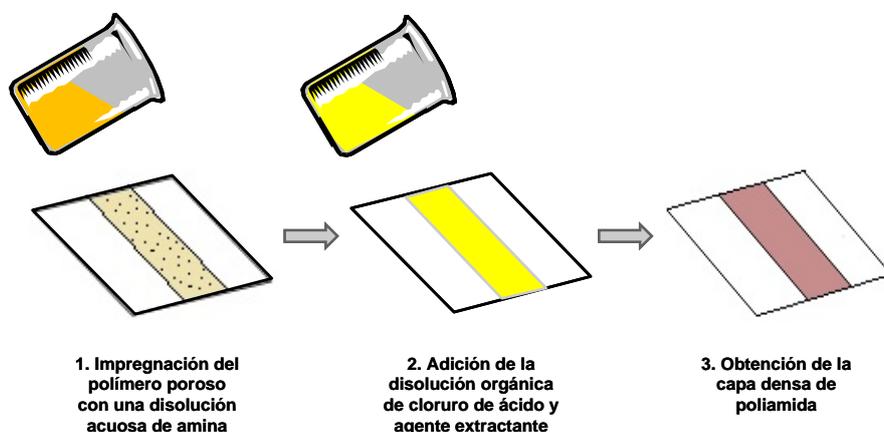


Figura 3.5 Esquema para la elaboración de la capa densa de la membrana composite activada.

Una vez preparadas, las MCA se caracterizaron mediante tres técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM) (JEOL JSM-63000), espectroscopía dispersiva de rayos X y espectroscopía RAMAN (Perkin Elmer Sytem 2000, con FT).

3.2.2. Proceso de transporte

Para poder llevar a cabo el transporte de fenol se puso en contacto 11.34 cm^2 de la membrana a analizar con 200 mL de fenol en la fase de carga y 200 mL de hidróxido de sodio (J. T. Baker, ACS) como fase de descarga durante 7 h como se muestra en la Figura 3.6. El análisis se llevó a cabo de manera continua para determinar la concentración de fenol en ambas fases por el método de 4-aminoantipirina de acuerdo a lo reportado por Woolard *et. al.* [16] en un equipo Lambda 40 (Perkin-Elmer) a una longitud de onda de 510 nm. El factor de correlación del método es de 0.9999, con un LOD igual a 0.2815 y LOQ de 0.9384 mg/L. Cada experimento fue realizado por duplicado. Los demás reactivos fueron Aldrich, grado ACS. El agua deionizada empleada en todos los experimentos fue obtenida con un equipo Millipore ($18\text{M}\Omega$).

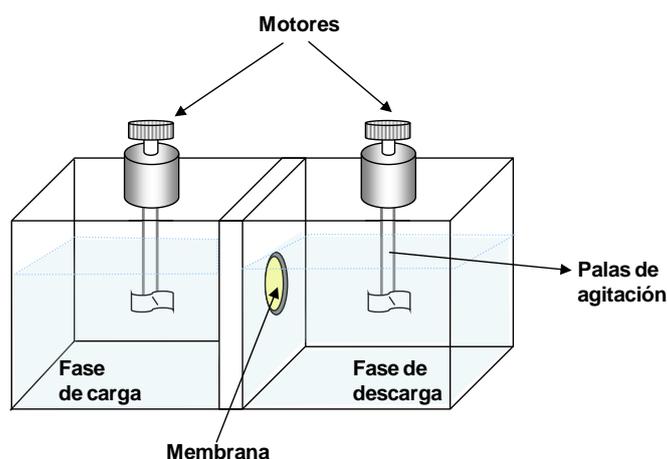


Figura 3.6. Celda utilizada para los experimentos de eliminación/transporte de fenol.

Para la evaluación del proceso de extracción continua se adicionaron a la fase de carga 6 ml de una solución de fenol de 417 ppm ($\text{pH}=2$) cada tres horas, con la finalidad de renovar la concentración utilizada de manera inicial (25 ppm de analito, aproximadamente); de la misma manera se adicionaron 6 ml de NaOH 2M a la fase de descarga para mantener el mismo volumen de solución en ambas fases. Este procedimiento se llevó a cabo por un lapso de 12 horas.

3.3. Resultados

3.3.1. Caracterización de las MCA

El realizar la caracterización de la MCA permite determinar la estructura y las propiedades morfológicas que posee la membrana. Estas propiedades dependen de la técnica utilizada para la elaboración de la membrana por lo que su caracterización es un punto muy importante. Los métodos que se pueden utilizar para realizar la caracterización son la microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía óptica, entre otras. En este trabajo se aplicaron tres técnicas de caracterización: SEM, espectroscopía dispersiva de rayos X y

espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR). Los resultados obtenidos para cada una de estas técnicas se muestran a continuación:

3.3.1.1. Microscopía electrónica de barrido

Con esta técnica es posible estudiar la superficie de las diferentes membranas debido a la radiación reflejada y secundaria producidas cuando el haz de electrones incide sobre la superficie de estudio, por lo que el espesor de la muestra no es un factor crítico. Cuando se observan materiales poliméricos, como en este caso, es recomendable depositar previamente sobre su superficie un recubrimiento conductor (generalmente de oro) para proteger la superficie de los efectos destructivos del haz e incrementar la producción de electrones secundarios que mejoran la imagen [1]. Las micrografías obtenidas de la superficie de las diferentes MCA elaboradas se muestran en la Figura 3.7.

En la Figura 3.7 a se pueden observar únicamente las fibras que componen al papel soporte; después de realizar el depósito de las diferentes capas que conforman la MCA (porosa y densa), estas fibras quedan completamente cubiertas y con una correcta encapsulación del agente extractante (Figura 3.7 b). Hay que resaltar que, de acuerdo a las microfotografías la membrana no presenta muchos defectos, lo cual permite inferir que la deposición se realizó de una manera uniforme debido a que la deposición de la capa densa cubre en su totalidad a los poros que se formaron al depositar la capa polimérica de polisulfona.

3.3.1.2. Espectroscopía de energía dispersiva

Para confirmar que el Cyanex[®] 923 queda encapsulado en la MCA se realizó el análisis semicuantitativo de fósforo por medio de la técnica de espectroscopia de energía dispersiva por Rayos X a 500x. El análisis de 3 muestras de membranas preparadas individualmente indica un 3.94% de átomos de fósforo encapsulado en la membrana con un porcentaje de desviación estándar de 6.53%, con lo cual se puede concluir que las membranas elaboradas son reproducibles.

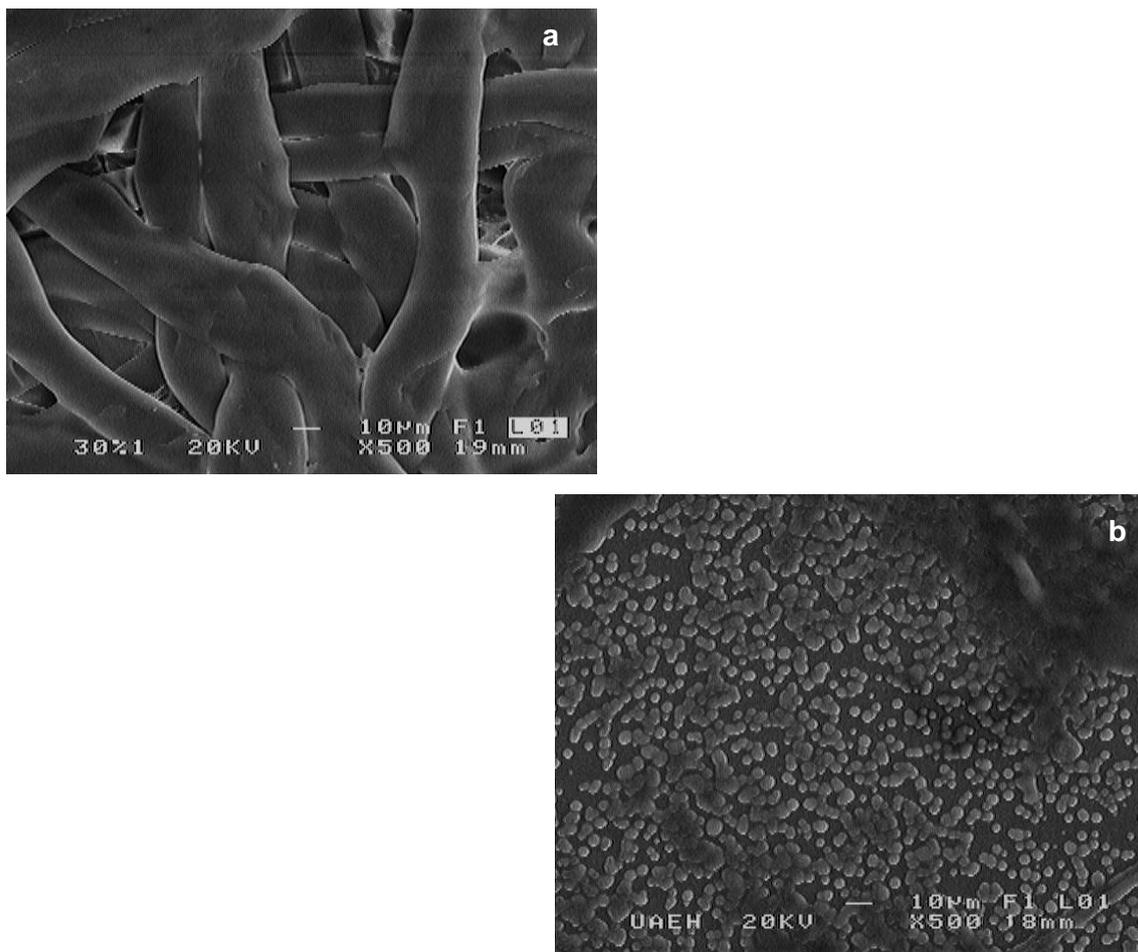


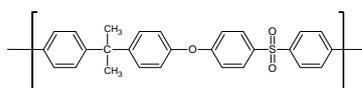
Figura 3.7 Imágenes de SEM (500x) a) Papel Soporte, b) MCA-Piperazina

3.3.1.3. Espectroscopía Raman

Para obtener una señal claramente atribuible al fósforo (procedente del Cyanex[®] 923 encapsulado en la MCA) las muestras se analizaron mediante espectroscopía raman, ya que es una técnica de alta resolución que proporciona información química y estructural de la superficie del material de interés [17].

De los espectros obtenidos para la capa porosa (Figura 3.8) se puede observar a una longitud de onda de 3080 cm^{-1} las vibraciones correspondientes al enlace C-H, al mismo tiempo que se presenta una banda doble en 1720 y 1613 cm^{-1} debida a la vibración del anillo bencénico en el plano. En 1272 cm^{-1} se tiene la banda de estiramiento asimétrica C-O-C, mientras que la simétrica se encuentra en 1149

cm^{-1} . La vibración de estiramiento simétrica del enlace C-S-C de la polisulfona está presente en 856 cm^{-1} [18].



Capa porosa

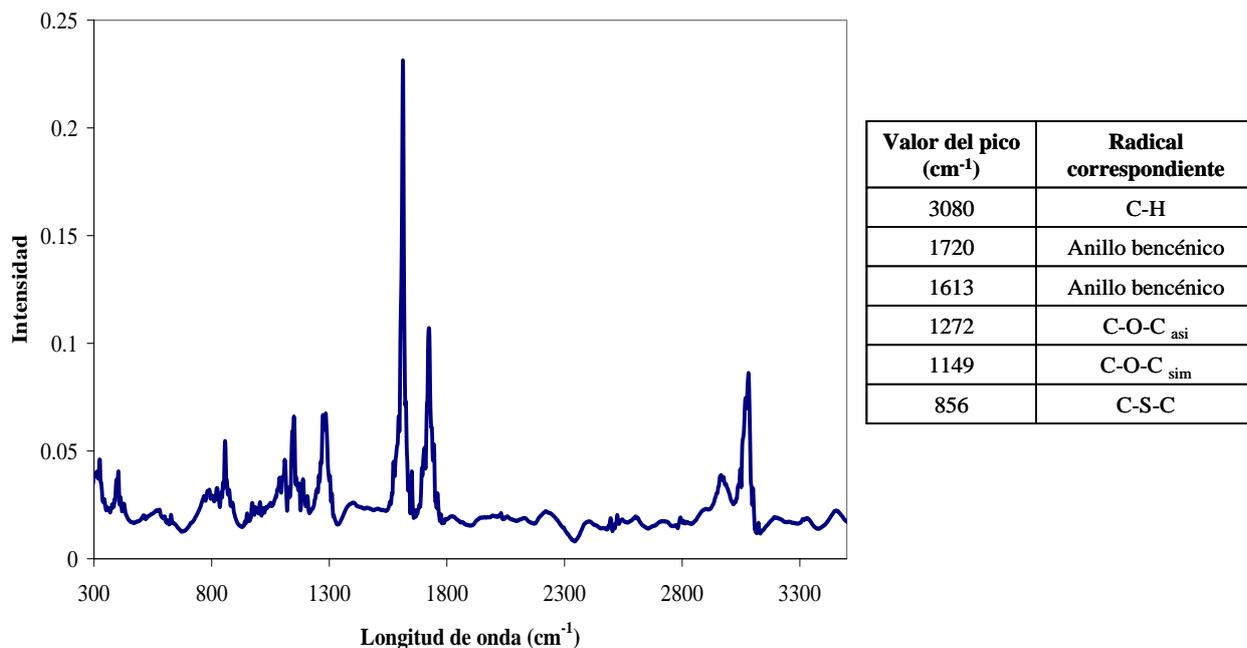


Figura 3.8. Espectro de Raman de la capa porosa de la membrana composite activada

Para la membrana blanco (Figura 3.9) los picos debidos a la vibración de la piperazina se localizan en 3077 , 2955 y 2757 cm^{-1} por el enlace C-H. Mientras que en 1612 y 1723 se observa la señal debida a la vibración del anillo bencénico en el plano correspondiente al cloruro de tereftaloílo unido a la molécula de piperazina. En el intervalo 1090 - 1145 cm^{-1} aparecen las bandas asignadas a la vibración simétrica del grupo C-N, mientras que en 628 cm^{-1} se encuentran los picos pertenecientes a la vibración asimétrica de los enlaces C-C-N [19]. En la MCA (Figura 3.10) además de los picos pertenecientes a cada uno de los componentes de la capa densa se observa una señal en 1415 cm^{-1} que indica la presencia de enlace P=O propio del agente extractante lo cual confirma que el Cyanex[®] 923 se encuentra encapsulado en la membrana.

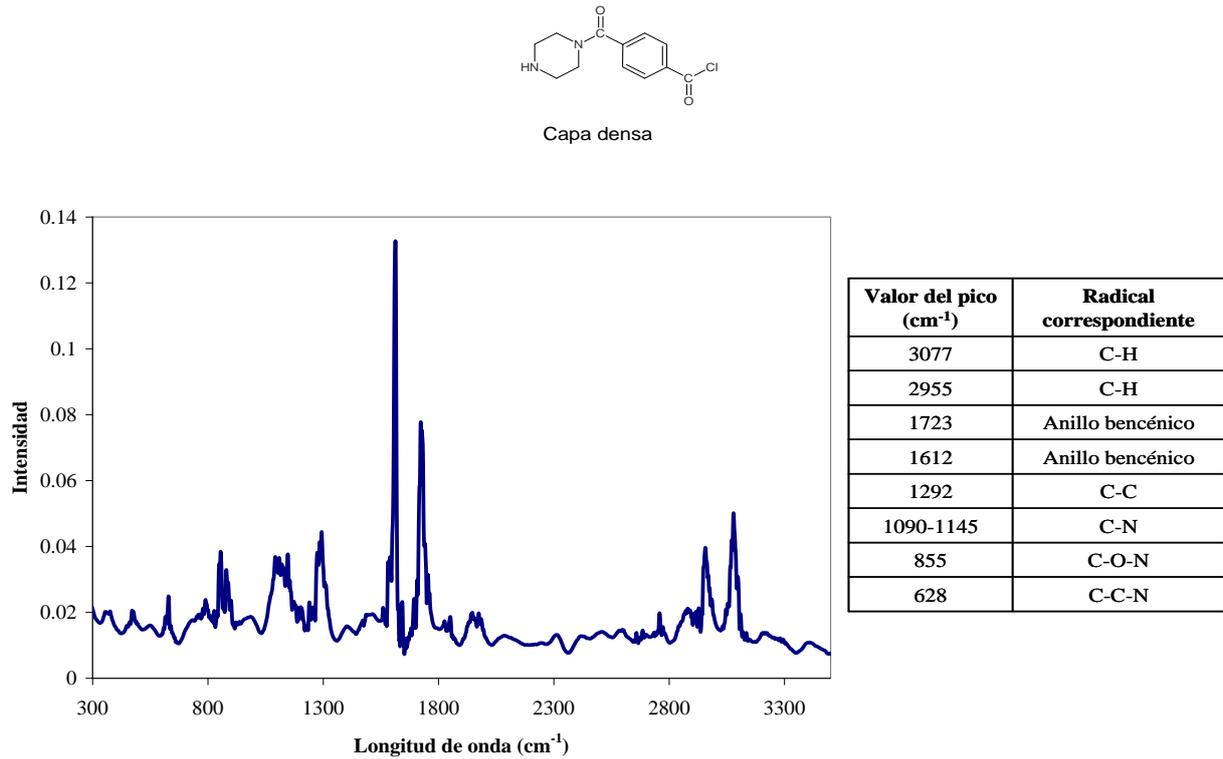


Figura 3.9 Espectro de Raman de la membrana composite activada blanco

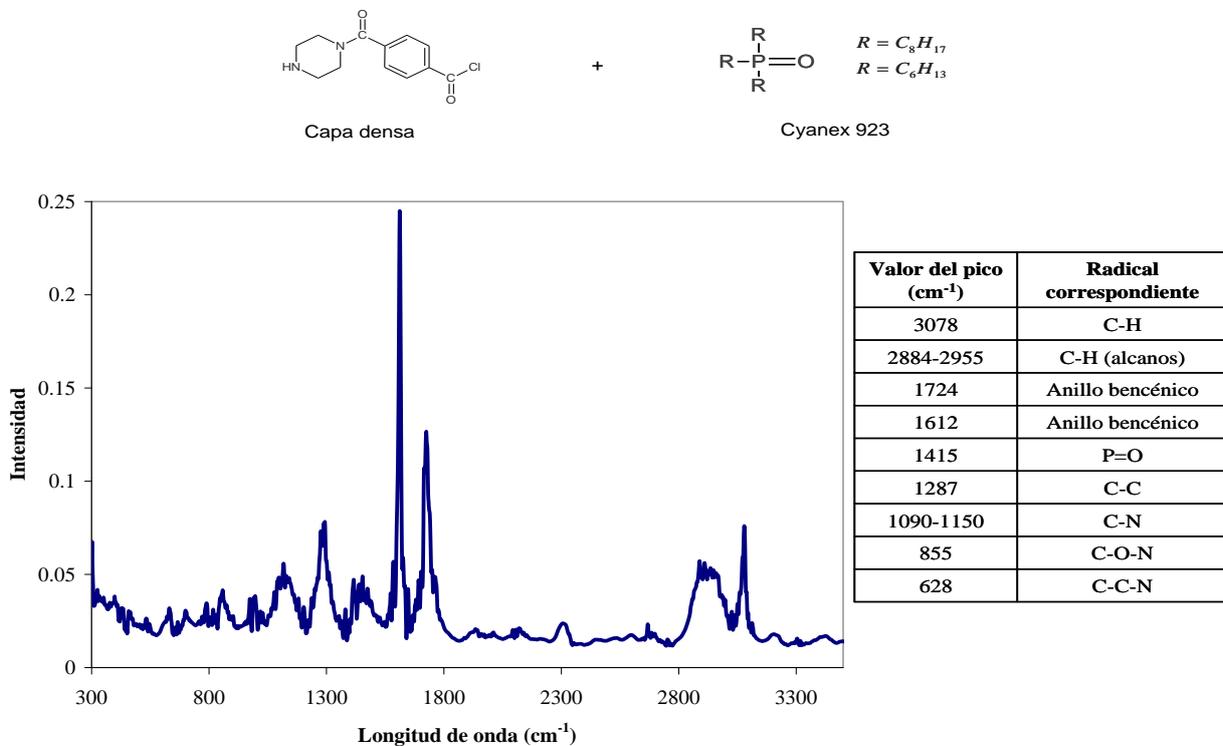


Figura 3.10. Espectro de Raman de la membrana composite activada

3.3.2. Evaluación de las MCA en el transporte de fenol

Como se mencionó anteriormente, el proceso de transporte permite conocer de una manera eficaz y rápida el comportamiento de la MCA frente al fenol presente en la solución acuosa por lo que es una herramienta indispensable para la evaluación de la membrana. En términos generales, la extracción de fenol a la fase membrana se lleva a cabo mediante la solvatación del hidrógeno del grupo fenólico con el oxígeno del trióxido de fosfina presente en el acarreador acorde a la siguiente ecuación química:



Donde:

Ph= fenol en la fase acuosa

\overline{Cy} = Cyanex[®] 923 en fase orgánica

$\overline{Ph \cdot Cy}$ = fenol solvatado por el Cyanex[®] 923 en la fase orgánica

Una vez que el fenol se encuentra en la membrana se pone en contacto con la solución de descarga (NaOH) para transformarlo a fenolato de sodio, el cual es una especie insoluble en la membrana y facilitando así su paso a la fase de descarga.

Los resultados obtenidos mediante la modificación de diferentes variables químicas involucradas en el proceso arriba descrito se presentan a continuación.

3.3.2.1. Influencia de la fase de descarga

Un factor determinante para la eficiencia en el transporte de fenol es la fase de descarga, por lo que en este trabajo se evaluaron diferentes concentraciones de hidróxido de sodio. Los resultados de dichas pruebas se muestran en la Tabla 3.2, donde el porcentaje de extracción es considerado como la relación que existe entre la cantidad de fenol presente en la fase de carga después de 7 horas de experimentación y la concentración de este a tiempo cero, mientras que, el porcentaje de re-

extracción es la relación que existe entre la cantidad de fenol transportada y la que se encuentra inicialmente en la fase de carga al inicio de la experimentación.

De acuerdo a lo observado en la Tabla 3.2 se puede observar que la recuperación de fenol incrementa conforme lo hace la concentración de NaOH en la fase de descarga; esto puede ser atribuido a que el fenol solvatado (en presencia del acarreador) entra en contacto con una mayor cantidad de hidróxido de sodio acelerando su transformación a fenolato y obteniendo un aumento en el porcentaje de recuperación o re-extracción. Sin embargo, es importante hacer notar que a una concentración de 2.5 M tanto el porcentaje de extracción como el de re-extracción se ve disminuido probablemente por un daño importante de la MCA debido al exceso de NaOH ya que la piperazina se degrada en medios básicos extremos.

Tabla 3.2. Porcentajes de extracción/re-extracción con diferentes concentraciones de NaOH en la fase de descarga. Condiciones experimentales: fase de carga, 25 ppm de fenol pH=2; MCA Piperazina-Cyanex 2 M; tiempo de análisis 7 h

<i>Concentración de NaOH en la fase de descarga (M)</i>	<i>Porcentaje de extracción*</i>	<i>Porcentaje de re-extracción*</i>
0.25	32.77 (0.3)	19.24 (1.4)
0.50	61.55 (10.6)	38.29 (3.4)
1.00	65.29 (1.0)	47.24 (0.4)
1.50	66.77 (7.8)	55.22 (8.4)
2.00	67.67 (3.3)	63.13 (3.5)
2.50	51.52 (7.8)	48.74 (11.9)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=2.

3.3.2.2. Influencia de la adición de sulfato de sodio en la fase de carga

Con el fin de aumentar la cantidad de fenol transportado se adicionó sulfato de sodio (Na_2SO_4) en la fase de carga, a la misma concentración que el NaOH presente en la fase de descarga; esto con la finalidad de igualar la fuerza iónica entre ambas fases (carga y descarga) y favorecer la recuperación

de fenol. Para la elección de la sal se consideró que el sulfato de sodio podría encontrarse presente en aguas de desecho junto con el fenol, ambos como producto de la oxidación de cumeno [20]. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Variación de los porcentajes de extracción/re-extracción adicionando sulfato de sodio a la fase de carga. Condiciones experimentales: fase de carga 25 ppm de fenol pH=2, MCA Piperazina-Cyanex 2 M, fase de descarga NaOH, tiempo de análisis 7 h.

<i>Concentración de NaOH en la fase de descarga</i>	<i>Concentración de Na₂SO₄ adicionado a la fase de carga</i>	<i>Porcentaje de extracción de fenol*</i>	<i>Porcentaje de recuperación de fenol*</i>
0.25M	----	32.77 (0.3)	19.24 (1.4)
	0.25 M	58.59 (11.0)	46.20 (6.8)
0.50 M	----	61.55 (11.0)	38.29 (3.4)
	0.50 M	67.73 (2.1)	45.52 (4.5)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=2.

Con lo anterior se confirma que al disminuir la resistencia al transporte debida a la elevada fuerza iónica de la fase de descarga el transporte de fenol se ve favorecido debido probablemente, a que facilita la estabilización de la membrana [21]. A pesar de lo anterior, este efecto es menos marcado a concentraciones más altas de sulfato ya que al aumentar demasiado la cantidad de sales disueltas la viscosidad de la fase de carga aumenta ocasionando un decremento en el transporte [22], motivo por el cual, en este experimento no se continuó con disoluciones más concentradas.

3.3.2.3. Influencia del pH en la fase de carga

Dentro de los factores químicos que influyen en la cantidad de fenol removida al utilizar las MCA se encuentra el valor del pH, debido a que algunas sustancias pueden ser ionizadas parcialmente en la solución acuosa. Para determinar el valor óptimo del pH en la solución acuosa se evaluó este

parámetro modificando el medio a valores de pH entre 1 y 11; estos valores se lograron adicionando al medio HCl ó NaOH según lo deseado. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 3.4.

En la Tabla 3.4 se puede observar que a valores básicos de pH (9 y 11) el efecto de solvatación que se presenta entre el analito y el agente extractante de la MCA es menor que a pH's ácidos, lo cual repercute en el porcentaje de re-extracción. Esto se debe a que el Cyanex[®] 923 es un extractante no polar y solvatará especies neutras como el fenol, la especie predominante a pH 2, mientras que en los medios básicos existe una cantidad importante de fenolato. A valores menores de pH=1 se encuentra comprometida la integridad de la MCA, lo que repercute en el buen funcionamiento de la membrana.

Tabla 3.4 Transporte de fenol a diferentes valores de pH. Condiciones experimentales: fase de carga 25 ppm, MCA Piperazina - Cyanex 2 M, fase de descarga NaOH 2 M, tiempo de análisis 7 h.

<i>pH</i>	<i>Porcentaje de extracción de fenol*</i>	<i>Porcentaje de recuperación de fenol*</i>
1	43.94 (5.2)	43.12 (3.5)
2	67.67 (3.3)	63.13 (3.5)
3	60.69 (0.7)	44.97 (2.2)
5	45.54 (5.5)	40.44 (9.4)
7	54.73 (9.1)	40.13 (9.6)
9	50.33 (7.0)	34.37 (8.5)
11	25.17 (4.0)	22.68 (9.0)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=2.

Por todo lo anterior se concluye que la mayor interacción entre la MCA y el analito se da a un pH 2, debido a que es aquí donde las fuerzas electrostáticas que unen al agente extractante con el fenol son mucho más fuertes que en los casos anteriores, al mismo tiempo que no se presenta la destrucción de la membrana, es por esto que bajo esta condición existe un porcentaje de recuperación de fenol mayor.

3.3.2.4. Influencia de la concentración de fenol en su transporte a través de la MCA

Para poder evaluar este punto se realizaron diversos experimentos en los cuales la concentración de fenol en solución acuosa se encontraba en un rango de 5 a 50 ppm. Como se observa en la Figura 3.11a, la extracción aumenta conforme disminuye la concentración de fenol, al igual que la velocidad con la que el fenol es transportado a través de la MCA (lo cual indica que el paso determinante del proceso es la extracción a la fase membrana). Sin embargo, si la concentración de fenol disminuye hasta 5 ppm, la tendencia anterior no se mantiene, lo cual es debido a que en esta condición hay un impedimento difusional que dificulta la interacción fenol-MCA. Sin embargo puede observarse que el porcentaje de re-extracción no presenta mucha variación (Figura 3.11b) lo que se atribuye a que la concentración de NaOH es suficiente para la conversión de fenol a fenolato independientemente de la cantidad de fenol presente en la fase de carga.

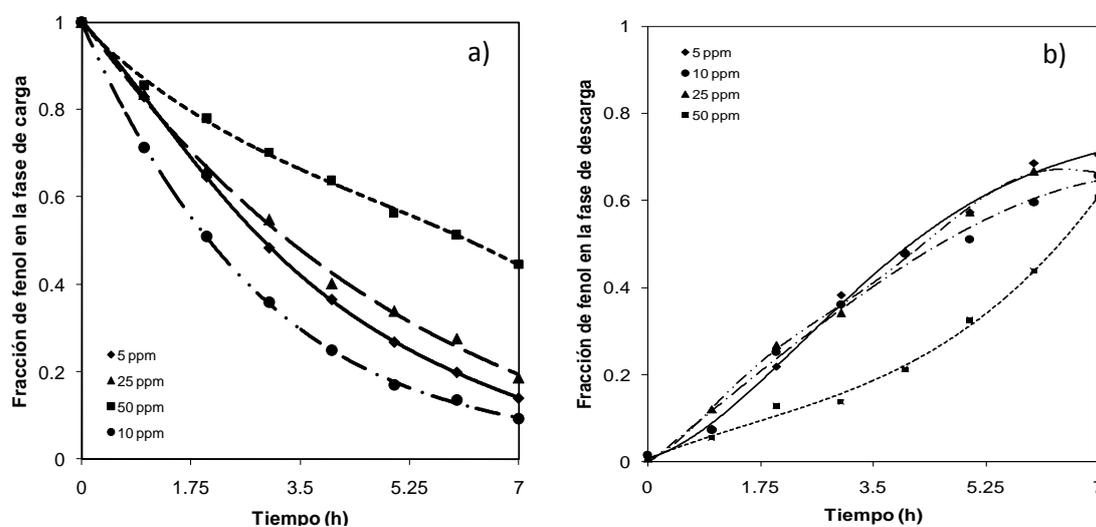


Figura 3.11. Pruebas de eliminación/transporte de fenol a diferentes concentraciones de analito (5, 10, 25 y 50 ppm). Condiciones de experimentación: fase de carga, fenol a pH=2; MCA, Piperazina-Cyanex 2 M; fase de descarga, NaOH 2 M; tiempo de análisis, 7 h.

3.3.3. Aplicación de la MCA

Las MCA fueron evaluadas para su aplicación con agua dopada y en un proceso de extracción continua con los siguientes resultados.

3.3.3.1. Recuperación de fenol utilizando agua residual simulada

Uno de los puntos a evaluar en este trabajo fue el comportamiento de las MCA frente a sistemas reales con la finalidad de saber la factibilidad de su aplicación a nivel industrial, motivo por el cual se dopó agua del río Tula del tramo 4, la cual es considerada como agua residual de acuerdo a lo reportado por Montelongo *et. al.* [23] con 25 ppm de fenol, 23 ppm de formaldehído, 0.5 ppm de urea y 0.3 ppm de fósforo [24], simulando un agua residual de una industria productora de resinas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.12.

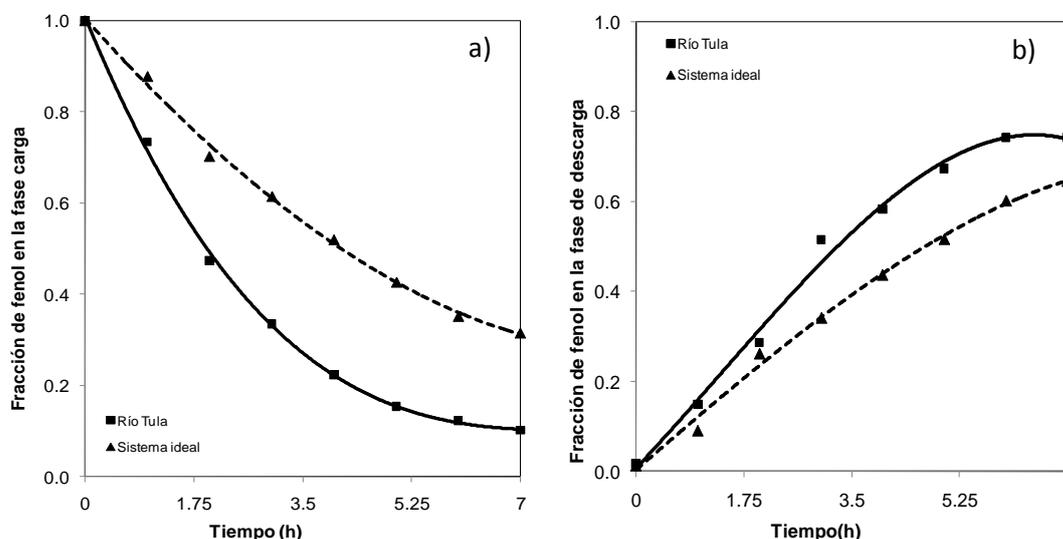


Figura 3.12. Comparativo de transporte de fenol utilizando un sistema monocomponente y un agua residual simulada. Condiciones de experimentación: Fase de carga sistema monocomponente, 25 ppm de fenol en agua desionizada a pH=2; agua real simulada, muestra del Río Tula dopada con 25 ppm de fenol, 23 ppm de formaldehído, 0.5 ppm de urea y 0.3 ppm de fósforo a pH=2, MCA, Piperazina-Cyanex 2 M y fase de descarga 2 M de NaOH tiempo de análisis, 7 h.

Como puede observarse en la Figura 3.12, al modificar la composición de la fase de carga (muestra del Río Tula dopada) la extracción y transporte de fenol se ve favorecido. Lo anterior puede deberse a que los componentes presentes en dicha fase aumentan la fuerza iónica lo cual permite un mejor funcionamiento de la membrana. Para comprobar si las MCA son un método selectivo para la eliminación de fenol se realizó un análisis de la demanda química de oxígeno (DQO) en ambas fases (de carga y receptora), los cuales muestran un cambio atribuible principalmente a la cantidad de fenol transportado (Tabla 3.5), ya que sólo el 3% de los otros componentes presentes en el agua real simulada son transportados a la fase de descarga, con lo que se puede concluir que el proceso muestra una alta preferencia hacia el analito de interés.

Tabla 3.5 Valores de DQO de agua residual simulada para el proceso de transporte de fenol. Condiciones experimentales: MCA, Piperazina-Cyanex[®] 923 2 M; fase de descarga, solución 2 M de NaOH; tiempo de análisis 7 h.

<i>Sistema</i>	<i>Composición de la fase de carga</i>	<i>DQO_{inicial}</i>		<i>DQO_{final}</i>	
		<i>(mg de O₂/L)</i>		<i>(mg de O₂/L)</i>	
		<i>Fase de carga</i>	<i>Fase de descarga</i>	<i>Fase de carga</i>	<i>Fase de descarga</i>
Mono-componente	25 ppm de fenol en agua desionizada	68.29	3.85	20.76	40.97
Agua residual simulada	Muestra de Río Tula dopada con 25 ppm de fenol, 23 ppm de formaldehído, 0.5 ppm de urea y 0.3 ppm de fósforo	673.71	1.14	564.51	68.63

3.3.3.2. Extracción continua

Para observar el comportamiento de la MCA en un proceso continuo de extracción y bajo una alimentación continua de analito presente en el agua a tratar, se llevó a cabo un experimento de transporte. Así, se realizaron adiciones constantes de fenol a una solución acuosa (renovación de la solución hasta 25 ppm de analito, aproximadamente) por un lapso de 12 horas (Figura 3.13).

Como se puede observar en la Figura 3.13a la eliminación de fenol a las primeras 3 horas es de aproximadamente el 50%; esta cantidad se incrementa hasta un 66% debido principalmente a que al efectuarse el proceso de recuperación de fenol mediante la MCA su remoción de la fase de carga es más eficiente. El proceso de recuperación puede observarse en la Figura 3.13b en la cual se muestra que se pueden re-extraer hasta 50 ppm de fenol sin que la MCA se sature o pierda estabilidad.

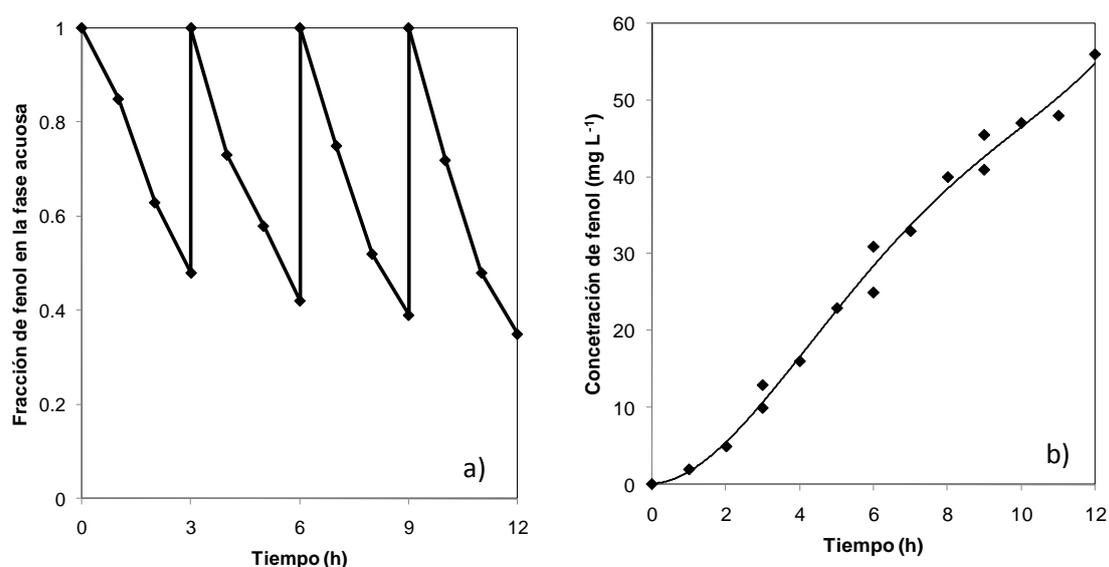


Figura 3.13. Pruebas de extracción continua. Condiciones experimentales: Fase de carga, 25 ppm de fenol pH=2. MCA, Piperazina-Cyanex[®] 923 2 M . Fase de descarga de NaOH 2 M, tiempo de análisis 12 h.

3.4. Conclusiones

A partir de los resultados anteriores se puede afirmar que fue posible elaborar una membrana composite activada con una nueva composición (piperazina/polisulfona) en lugar de la constitución clásica (1,3-Fenilendiamina /polisulfona), para el transporte facilitado de fenol de disoluciones acuosas monocomponentes y complejas.

Se analizó el efecto de diversas variables en el transporte y pudo comprobarse que la igualación de la fuerza iónica puede beneficiar el proceso, ya sea con la adición de electrolitos o bien, empleando aguas contaminadas como medio para la disolución del fenol.

Si bien el porcentaje de fenol transportado es del 66.32% en 7 horas, la estabilidad de la membrana elaborada durante largos periodos de operación es una de sus fortalezas. Así, en comparación con lo observado por Reis *et. al.* [25] con una membrana líquida de emulsión con Cyanex 923 con la cual se obtiene una recuperación del 87% en 3 min, pero cuyo porcentaje disminuye al poco tiempo por su fragilidad, la MCA elaborada puede ser utilizada por un lapso mínimo de 12 horas sin que ésta pierda su eficiencia, lo cual lo convierte en un método factible para la eliminación/transporte de fenol.

Finalmente es importante recalcar que esta es la primera aplicación de una MCA en el transporte de fenol y de moléculas orgánicas contaminantes, lo cual abre la posibilidad del uso de este tipo de dispositivos a este tipo de especies químicas.

3.5. Referencias

1. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academia Publishers, New York, 1996.
2. Sun-Tak, K. Kammermeyer, R. E. Krieger; *Membranes in separations*, Publish Company, Malabar, Florida, 1984.
3. G. Arslan, A. Tor, Y. Cengeloglu, M. Eroz, *J Hazard Mater*, 165, 2009, 729-735.
4. G. Arslan, A. Tor, H. Muslu, M. Ozmen, I. Akin, M. Ersoz, *J Membr Sci*, 337, 2009, 224-231.
5. J. A. Calzado, C. Palet, M. Valiente, *Anal Chim Acta*, 431, 2001, 59-67.
6. T. Gumi, M. Oleinikova, C. Palet, M. Valiente, M. Muñoz; *Anal Chim Acta*, 408, 2000, 65-74.
7. M. Oleinikova, M. Muñoz, *Solvent Extr Ion Exc*, 8, 2000, 401-419.

8. T. Gumi, M. Oleinikova, C. Palet, M. Valiente, M. Muñoz, *Anal Chim Acta*, 408, 2001, 59-67.
9. J. Benavente, A. Cañas, *J Membr Sci*, 156, 1999, 241-250.
10. M. E. Páez-Hernández, K. Aguilar-Arteaga, M. Valiente, M. T. Ramírez-Silva, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé. *Anal Bioanal Chem*, 380, 2004, 690 –697.
11. M. E. Páez-Hernández, K. Aguilar-Arteaga, C. A. Galán-Vidal, M. E. Palomar-Pardavé, M. A. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, *Environ Sci Tech*, 39, 2005, 7667-7670.
12. M. Oleinikova, C. González, M. Valiente, M. Muñoz. *Polyhedron*, 18, 1999, 3353-3359.
13. J. Macanás, M. Muñoz *Anal Chim Acta*, 534, 2005, 101-108.
14. J. Macanas, D. N. Muraviev, M. Oleinikova, M. Muñoz, *Solv Extr Ion Exc*, 24, 2006, 1-23.
15. M. Resina, C. Fontàs, C. Palet, M. Muñoz, *Desalination*, 200 (1–3), 2006, 100-102.
16. C. R. Woolard, R. L. Irvine, *Water Res*, 29, 1995, 1159-1168
17. F. S. Parker, *Applications of infrared, raman, and resonance raman spectroscopy in biochemistry*, Division of Plenum Publishing Corporation, USA, 1983.
18. S. A. Gordeyev, G. Yu. Nikolaeva, K. A. Prokhorov, R. Withnall, I. R. Dunkin, S. J. Shilton, P. P. Pashinin; *Laser Phys*, 11, 2001, 82–85.
19. S. Gunasekaran, B. Anita; *Indian J Pure Ap Phy*, 46, 2008, 833-838.
20. W. Kujawaki, A. Warszawski, W. Ratajczak, T. Porebski, W. Capalab, I. Ostrowskab, *Desalination*, 163, 2004, 287-296.
21. W. Cichy, J. Szymanowsky, *Environ Sci Technol*, 36, 2002, 2088-2093.
22. P. Venkateswaran, K. Palanivelu, *Vegetable oil as greener liquid membrana*, en *New Research on Hazardous Materials*, Ed. P. B. Wary Nova Science Publishers. Inc, New York, 2007.
23. R. Montelongo, A. J. Gordillo, E. M. Otazo, J. R. Villagómez, O. A. Acevedo, F. Prieto; *Dyna*, 75 (154), 2008, 5-18.
24. T. Tišler, J. Zagorc-Končan; *Water Air Soil Poll*; 97 (3-4), 1997, 315-322
25. M. T. A. Reis, O. M. F. Freitas, M. R. C. Ismael, J. M.R. Carvalho, *J Membr Sci*, 305 (1-2), 2007, 313-324.

4

MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN

4.1. Antecedentes

La extracción líquido-líquido es un procedimiento que consiste en separar una o varias sustancias disueltas en un disolvente mediante su transferencia a otro disolvente (que puede contener o no un agente extractante), en el primero. Aunque es una de las operaciones básicas más importantes empleada para la eliminación/purificación de sustancias, presenta el inconveniente de requerir una elevada cantidad de disolventes. Esto ha provocado que la extracción líquido-líquido sea catalogada como un procedimiento agresivo con el medio ambiente y que se hayan buscado alternativas más amigables como las membranas líquidas, en las cuales el disolvente o la mezcla extractante/disolvente que favorece la extracción está soportada en una matriz polimérica (membrana líquida soportada) o formando una barrera entre dos fases acuosas (membrana líquida de volumen y membrana líquida por emulsión).

A pesar de que estas dos últimas alternativas emplean un mínimo volumen de disolventes, presentan el inconveniente de su baja estabilidad y vida útil. Por ello, nuevas alternativas basadas en la tecnología de polímeros se han desarrollado en años recientes. Así, se crearon las membranas poliméricas de inclusión (PIM), las cuales se elaboran mediante la polimerización de un soporte que

al solidificar encapsulan el agente extractante el cual es el encargado de proporcionarle la selectividad. Esta alternativa ha demostrado ampliamente su utilidad en el transporte de una gran gama de especies químicas, especialmente iones metálicos. Debido a lo anterior en este proyecto se evalúa por primera vez la factibilidad de su utilización para llevar a cabo la eliminación/recuperación de fenol.

4.1.1. Membranas Líquidas

Las membranas líquidas son comparables a los sistemas tradicionales de extracción líquido-líquido pero con la ventaja de que los procesos de extracción y re-extracción se producen simultáneamente sin que deba alcanzarse un equilibrio necesariamente. Además, como consecuencia del estado físico de la membrana, los fenómenos de transferencia de masa suelen ser más rápidos ya que se facilitan los procesos de permeación, disolución y difusión. Imitando los procesos de extracción líquido-líquido modernos que utilizan agentes extractantes, se han desarrollado membranas líquidas en las que la adición de un agente extractante o transportador (acarreador) soluble en la fase membrana aumenta la selectividad del transporte por sus interacciones específicas y reversibles con las especies a transportar. El pequeño volumen de solución orgánica consumido permite que se utilicen sustancias que resultarían demasiado caras para un sistema de extracción líquido-líquido convencional [1].

Los diferentes tipos de membranas líquidas son [2]:

4.1.1.1. Membranas líquidas de volumen (MLV)

Son el tipo de membranas más comunes y su comportamiento es similar al proceso de extracción, el acarreador que se utiliza es adicionado en un solvente orgánico. Los dos posibles dispositivos a utilizar son en forma de U (Figura 4.1 a) y H (Figura 4.1 b). El primer tipo de dispositivo es utilizado cuando la densidad de la membrana es mayor a la de la fase acuosa, en el caso contrario es utilizado un dispositivo en forma de H (Figura 4.1).

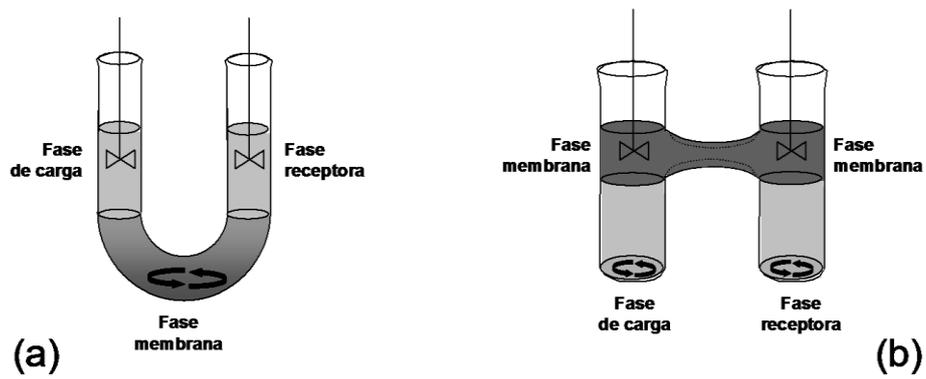


Figura 4.1. Dispositivos de la utilización de membranas líquidas de volumen. a) Forma de U, b) Forma de H

4.1.1.2. Membranas líquidas por emulsión (MLE)

Este tipo de membranas son preparadas al mezclar la fase de la membrana con una fase receptora. Al establecer una agitación rigurosa de estas fases inmiscibles se producirá una emulsión la cual será estabilizada al adicionar un surfactante (Figura 4.2). Posteriormente estas gotas de emulsión se mezclan con la fase de alimentación (carga).

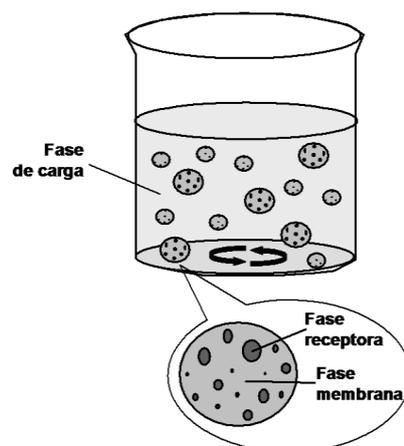


Figura 4.2. Membrana líquida de emulsión

4.1.1.3. Membranas líquidas soportadas (MLS)

Una de las configuraciones clásicas de este tipo de membrana es en la disposición plana (membranas líquidas soportadas), útil principalmente para estudios de laboratorio, pero con el inconveniente de una baja relación de área de membrana líquida (disolución orgánica) con respecto a la disolución acuosa, lo cual provoca que el transporte sea lento aunque la membrana sea muy delgada.

El otro tipo de configuración de este tipo de membranas soportadas es el de módulo de fibras huecas, las cuales son muy similares a las anteriores con la diferencia de que el soporte polimérico que constituye el cuerpo de la membrana es una fibra hueca con paredes porosas que retienen la fase líquida. Estas fibras pueden agruparse dentro de una carcasa para formar módulos de fibras huecas que aunque aumentan el costo del equipo, presenta la ventaja de permitir una introducción y recuperación de las fases líquidas mucho más sencillas en comparación con otro tipo de membranas líquidas. Tanto las membranas soportadas planas como las de fibra hueca se muestran en la Figura 4.3.

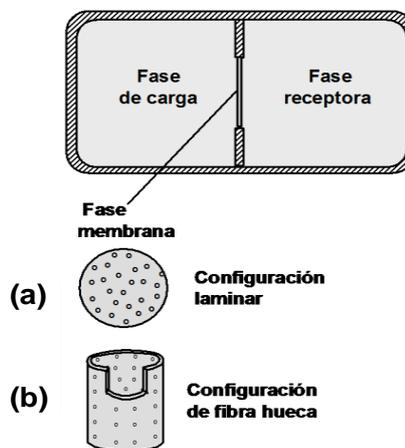


Figura 4.3. Esquema de una membrana líquida soportada

Este tipo de membranas presentan diferentes ventajas como el ahorro de energía y el mínimo consumo de disolventes, sin embargo presentan una pérdida de disolvente (baja estabilidad) debido en ocasiones a la solubilidad de la fase orgánica en las fases acuosas o bien, provocado por el daño

estructural al soporte poroso [3]. Para eliminar este problema se han desarrollado las membranas poliméricas de inclusión las cuales se describen a continuación.

4.1.2. Membranas Poliméricas de Inclusión

Las membranas poliméricas de inclusión (PIM) se encuentran formadas por una base polimérica, agente extractante y plastificante, los cuales forman una película delgada, estable y flexible con las ventajas de ser altamente selectivas, versátiles, con una excelente estabilidad y baja producción de residuos tóxicos [4].

Dentro de los componentes de la PIM, la base polimérica juega un papel importante ya que es el que provee la fuerza mecánica de la membrana y mejora su estabilidad, al mismo tiempo que crea un mínimo de obstáculo para el transporte de iones metálicos y compuestos orgánicos pequeños dentro de las membranas. A pesar de que existen un sin número de polímeros, el cloruro de polivinilo (PVC) y el triacetato de celulosa (CTA) han sido los más utilizados.

El transporte en las PIM es llevado a cabo por el acarreador el cual se encuentra solubilizado en la membrana para facilitar el transporte de las diferentes especies químicas de interés y así maximizar el flujo. Por otra parte, el rol del plastificante es penetrar entre las moléculas del polímero y “neutralizar” los grupos polares del polímero aumentando simplemente la distancia entre las fibras poliméricas y reduciendo así las fuerzas intermoleculares.

Este tipo de membranas se han utilizado para la eliminación de diferentes especies con un porcentaje de eliminación hasta del 99% de acuerdo a lo reportado en la Tabla 4.1 [5]. En ella puede observarse, al igual que como sucede en las MCA, que la mayoría de los estudios se encuentran enfocados al transporte de metales. Es por esta razón que en el presente trabajo se propone su utilización para llevar a cabo el transporte de fenol y moléculas similares a través de la variación de diversos factores químicos involucrados en la composición de la PIM y de las disoluciones de carga y descarga.

Tabla 4.1 Configuraciones de las PIM utilizadas para el transporte de diferentes especies [5].

<i>Soporte Polimérico</i>	<i>Acarreador</i>	<i>Plastificante/modificador</i>	<i>Especie Transportada</i>
PVC	Aliquat [®] 336	NPOE	Cr(VI), Tiourea Au(III) [6]
		Ninguno	Co(II), Ni(III), Cd(II), Cu(II), Cr(VI), 1-butanol
	D ₂ EHPA	Ninguno	Zn(II), U(VI), Pb(II)
	Cyphos II, 101	Ninguno	Zn(II)
PVC/PVDF	Cyphos II, 101	Ninguno	1-butanol
	Cyphos II, 102		
	Cyphos II, 104		
CTA/PVC	DNNS, DNNDS	NPOE/TBEP	H ⁺
	Aliquat [®] 336	NPOE, 1-tetradecanol, TBP	SCN ⁻ [7]
CTA	Aliquat [®] 336	Ninguno	As(V)
		TEHP	AuNPs, I ⁻
		NPPE	F ⁻ /OH ⁻ /HCO ₃ ⁻ /CH ₃ COO ⁻ /IO ₃ ⁻ / Cl ⁻ /BrO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻ /Br ⁻ /NO ₃ ⁻ /SCN ⁻ /MnO ₄ ⁻ /ClO ₄ ⁻ [8]
	Lasalocid A	NPOE	Cd(II), Pt(IV)
	t-DAPA		Cu(II)
	FFAT		Cr(VI)
	LSI	DOP	Pb(II)
	Cyanex [®] 272	NPPE	Zn(II), Cd(II), Pb(II)
		NPOE	In(III), Zn(II)
	Cyanex [®] 301	NPPE	Zn(II), Pb(II), Cd(II), Co(II)
		TBP	Am(III)
	Cyanex [®] 302	NPPE	Zn(II), Pb(II), Cd(II)
	Cyanex [®] 471X	NPOE	Hg(II)
	D ₂ EHPA	NPOE	BM [9]
	TOPO	NPOE	U(VI), Mo(VI), Ce(III), La(III), Eu(III), Lu(III), Cm(III), Am(III)
LIX [®] 84-1	TBEP	Cu(II)	

Abreviaciones: AuNPs, nanopartículas de oro; BM, azul de metileno; CTA, triacetato de celulosa; Cyanex 272, ácido Bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinico; Cyanex 301, Bis(2,4,4-trimetilpentil)ditiofosfinico; Cyanex 302, ácido Bis(2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfinico; Cyanex 471X, sulfuro de tri-isobutilfosfina; Cyphos IL101, cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio; Cyphos IL102, bromuro de trihexil(tetradecil)fosfonio; Cyphos IL104, trihexil(tetradecil)fosfonio-(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato; t-DAPA, ácido N-6-(t-dodecilamino)-2-piridincarboxílico; D₂EHPA, ácido Di(2-ethylhexil)fosfórico; DNNDS, ácido Di-nonil-naftalendisulfónico; DNNS, ácido Di-nonil-naftalensulfónico; DOP, Dioctil ftalato; FFAT, 5-(4-fenoxifenil)-6H-1,3,4-tiadiazin-2-amina, LSI, ionoforo selectivo a Pb(II); NPOE, 2-nitrofeniloctiléter; NPPE, 2-nitrofenilpentiléter; PVC, cloruro de polivinilo; PVDF, fluoruro de polivinileno; TBEP, tris(2-butoxi)etilfosfato; TBP, tri-n-butilfosfato; TEHP, tris-(2-ethylhexil)fosfato, TOPO, oxido de tri-n-octilfosfina.

4.2. Metodología

4.2.1. Transporte de fenol de disoluciones acuosas monocomponentes

4.2.1.1. Elaboración de la PIM

Para elaborar las PIM se empleó una solución al 2% de diferentes polímeros como soporte [triacetato de celulosa (CTA), acetato de celulosa (AC) o cloruro de polivinilo (PVC) (Aldrich)], y como acarreador al Cyanex[®] 923 [mezcla de óxidos de trialquilfosfinas (Cytec Co)], evaluando 2 diferentes plastificantes [2-Nitrofenil-octil-éter (NPOE) o 2-Nitrofenil-pentil-éter (NPPE) (Fluka)]. La mezcla se colocó en una caja petri de 9 cm de diámetro y se dejó evaporar toda la noche con lo cual se forma la membrana mediante la técnica de inmersión. Posteriormente dicha membrana es sumergida en agua desionizada 18.2 M Ω cm por un intervalo de 12 h como se observa en la Figura 4.4.



Figura 4.4. Esquema general para la elaboración de la membrana polimérica de inclusión (PIM)

4.2.1.2. Proceso de transporte

Un área de 11.34 cm² de la PIM preparada se puso en contacto con 200 mL de fenol en la fase de carga y 200 mL de hidróxido de sodio (J. T. Baker, ACS) como fase de descarga durante 7 h. El método de análisis de fenol fue el mismo que el descrito en la sección 3.2.2.

La evaluación de la efectividad del transporte de fenol se evaluó modificando el soporte polimérico, tipo y concentración de plastificante, concentración de agente extractante y composición de las fases de carga y descarga, alterando una variable cada vez.

4.2.2. Transporte de fenol de agua residual simulada a través de PIM

Se preparó una disolución de agua residual simulada dopando agua del río Tula con 25 ppm de fenol, 23 ppm de formaldehído, 0.5 ppm de urea y 0.3 ppm de fósforo simulando un agua residual de una industrial productora de resinas [10].

La metodología seguida para evaluar la efectividad del transporte de fenol presente en agua residual simulada contempló un diseño de experimentos Taguchi con tres factores (pH, concentración del agente extractante y concentración de plastificante) a dos niveles; esto basado en los resultados anteriores que permitieron establecer los aspectos que más influían en el transporte de fenol. Así, se evaluó el pH de solución acuosa, la concentración de extractante y la concentración de plastificante, mientras que la función respuesta a optimizar empleada fue el porcentaje de fenol transportado.

El procedimiento de la preparación de la membrana fue la misma que en 4.2.1.1, mientras que el transporte se realizó empleando la celda de la Figura 3.6. La fase de descarga fue hidróxido de sodio 0.25 M, ésta concentración fue propuesta después de analizar cada uno de los parámetros que influyen en el proceso de recuperación/transporte de fenol a través de la PIM, mientras que la concentración de fenol en la fase de carga se fijó en 25 ppm. Todos los experimentos se realizaron de acuerdo a las condiciones experimentales que se muestran en las Tablas 4.2 y 4.3. El análisis de los datos fue realizado con apoyo del programa estadístico MINITAB 15.

Tabla 4.2. Niveles reales de los valores codificados del diseño Taguchi

<i>Factor</i>	<i>Valor codificado</i>	
	<i>1</i>	<i>2</i>
pH	1	7
Concentración de Cyanex [Cy]	0.05 M	0.65 M
Concentración de plastificante [NPPE]	0.25 cm ³ NPPE/g CTA	2 cm ³ NPPE/g CTA

Tabla 4.3. Niveles de los valores codificados para el diseño Taguchi tres factores dos niveles

<i>Experimento</i>	<i>pH</i>	<i>[Cy]</i>	<i>[NPPE]</i>
1	1	1	1
2	1	1	1
3	1	1	2
4	1	1	2
5	1	2	1
6	1	2	1
7	1	2	2
8	1	2	2
9	2	1	1
10	2	1	1
11	2	1	2
12	2	1	2
13	2	2	1
14	2	2	1
15	2	2	2
16	2	2	2

4.2.3. Transporte y preconcentración de compuestos fenólicos a través de PIM

Otro de los problemas que existen en la actualidad es la presencia de antibióticos en diversos productos alimenticios como la leche, lo cual puede causar efectos perjudiciales para los

consumidores, como reacciones alérgicas, daño al hígado y trastornos gastrointestinales. Uno de estos medicamentos es la oxitetraciclina (OTC).

Para contribuir a la detección de este problema se realizó la extracción y transporte de oxitetraciclina como compuesto fenólico modelo, presente en muestras de leche. El proceso se optimizó mediante un diseño factorial Plackett-Burman (DEPB) considerando variables relacionadas tanto con la composición de la membrana como con la configuración utilizada para el transporte (Tabla 4.4), siendo en este caso, una celda de extracción en flujo a contracorriente tal como se muestra en la Figura 4.5.

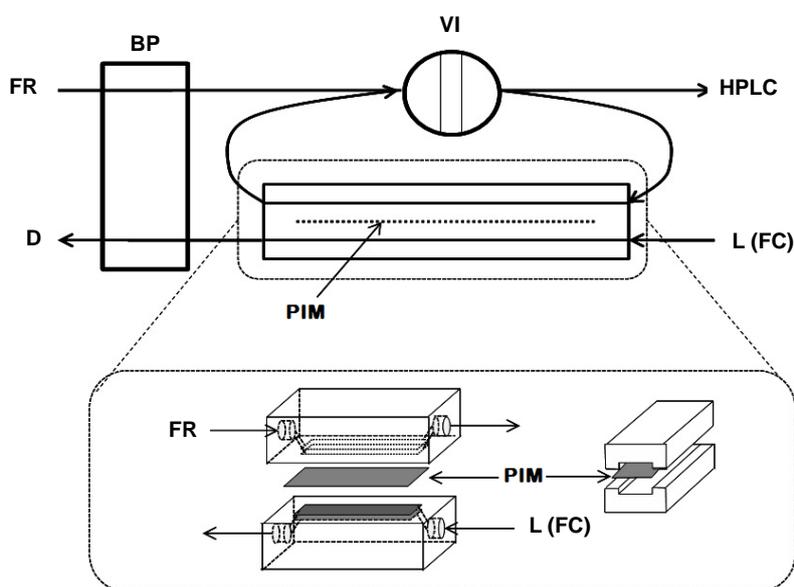


Figura 4.5. Experimentos de extracción de la OTC en leche. BP, Bomba peristáltica; D, Desechos; FC, Fase de carga; FR, Fase receptora; L, Muestra de leche; PIM, Membrana polimérica de inclusión; VI, Válvula de inyección.

La membrana se preparó de acuerdo a las especificaciones de la Tabla 4.4 con los siguientes componentes: solución polimérica acetato de celulosa (AC), acarreador Cyanex[®] 923 y como plastificante NPOE. Estas membranas se pusieron en contacto con 25 ml de la muestra de leche y 1 ml de HCl 0.5 M (Aldrich) como fase receptora a contracorriente por un periodo de extracción de aproximadamente 16 min (Figura 4.5). El análisis de la fase receptora se realizó en un equipo Perkin Elmer serie 200 equipado con un detector de UV-Vis a 360 nm y un inyector manual conectado a una válvula externa de 20 mL. La separación cromatográfica se llevó a cabo con una columna

Spheri-5 SDO (5 micras; 240 x 4,6 mm) de (PerkinElmer), mientras que la fase móvil fue de 0,01 ml L⁻¹ acuosa de ácido oxálico: metanol: acetonitrilo (64:18:18 v / v), con un caudal de 1,0 ml min⁻¹ [11].

Tabla 4.4. Niveles de los valores codificados utilizados durante la optimización aplicando un diseño de experimentos Plackett–Burman.

<i>Experimento</i>	<i>F</i>	<i>V</i>	<i>E</i>	<i>P</i>
1	-1	1	1	-1
2	1	-1	1	-1
3	1	-1	-1	-1
4	-1	1	-1	-1
5	1	1	-1	1
6	1	1	1	-1
7	1	1	-1	1
8	-1	-1	1	1
9	-1	1	1	1
10	1	-1	1	1
11	-1	-1	-1	-1
12	-1	-1	-1	1

Factores de control: (Nivel -1, Nivel 1): F, Velocidad de flujo (0.4, 1.6 ml/min); V, Volumen de muestra (25, 100 ml); E, Extractante (0.07, 3.39 g Cyanex[®] 923/1g CA); P, Plastificante (0.14, 0.69 g ONPOE/1g CA).

4.3. Resultados.

4.3.1. Evaluación de las PIM

De la misma manera que se llevó a cabo el estudio de las MCA, cada uno de los componentes que conforman la PIM fueron evaluados con la finalidad de determinar cuáles de ellos influyen

directamente en el proceso de extracción y re-extracción de fenol. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

4.3.1.1. Influencia del soporte polimérico

El soporte polimérico juega un papel muy importante en el proceso de transporte de especies ya que es el encargado de proporcionarle estabilidad mecánica a la membrana al mismo tiempo que requiere ser compatible con el agente extractante a utilizar. Los polímeros que se evaluaron en este trabajo fueron el acetato de celulosa (CA), triacetato de celulosa (CTA) y cloruro de polivinilo (PVC); los resultados se muestran en la Figura 4.6.

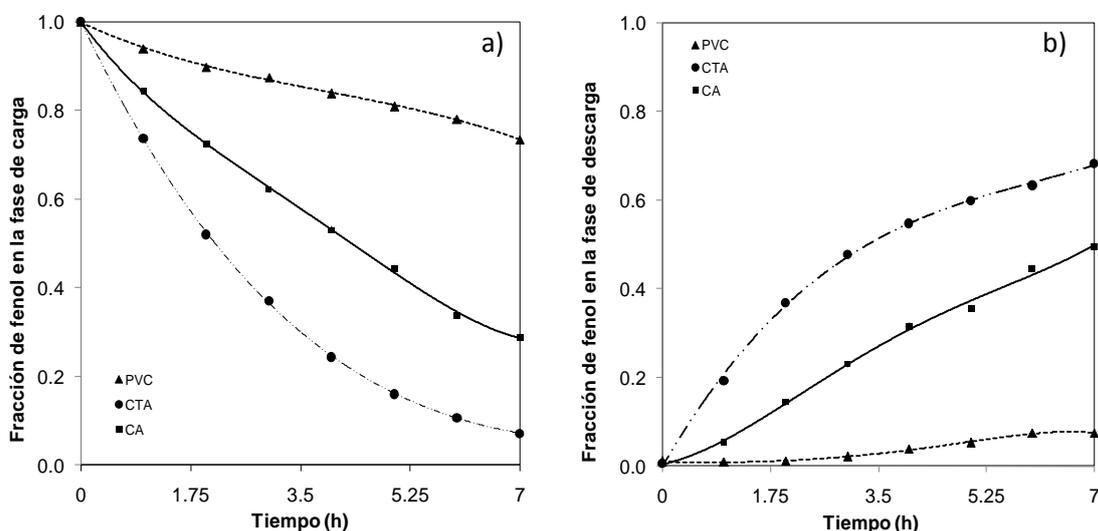


Figura 4.6. Pruebas de eliminación/recuperación de fenol con diferentes soportes poliméricos (CTA, CA y PVC). Condiciones experimentales: 1 cm³ NPOE/g de polímero, 0.5 M de Cyanex[®] 923, 25 ppm de fenol en la fase de carga a pH=2, con NaOH 0.25 M como fase de descarga, tiempo de análisis 7 h.

Aunque tanto el PVC como el CTA han sido utilizados para la elaboración de las PIM estos pueden proporcionar diferentes propiedades a la membrana. Como se puede observar en la Figura 4.6a, el porcentaje de extracción se favorece cuando se utiliza al triacetato de celulosa como soporte polimérico debido a la afinidad que existe entre éste y el agente extractante, situación que no se presenta con el PVC ya que la carga parcialmente negativa del oxígeno del grupo fosfórico presente en el Cyanex[®] 923 es repelida con la que posee el cloro del PVC, evitándose así la correcta formación de la PIM [12].

4.3.1.2. Influencia de la variación del tipo plastificante

Las cadenas del material polimérico que conforman a la PIM son rígidas, por lo que se utiliza un plastificante con la finalidad de penetrar entre sus moléculas y hacer más flexible a la membrana. Algunos de los plastificantes más utilizados hasta el momento para la elaboración de las membranas de inclusión son el 2-nitrofenil-octil-éter (NPOE), y el 2-nitrofenil-pentil-éter (NPPE) por lo cual se evaluaron para observar su influencia en el proceso de transporte de fenol; los resultados se muestran en la Figura 4.7.

Como se puede observar el porcentaje de extracción no se ve modificado después de 7 hrs de análisis, sin embargo el porcentaje de recuperación (Figura 4.7b) aumenta en aproximadamente un 10% cuando se utiliza el NPPE, esto puede atribuirse a que este plastificante es utilizado para moléculas neutras (como el fenol) a diferencia del NPOE que se utiliza para cationes. Debido a lo anterior el NPPE fue el plastificante propuesto para llevar a cabo las pruebas posteriores.

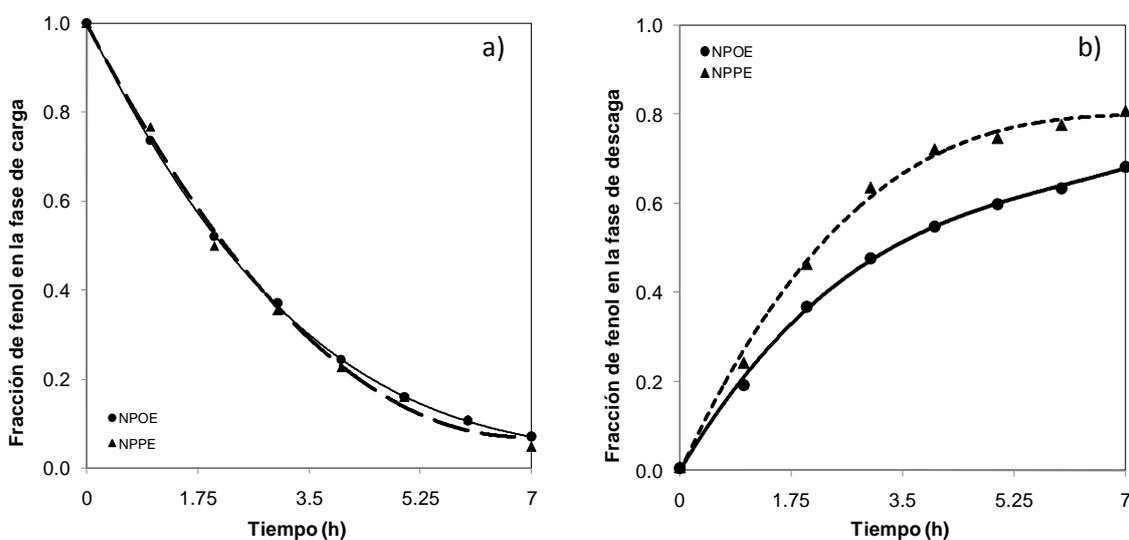


Figura 4.7. Pruebas de eliminación/recuperación de fenol con una PIM de CTA /2-Nitrofenil-octil-éter (NPOE) y 2-Nitrofenil-pentil-éter (NPPE). Condiciones experimentales: PIM, 1 cm³ plastificante/g CTA con 0.5 M de Cyanex[®] 923. Fase de carga, 25 ppm de fenol a pH=2, fase de descarga 0.25 M de NaOH, tiempo de análisis 7 h.

4.3.1.3. Influencia de la concentración del plastificante

Además de emplear un plastificante para disminuir la rigidez del material polimérico, se sabe de manera anticipada que este tiene una acción directa en la movilidad de los diferentes constituyentes de la membrana por lo que el estudio de este aspecto es muy importante; los resultados se muestran en la Tabla 4.5.

El incremento de plastificante en la PIM produce un incremento en la recuperación de fenol; sin embargo al aumentar hasta 2 cm³/g de CTA, estos porcentajes comienzan a disminuir debido a que el plastificante comienza a salir de la membrana a la fase acuosa junto con el Cyanex[®] 923 [4], por lo que en este caso se utilizará para subsecuentes experimentos 1 cm³/g de CTA.

Tabla 4.5. Porcentajes de extracción/re-extracción al modificar la concentración de plastificante. Fase de carga; 25 ppm de fenol pH=2; PIM, 0.5 M de Cyanex[®] 923; fase de descarga, NaOH 0.25 M; tiempo de análisis 7 h.

<i>cm³ NPPE/g CTA</i>	<i>% Extracción[*]</i>	<i>%Recuperación[*]</i>
0.0	91.56 (3.9)	62.42 (4.6)
0.2	93.23 (0.6)	65.39 (2.3)
0.5	95.55 (1.1)	78.79 (6.4)
1.0	95.28 (2.5)	80.92 (5.2)
2.0	94.60 (0.9)	79.19 (2.6)
6.4	92.15 (0.9)	78.19 (6.4)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=2.

4.3.1.4. Influencia de la concentración del agente extractante

Uno de los parámetros importantes para llevar a cabo el transporte de fenol es la cantidad de agente extractante incorporado en la PIM, debido a que éste interactúa con uno o más componentes de la fase de carga. Por esta razón se llevó a cabo la modificación de la concentración inicial de dicho agente acarreador en el momento de la síntesis de la PIM en un intervalo de 0 a 0.65 M. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Porcentajes de extracción/re-extracción al variar la concentración de Cyanex[®] 923 en la PIM. Fase de carga 25 ppm de fenol pH=2; fase de descarga 0.25 M de NaOH; tiempo de análisis 7 h

<i>Concentración de Cyanex (M)</i>	<i>% Extracción*</i>	<i>% Recuperación*</i>
0.00	33.6 (1.8)	26.82 (8.9)
0.05	93.57 (10.0)	75.03 (6.1)
0.10	95.28 (2.5)	80.92 (5.2)
0.50	94.93 (2.6)	85.56 (5.6)
0.65	91.31 (4.7)	63.68 (1.5)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=2.

Como se puede observar en la Tabla 4.6, aunque con una PIM blanco es posible llevar a cabo una remoción y transporte de fenol debido a la presencia del plastificante en la membrana, la incorporación del agente extractante produce un efecto sinérgico aumentando en gran medida el porcentaje de extracción de fenol y produciendo un transporte facilitado en donde a mayor cantidad de acarreador se tiene un mayor porcentaje de recuperación. Es importante observar que esta tendencia no se aplica a una concentración de 0.65 M de Cyanex[®] 923 ya que en este caso el exceso de extractante afecta las propiedades físicas de la membrana impidiendo una adecuada polimerización, lo cual se refleja en que el material no puede ser manipulado con facilidad. Esto último afecta la difusión del fenol dentro de la PIM por lo que el porcentaje de recuperación es bajo.

4.3.1.5 Influencia del pH en la fase de carga

El pH es uno de los factores químicos que más influyen en la eliminación de fenol cuando se utilizan las PIM, ya que éste parámetro determina la forma química del analito en disolución acuosa. Para determinar el valor óptimo del pH en la solución de carga se evaluó este parámetro modificando el medio en un intervalo de 1 a 11. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Porcentajes de extracción/re-extracción al variar el pH en la solución de carga. Condiciones experimentales: fase de carga, 25 ppm de fenol; PIM, 0.5 M de Cyanex 923 y 1 cm³ NPPE/g; fase de descarga, 0.25 M de NaOH; tiempo de análisis 7 h.

<i>pH</i>	<i>% Extracción</i> [*]	<i>% Recuperación</i> [*]
1	87.69 (1.1)	77.61 (1.4)
2	94.93 (2.6)	85.56 (5.6)
3	93.21(0.7)	62.34 (1.5)
5	85.26 (0.4)	63.06 (5.7)
7	89.94 (0.4)	66.56 (2.6)
9	50.9 (12.9)	37.67 (8.6)
11	25.17 (1.4)	12.74 (5.4)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=2.

Al igual que en el caso de las MCA, el mejor funcionamiento de la PIM se presenta en medios ácidos (pH=2) ya que al ser la especie predominante el fenol y no el fenolato, el proceso de extracción se ve favorecido debido al carácter no polar del extractante.

4.3.1.6. Influencia de la fase de descarga

Una vez que se llevó a cabo la variación de diversos parámetros en la fase de carga se prosiguió a variar la concentración de NaOH en la fase de descarga en un intervalo de 0.05 a 1 M. Como se puede observar en la Tabla 4.8 al aumentar la concentración de la fase de descarga no aumenta el porcentaje de extracción y re-extracción de manera significativa, lo cual puede atribuirse a que la etapa limitante del proceso es la difusión a través de la membrana y no propiamente la cantidad de NaOH presente en la fase de descarga, sin embargo, al aumentar la concentración de re-extractante (0.5 M o más) la fuerza iónica de la disolución se incrementa de forma considerable, dificultando el transporte facilitado.

Tabla 4.8. Porcentajes de extracción/re-extracción al variar la concentración de NaOH en la fase de descarga. Condiciones experimentales: fase de carga, 25 ppm de fenol pH=2; PIM, 0.5 M de Cyanex® 923; tiempo de análisis 7 h.

<i>Concentración de NaOH (M)</i>	<i>% Extracción *</i>	<i>% Recuperación *</i>
0.05	89.19 (1.6)	84.26 (0.9)
0.10	86.83 (2.3)	83.35 (4.8)
0.25	94.93 (2.6)	85.56 (5.6)
0.50	88.29 (0.4)	76.03 (7.0)
1.00	86.54 (2.3)	79.57 (2.3)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=2.

4.3.2. Aplicaciones de la PIM

En este caso la evaluación de las PIM se realizó primeramente en un agua sintética para posteriormente extrapolarla a una molécula más compleja como la oxitetraciclina.

4.3.2.1. Recuperación de fenol utilizando agua residual simulada

Para la evaluación de PIM en un agua residual simulada se llevó a cabo una optimización mediante un diseño Taguchi, el cual permite reducir el número de experimentos de tal manera que es posible conocer el efecto individual de los factores en estudio así como algunas de sus interacciones, ya que se pueden distinguir entre factores de control (fácilmente ajustables) y los factores de ruido (factores externos no controlables) [13]. Los resultados para el transporte de fenol se muestran en la Tabla 4.9.

Como puede observarse, a un pH de 1 se tienen los menores porcentajes de recuperación, debido probablemente a que al ser un medio muy drástico se destruye la membrana impidiendo así el buen funcionamiento de ésta, situación que no se presenta con un pH de 7.

Otra de las variables a estudiar en este diseño de experimentos fue la concentración de plastificante. Una concentración alta de NPPE presenta un aumento en el porcentaje de recuperación de fenol aún

en medios muy ácidos, con lo que podríamos suponer que está ayudando a la estabilización de la membrana haciendo que la destrucción del polímero sea menor. No se debe olvidar que el papel del plastificante es aumentar la distancia entre las moléculas del polímero, por lo que una cantidad mayor de este permitirá una separación mayor y por lo tanto un mejor ordenamiento del Cyanex[®] 923 dentro de la PIM, con lo que permite que el transporte se mantenga constante, aunque su baja estabilidad mecánica no permite que sean las condiciones óptimas de extracción

Tabla 4.9. Niveles de los valores codificados para el diseño Taguchi tres factores dos niveles y sus resultados de recuperación de fenol.

<i>Experimento</i>	<i>pH</i>	<i>[Cy]</i>	<i>[NPPE]</i>	<i>% Extracción</i>	<i>% Recuperación</i>
1	1	1	1	89.96	68.31
2	1	1	1	87.93	68.43
3	1	1	2	89.41	77.36
4	1	1	2	88.76	76.39
5	1	2	1	82.17	49.97
6	1	2	1	87.35	51.15
7	1	2	2	89.53	82.88
8	1	2	2	87.97	80.09
9	2	1	1	91.3	77.63
10	2	1	1	91.44	80.69
11	2	1	2	94.37	85.18
12	2	1	2	93.87	87.95
13	2	2	1	84.74	74.25
14	2	2	1	84.34	72.87
15	2	2	2	86.9	73.58
16	2	2	2	89.33	79.13

De acuerdo a todo lo anterior se consideró como las condiciones óptimas para llevar a cabo el transporte de fenol un pH de 7, 0.05 M de Cyanex[®] 923 y 2 cm³ de NPPE/g CTA con un porcentaje de recuperación de fenol esperado de 88.74% y un porcentaje de desviación estándar relativa de 2.46.

Para corroborar los resultados se llevó a cabo el experimento confirmatorio. Bajo las condiciones experimentales óptimas, el porcentaje de recuperación obtenido fue de 84.5 (%DSR=2.91), mientras que el esperado como ya se mencionó era del 88.74%. El coeficiente de variación entre estos datos es

de 3.46, $t_{\text{calculada}}=8.98$ mientras que la $t_{\text{crítica}}=12.71$ con nivel de confianza del 0.95, lo cual demuestra que los datos no presentan diferencias significativas.

Con las condiciones establecidas anteriormente se prosiguió a la evaluación del agua residual simulada obteniéndose los resultados que se muestran en la Figura 4.8.

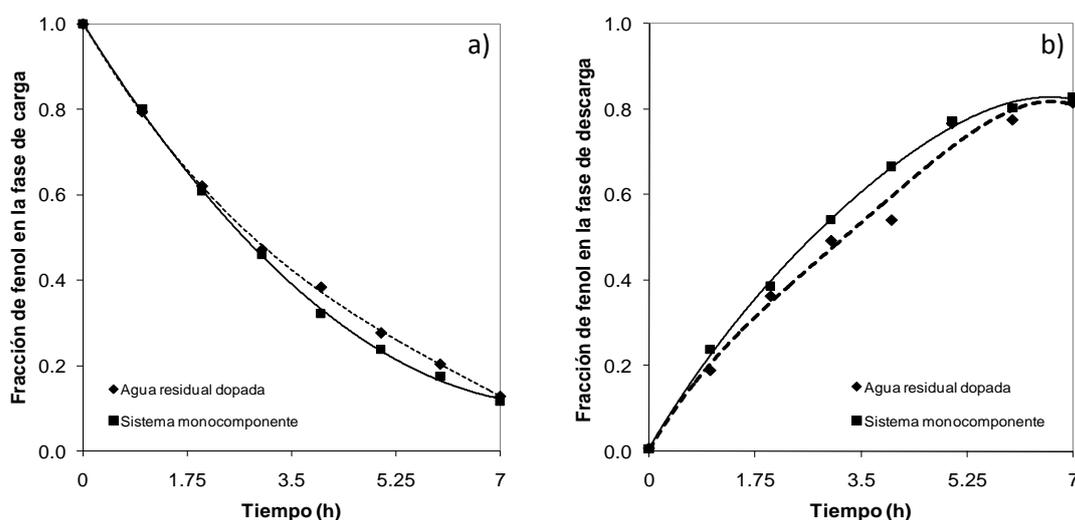


Figura 4.8. Comparativo de transporte de fenol utilizando un sistema monocomponente (25 ppm de fenol en agua desionizada) y un agua real simulada (muestra del Río Tula dopada con 25 ppm de fenol, 23 ppm de formaldehído, 0.5 ppm de urea y 0.3 ppm de fósforo). Condiciones experimentales: PIM, 0.05 M de Cyanex[®] 923 con 2.00 cm³ NPPE/g CTA, fase de descarga, 0.25 M de NaOH.

Tiempo de análisis, 7 h.

De acuerdo a la Figura 4.8, la extracción y recuperación de fenol no se modifica al cambiar la fase de carga por un agua residual simulada (muestra del Río Tula dopada con 25 ppm de fenol, 23 ppm de formaldehído, 0.5 ppm de urea y 0.3 ppm de fósforo), con lo cual se puede suponer que los sitios activos de la PIM no son envenenados por los diversos compuestos que se presentan en la fase de carga indicando así que es selectiva para fenol. Para comprobar lo anterior se realizó el análisis de la demanda química de oxígeno (DQO) [14] en ambas fases, los cuales muestran un cambio atribuible principalmente a la cantidad de fenol transportado, ya que se puede observar que solo el 4.5% de los componentes presentes en el agua real simulada pasan a la fase de descarga (Tabla 4.10), con lo que se puede concluir que este método puede ser aplicable en muestras reales con una buena selectividad hacia fenol.

Tabla 4.10. Valores de DQO de agua residual simulada para el proceso de transporte de fenol. Condiciones experimentales: fase de carga, 25ppm de fenol pH=2; PIM 0.05 M de Cyanex[®] 923 con 2.00 cm³ NPPE/g CTA; fase de descarga, 0.25 M de NaOH; tiempo de análisis 7 h.

<i>Sistema</i>	<i>Composición de la fase de carga</i>	<i>DQO_{inicial}</i> <i>(mg de O₂/L)</i>		<i>DQO_{final}</i> <i>(mg de O₂/L)</i>	
		<i>Fase de carga</i>	<i>Fase de descarga</i>	<i>Fase de carga</i>	<i>Fase de descarga</i>
		Mono-componente	50 ppm de fenol en agua desionizada	136.59	3.85
Agua real simulada	Muestra del Río Tula dopada con 50 ppm de fenol, 23 ppm de formaldehído, 0.5 ppm de urea y 0.3 ppm de fósforo	762.57	1.14	609.77	136.20

Una vez que se observó que no existe una variación significativa entre el agua residual simulada y el sistema monocomponente, se prosiguió a realizar un proceso de transporte continuo, para lo cual se realizaron adiciones constantes de fenol a una solución acuosa (renovación de la solución a aproximadamente 50 ppm de analito en agua desionizada) por un lapso de 12 horas con los resultados que se muestran en la Figura 4.9.

Como se puede observar en la Figura 4.9a la eliminación de fenol a las primeras 3 horas es de aproximadamente el 62%; esta cantidad se incrementa en cada una de las extracciones hasta un 79% lo cual está indicando que el proceso de recuperación de fenol utilizando la PIM es más eficiente conforme pasa el tiempo. Con respecto al proceso de recuperación, se puede observar en la Figura 4.9b que se pueden re-extraer hasta 129 ppm de fenol sin que la PIM se sature o pierda estabilidad.

Con todo lo anterior se puede concluir que las PIM pueden ser aplicadas para la eliminación de fenol en sistemas reales por lo cual se prosiguió a realizar la extrapolación a una molécula más compleja.

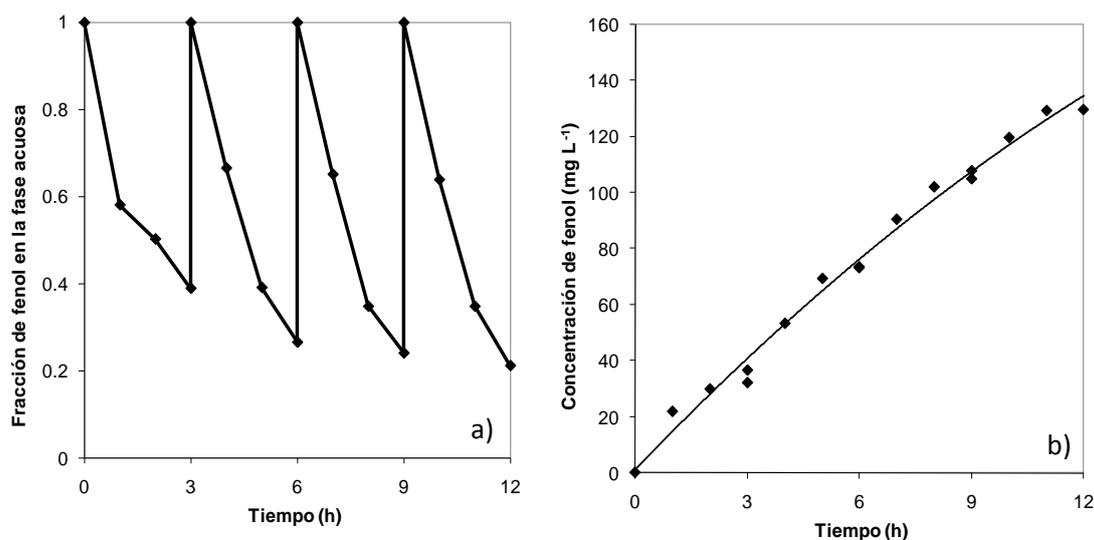


Figura 4.9. Pruebas de extracción continua en un sistema monocomponente. Condiciones experimentales: fase de carga, 50 ppm de fenol pH=7; fase de descarga, PIM 0.05 M de Cyanex[®] 923 con 2.00 cm³ NPPE/g CTA; fase de descarga, NaOH 0.25 M; tiempo de análisis 12 h.

4.3.2.2. Transporte y preconcentración de compuestos fenólicos a través de PIM

En este caso, las PIM fueron evaluadas mediante análisis por inyección en flujo para la preconcentración de la oxitetraciclina (OTC) la cual presenta grupos fenólicos en su estructura (Figura 4.10). La OTC es utilizada ampliamente para la prevención de infecciones bacterianas en el ganado vacuno debido a que es un antibiótico de amplio espectro capaz de eliminar a bacterias y organismos patógenos resistentes a agentes antimicrobianos inhibidores de la pared celular [15]. Lo anterior es un problema ya que la OTC puede ser excretada en la leche y causar efectos perjudiciales para los consumidores, como reacciones alérgicas, daño al hígado y trastornos gastrointestinales [15-16] por lo que la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO), la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Unión Europea (UE) han establecido un límite máximo de 0.1 mg L⁻¹ del OTC en la leche [16].

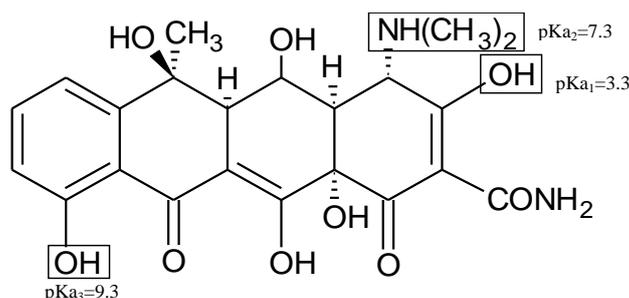


Figura 4.10. Estructura de la OTC [17]

La experimentación se basó en un diseño de experimentos Plackett–Burman (DEPB) [13], considerando el estudio de cuatro factores en doce experimentos de acuerdo a lo siguiente: cada una de las variables del proceso en flujo fue propuesta de tal forma que permitan una correcta extracción de la OTC presente en la muestra de leche, mientras que las variables referentes a la composición de la PIM fueron seleccionadas por la importancia que tienen en el proceso de extracción ya que el extractante es el encargado de llevar a cabo el proceso de extracción, mientras que el rol del plastificante es facilitar al ordenamiento del Cyanex[®] 923 dentro de la PIM. En la Tabla 4.11 se muestran los resultados del DEPB, los cuales fueron analizados con el programa MINITAB 15.

En la Figura 4.11 se puede observar que la concentración de extractante presenta un efecto negativo, al mismo tiempo que es la variable que más influye en el proceso de extracción de la OTC. Esto puede estar relacionado con la viscosidad que el Cyanex[®] 923 proporciona a la membrana, ya que al incrementar las concentraciones de acarreador aumenta la viscosidad y como consecuencia una baja difusión del analito a través de la membrana [18].

Por otro lado también se observa que cuando se utiliza un elevado volumen de muestra la extracción de OTC disminuye, lo cual permite suponer que existe una saturación de los sitios activos de la membrana y por lo tanto un decremento en la señal. Por otro lado el flujo es la variable que menos contribuye al proceso de extracción por lo que se puede decir que existe una alta interacción entre el analito y el extractante presente en la PIM.

Tabla 4.11. Resultados obtenidos durante la optimización aplicando un diseño de experimentos Plackett–Burman

<i>Experimento</i>	<i>F</i>	<i>V</i>	<i>E</i>	<i>P</i>	<i>Altura de pico (mV)</i>
1	-1	1	1	-1	2587
2	1	-1	1	-1	3574
3	1	-1	-1	-1	6492
4	-1	1	-1	-1	2891
5	1	1	-1	1	4473
6	1	1	1	-1	207
7	1	1	-1	1	4077
8	-1	-1	1	1	2931
9	-1	1	1	1	3754
10	1	-1	1	1	2069
11	-1	-1	-1	-1	3708
12	-1	-1	-1	1	2048

Notación: (Nivel -1, Nivel 1): F, Velocidad de flujo (0.4, 1.6 ml/min); V, Volumen de muestra (25, 100 ml); E, Extractante (0.07, 3.39 g Cyanex[®] 923/g CA); P, Plastificante (0.14, 0.69 g NPOE/g CA).

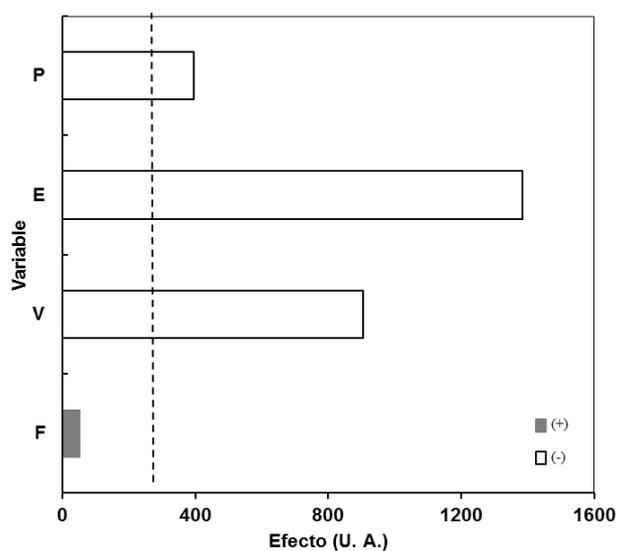


Figura 4.11. Principales efectos de cada una de las variables analizadas para la extracción de OTC obtenidos del diseño Plackett-Burman. ■ Efecto positivo; □ efecto negativo; (F) flujo; (V) volumen de la muestra; (E) extractante; (P) plastificante.

De los resultados anteriores se sabe que las condiciones óptimas para llevar a cabo la extracción son: volumen de muestra, 25 mL; flujo, 1.6 mL min⁻¹; concentración de Cyanex[®] 923, 0.07 g Cyanex[®] 923/ 1g CA y cantidad NPOE 0.14 g NPOE/1g CA

Bajo estas condiciones se evaluaron los parámetros analíticos que se muestran en la Tabla 4.12. Es importante mencionar que para determinar la precisión del método propuesto se utilizó la repetitibilidad “intra e inter día” de acuerdo a los lineamientos de E.U. (0.5X, 1.0X y 2.0X de los límites permisibles de OTC presente en leche).

Otro factor evaluado, fue la variación en el proceso de cuantificación de la OTC cuando se encuentra en presencia de diferentes medicamentos también presentes en la leche como tetraciclina, clortetraciclina, amoxicilina, penicilina G, ciproflaxin y enroflaxin [19-20]. Para esto se colocó una relación 5:1 de medicamento/OTC. Es importante mencionar que un compuesto es considerado como interferente cuando causa una variación mayor o igual al 5%, con lo que se puede concluir de acuerdo a los resultados obtenidos que las tetraciclinas y las penicilina G no interfieren en la determinación, mientras que las quinolonas evaluadas producen un decremento en la señal del 20%, sin embargo es poco probable que estas concentraciones se encuentren presentes en la leche.

Con todo lo anterior se puede concluir que es factible la utilización de las PIM para llevar a cabo la pre-concentración de OTC presente en muestras de leche en comparación con la extracción en fase sólida, la cual contempla varias etapas, al mismo tiempo que carece de selectividad.

Tabla 4.12 Parámetros obtenidos de la curva de calibración para la cuantificación de OTC mediante HPLC-PIM

<i>Parámetros</i>		<i>Valor</i>
Pendiente (mV L mg ⁻¹)		19646±890
Intersección (mV)		37.86±110
Coeficiente de correlación (r ²)		0.998
Limite de detección (mg L ⁻¹)		0.008
Limite de cuantificación (mg L ⁻¹)		0.027
Rango de linealidad (mg L ⁻¹)		0.04-0.20
Repetibilidad intra-día ^a	0.05 mg L ⁻¹	5.6
(RSD, n=3)	0.10 mg L ⁻¹	4.2
	0.20 mg L ⁻¹	2.7
Repetibilidad inter-día ^b	0.05 mg L ⁻¹	5.4
(RSD, n=3)	0.10 mg L ⁻¹	4.8
	0.20 mg L ⁻¹	3.5

^a Determinada realizando tres repeticiones utilizando la misma membrana

^b Determinada realizando tres repeticiones utilizando diferentes membranas

RSD=Desviación estándar relativa

4.4. Conclusiones

Una vez analizados los resultados obtenidos se puede concluir que es posible la aplicación de las PIM en la extracción y transporte de especies fenólicas de forma efectiva.

Si bien son diversos los factores químicos que contribuyen a la efectividad de la membrana, un aspecto fundamental es la presencia del plastificante, el cual disminuye el efecto corrosivo de un medio ácido sobre la PIM. Sin embargo, la utilización de altas concentraciones de extractante y plastificante ocasionan una disminución en la estabilidad mecánica de la membrana lo cual no favorece un aumento en el porcentaje de recuperación.

Es importante resaltar que es posible obtener un 84.47% de recuperación de fenol en condiciones óptimas (pH de 7, 0.05 M de Cyanex[®] 923 y 2 cm³ NPPE/1g CTA); mismo que no se ve afectado con el cambio de la fase de carga de una ideal a un agua sintética (agua de la llave enriquecida con 50 ppm de fenol, 23 ppm de formaldehído, 0.5 ppm de urea y 0.3 ppm de fósforo) lo cual indica que es una buena alternativa para el tratamiento de efluentes contaminados con fenol.

También se desarrolló un método de transporte y preconcentración para OTC presente en muestras de leche el cual consistió en elaborar una PIM con ventajas como ahorro de energía y baja producción de desechos. Este método presenta una facilidad y rapidez de análisis al mismo tiempo que una alta selectividad ya que de los diferentes fármacos analizados como posibles interferentes (tetraciclina, clortetraciclina, amoxicilina, penicilina G, ciproflaxin y enroflaxin) únicamente las quinolonas producen una disminución en la señal de la OTC, aunque cabe resaltar que las cantidades en las cuales fueron utilizadas son superiores a las reportadas por lo cual es una buena alternativa para su cuantificación.

4.5. Referencias

1. M. C. Porter, *Handbook of industrial membrane technology*, Noyes Publications, USA, 1990.
2. M. E. Páez-Hernández, M. T. Ramirez-Silva, C. A. Galán-Vidal, *Environmental applications of liquid membranes*, en *Applications of Analytical Chemistry in Environmental Research*. Ed. M. E. Palomar et. al. Research Signpost Publishes, India, 2005.
3. T. Araki, H. Tsukube, *Liquid Membranes: Chemical Applications*, Library of Congress Cataloging in Publication Data, Florida, 1990.
4. L. D. Nghiem, P. Mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, *J Membr Sci*, 281 (1–2), 2006, 7–41.
5. M. I. G. S. Almeida, R. W. Cattrall, S. D. Kolev; *J Membr Sci*, 415 (416), 2012, 9–23.
6. Y. Y. N. Bonggotgetsakul, M. Ashokkumar, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, *J Membr Sci*, 365, 2010, 242–247.
7. Y. Cho, C. Xu, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, *J Membr Sci*, 367, 2011, 85–90.
8. S. Sodaye, G. Suresh, A.K. Pandey, A. Goswami, *J Membr Sci*, 295, 2007, 108–113.

9. S. Aitali, O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, M. Benamor, *Procedia Engineering*, 33, 2012, 38-46.
10. T. Tišler, J. Zagorc-Končan; *Water Air Soil Poll*; 97 (3-4), 1997, 315-322.
11. E. Brandšteterová, P. Kubalec, L. Bovanová, P. Simko, A. Bednářokova, L. Machácková, *Z. Lebensm Unters Forsch A*, 205, 1997, 311-315.
12. A. M. StJohn, R. W. Cattrall, S. D. Kolev, *J Membr Sci*, 364, 2010, 354-361
13. H. Gutiérrez, R. de la Vara, *Análisis y diseño de experimentos*, Mac Graw Hill, México, 2004.
14. NMX-AA-030-SCFI-2001: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-030-SCFI-2001.pdf>
15. I. Chopra, M. Roberts, *Microbiol Mol Biol Rev*, 65, 2001, 232-260.
16. J. M. Miranda, A. Mondragon, J. A. Rodriguez, M. Guarddon, C. G. Nebot, C. A. Galán-Vidal, C. Coronel-Olivares, *CyTA, Journal of Food*, 8, 2010, 15-21.
17. Z. Qiang, C. Adams, *Water Res.* 38, 2004, 2874-2890.
18. A. Tor, G. Arslan, H. Muslu, A. Celiktas, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, *J Membr Sci*, 329, 2009, 169-174.
19. L. Suojala, H. Simojoki, K. Mustonen, L. Kaartinen, S. Pyörälä, *J Dairy Sci*, 93, 2010, 1960-1969.
20. T.M.A. Santos, L. S. Caixeta, V. S. Machado, A. K. Rauf, R. O. Gilbert, R. C. Bicalho, *Vet Microbiol*, 145, 2010, 84-89.

5***RESINAS IMPREGNADAS POR SOLVENTES***

5.1. Antecedentes

Para llevar a cabo la eliminación de compuestos tóxicos han surgido diversas propuestas de interés, tales como las resinas impregnadas por solventes (SIR), la cual es una tecnología híbrida entre la extracción líquido-líquido y resinas por intercambio iónico teniendo como principal característica la alta selectividad para la recuperación de metales de alto valor añadido, de especies metálicas y de contaminantes orgánicos.

Debido a lo anterior, el presente trabajo además de contemplar a los polímeros impregnados de los capítulos anteriores, trata la adsorción de fenol mediante SIR con Cyanex[®] 923.

5.1.1 Resinas

Una resina es un material polimérico constituido de pequeñas unidades denominadas monómero, que no son más que una agrupación definida de átomos que se repiten para formar el polímero. Pueden

ser adicionadas con un catalizador o acelerador con la finalidad de obtener una estructura tridimensional [1].

Durante mucho tiempo, las resinas se han utilizado como alimento, medicamento y como un componente en la formación de tintes y barnices. Las primeras resinas utilizadas son de origen natural, las cuales se obtienen como resultado de una lesión en la corteza de diferentes árboles de donde emana en forma de líquido viscoso. Se sabe que en los tocones de los árboles se efectúa una resinificación responsable de las características de la resina, por ejemplo, el pino Sauri alcanza un promedio de edad de mil años al igual que su resina la cual es soluble en agua a diferencia del ámbar que es una resina fósil. Lo anterior indica que el tiempo de polimerización de la oleoresina a la resina y de esta al ámbar debe ser estimado en eras geológicas [2].

Dentro de los usos que se le han dado actualmente a éste tipo de resinas se extiende el de intercambiadores iónicos, un ejemplo de ellos es la chitina, chitosan, celulosa, ácido algínico, dextrano, agarosa y sus derivados.

La chitina y chitosan son dos polisacáridos naturales que han mostrado buenas propiedades para llevar a cabo la fijación de los metales. La chitina es un polímero lineal de alto peso molecular de la N-acetil-D-glucosamina que abunda en las paredes celulares de algunos hongos y en el caparazón de crustáceos como cangrejos, langostas y langostinos mientras que el chitosan es un derivado de la chitina y que se obtiene por hidrólisis de esta última, y consiste en uniones de D-glucosamina. La presencia de nitrógeno en su estructura hace que sean susceptibles de emplearse con polímeros quelantes de metales [3-4]

El ácido algínico es un polisacárido lineal formado por dos monómeros, el ácido D-manurónico y el ácido L-gulurónico. Es un componente del esqueleto de las algas pardas de donde es aislado [5]. Debido a esta función de soporte, el ácido algínico destaca por ser un polímero fuerte y a la vez flexible, propiedad que ha determinado sus aplicaciones industriales. Este ácido puede ser soluble o insoluble en el agua dependiendo del catión al cual se encuentre asociado a su sal. Las sales sódicas o de otros metales alcalinos son solubles, mientras que las sales de metales polivalentes, como calcio

son insolubles con excepción del magnesio. Los cationes polivalentes se unen al polímero donde encuentran dos residuos de ácido gulurónico cercanos, por lo que se considera que estos cationes son los responsables del entrecruzamiento de la cadena polimérica. Esta afinidad por los cationes polivalentes unida a la insolubilidad del polímero resultante, indica su posible aplicabilidad como extractante de metales [6].

La celulosa natural tiene propiedades intercambiadoras debido al pequeño número de grupos carboxilo presentes en su estructura. Se emplea como estructura base para, mediante derivatización, dar lugar a intercambiadores catiónicos como la carboximetilcelulosa o aniónicos como la di-etil-amino-etil celulosa. Ésta junto con el dextrano y la agarosa son matrices comúnmente empleadas en cromatografía de intercambio iónico y en la separación de proteínas ya que al tener poros de gran tamaño permite la separación de biomoléculas cargadas. Sus nombres comerciales son sephadex (dextrano), sepharose (azarosa) y sephacel (celulosa) [7].

Los materiales poliméricos más habituales en las aplicaciones de intercambio iónico en la industria son las resinas sintéticas de intercambio iónico, las cuales están compuestas por retículos de polímeros lineales de cierto grado de uniones cruzadas entre las cadenas, que contienen grupos fijos de cationes o aniones. El desarrollo de las resinas sintéticas comenzó con la síntesis de las mismas mediante polimerización por condensación (fenol-formaldehído, epíclorhidrina-amina) y, posteriormente se sintetizaron mediante polimerización por adición. La mayoría de las resinas comerciales están basadas en una estructura de divinilbenceno, debido a la resistencia que presentan a altas temperaturas, a diversos compuestos químicos y a su estabilidad en todo el rango de pH. Para la fabricación de la matriz polimérica, el estireno y divinilbenceno (insolubles en agua) se mezclan mediante un agitador a gran velocidad rompiendo la mezcla en pequeñas esferas; dependiendo de la cantidad de copolímero de estireno y de p-divinil benceno se puede tener un grado de entrecruzamiento que se desee según la fracción de divinilbenceno empleada en su preparación (generalmente entre 4 y 12%) el cual le confiere estabilidad, insolubilidad, resistencia mecánica, la capacidad de hincharse y absorber agua de la resina [8].

El hinchado de un polímero se produce cuando el disolvente penetra en los poros de la estructura polimérica, ensanchándolos y abriendo su estructura. A simple vista, se observa un aumento en el volumen que ocupa la resina. El proceso de hinchamiento favorece la permeabilidad de los iones en la matriz de la resina y mejora la accesibilidad a los grupos funcionales. Como inconveniente, el aumento de tamaño de la resina puede dar problemas de exceso de presión si la resina se encuentra empaquetada en la columna y también que la resina sufra procesos de hinchado y deshinchado afecta a la estabilidad mecánica del polímero.

Las resinas de intercambio iónico de estireno-divinilbenceno se clasifican de acuerdo a lo siguiente.

5.1.2. Tipos de resinas

Las resinas pueden clasificarse en función de su estructura de la red polimérica y el tipo de grupo funcional.

5.1.2.1. Conforme a su estructura de red [9]

- **Tipo gel:** También conocidas como resinas microporosas ya que tienen poros relativamente pequeños. En estas resinas el fenómeno de hinchamiento es muy importante ya que se hinchan en mayor o menor medida en función del agente entrecruzante empleado durante la polimerización y el disolvente que se encuentra en la resina. Como ejemplo de estas encontramos las de baja proporción de divinilbenceno la cual se hinchara mucho en disolución acuosa y permitirá la difusión de iones de gran tamaño
- **Resinas macroporosas:** También llamadas macroreticulares. Durante la síntesis de estas resinas a partir de sus monómeros se utiliza un co-solvente que actúa interponiéndose entre las cadenas poliméricas creando grandes superficies internas. Este disolvente se elimina una vez formada la estructura rígida del polímero. Las esferas formadas tienen una relación área/volumen mayor que las resinas tipo gel y por lo tanto mayor capacidad de intercambio.

- Resinas isoporosas: Se caracterizan por tener un tamaño de poro uniforme, con lo que aumenta la permeabilidad de los iones en el interior de la red. Son resinas de alta capacidad, regeneración eficiente y costo más bajo que las macroporosas.

5.1.2.2. Conforme al grupo funcional

Existen seis tipos diferentes principalmente: catiónica fuerte, catiónica débil, aniónica fuerte, aniónica débil, quelante e impregnada [10].

- Resinas catiónicas fuertes: son capaces de eliminar todos los cationes del agua. Presentan una máxima selectividad para los cationes trivalentes, intermedia para los divalentes e inferior para los monovalentes. Se emplea en el ablandamiento en ciclo sódico, regeneración de NaCl en la desmineralización del ciclo del hidrógeno regenerando ácido. La velocidad de intercambio es rápida, son estables y pueden durar hasta 20 años o más. En el ablandamiento se regeneran con solución de NaCl al 10% empleando de 100 a 300 g de NaCl por litro. Se hinchan poco menos del 8%, al pasar de la forma Na^+ a la H^+ . Las resinas catiónicas resisten temperaturas altas de más de 100°C.
- Resinas catiónicas débiles: captan el calcio y magnesio de la alcalinidad bicarbonatada, liberando ácido carbónico que se puede eliminar de manera más simple y barata por desgasificación mediante aireación. No operan a pH inferior a 7, por lo que se necesita de una acción tamponante. Su capacidad es aproximadamente el doble de la catiónica fuerte y aunque su fuga de calcio es baja, es alta en sodio. Incluso se puede emplear en su regeneración el exceso de ácido dado en la regeneración de la catiónica fuerte. Su hinchamiento al pasar de la forma Na^+ a H^+ es alta del orden del 90%. También son más resistentes a los oxidantes como el cloro.

- Resinas aniónicas fuertes: Son capaces de eliminar todos los aniones de ácidos débiles o fuertes operando a cualquier pH. Su selectividad para los aniones divalentes es superior a los monovalentes. Son menos estables que las homólogas catiónicas, su duración es inferior y resisten temperaturas de límites inferiores. Absorben irreversiblemente los ácidos húmicos de descomposición vegetal, perdiendo capacidad. Para su protección se puede usar una columna previa de resina aniónica débil o de carbón activado.
- Resinas aniónicas débiles: Eliminan los aniones de los ácidos fuertes, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- pero no de los ácidos débiles, CO_3^- , CO_3H , SiO_3H , y no funcionan a pH superior a 6. Su capacidad es el doble de las aniónicas fuertes y resisten el ensuciamiento orgánico. Su hinchamiento es del orden del 20% en la forma OH^- . Aunque no eliminan el la sílice, son útiles situadas después de una catiónica fuerte para disminuir el costo de regenerantes y proteger las aniónicas fuertes de la materia orgánica y hasta eliminar color del agua.

De manera general, se puede decir que las diferencias más importantes son que las resinas fuertes operan a cualquier pH, pero tienen una capacidad más limitada que las débiles y deben de ser regeneradas más frecuentemente. Su regeneración es ineficiente e implica un alto costo, en cambio, las resinas débiles además de mayor capacidad se regeneran de manera casi estequiometría, es decir, con una cantidad mínima de regenerante, pero operan dentro de pH limitados y no captan todos los iones.

- Resinas quelantes [11]: En estas resinas el grupo funcional tiene las propiedades de un reactivo específico, ya que forman quelatos selectivamente con algunos iones metálicos. Los átomos mas frecuentes son azufre, nitrógeno, oxígeno y fósforo que forman enlaces de coordinación con los metales. Su ventaja sobre las demás es la selectividad que muestran hacia metales de transición y que el carácter de ácido débil del grupo funcional facilita la regeneración de la resina con un ácido mineral. No obstante son poco utilizadas en la industria por ser más caras que las anteriores y por tener una cinética de absorción más lenta. Desde el punto de vista de las interacciones iónicas en el electrolito, la resina acepta los contraiones que estén menos ligados a sus co-iones en la fase solución. Una resina sulfónica por ejemplo prefiere los iones monovalentes distintos del hidrógeno si el anión en la fase

solución proviene de un ácido débil. De una forma similar una resina catiónica aceptara cationes distintos del ion mercurio en una disolución que contenga cloruros. La resina quelante más conocida tiene como grupo funcional el ácido iminodiacético.

- Resinas impregnadas: Las características de este tipo de resinas se describirán a continuación.

5.1.3. Resinas Impregnadas con Solventes (SIR)

Las resinas de intercambio iónico presentan una gran selectividad para la separación de varios iones metálicos del agua, sin embargo no tienen una amplia aplicación a nivel industrial debido al tiempo que se necesita para poder llevar a cabo la separación y los costos que esto representa. Como una alternativa a estas desventajas se han desarrollado las resinas impregnadas con solventes (SIR) las cuales, como su nombre lo indica, consisten en resinas macroporosas comerciales impregnadas con solventes de extracción como se muestra en la Figura 5.1. El extractante (E) se inmoviliza en los poros de la resina, mientras el soluto (S) que se encuentra inicialmente en la fase acuosa se pone en contacto con la resina previamente impregnada para que se pueda llevar a cabo el proceso de extracción; en ese momento S reacciona con E para formar el complejo ES [12]. Este tipo de resinas fue utilizado primeramente por Warshawsky en 1974, quien impregnó resinas XAD-2 con α y β -difenilglyoxima para la eliminación de platino [13].

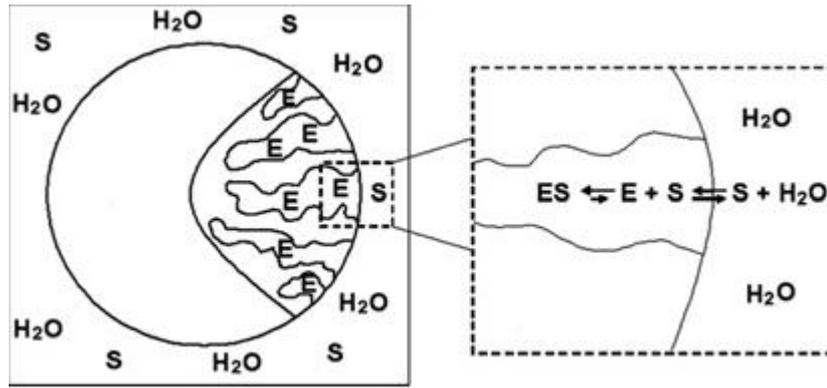


Figura 5.1. Esquema del mecanismo de extracción mediante una resina impregnada con solventes (SIR).

Las SIR tiene la capacidad de combinar las características y ventajas de las diversas técnicas de separación como [14]:

- La especificidad y la selectividad de solventes de extracción fácilmente disponibles
- El mecanismo directo de la interacción de los iones del metal con los solventes de extracción líquido/líquido.
- Carencia de formación de terceras fases.
- La impregnación de la resina permite que el extractante quede inmovilizado en todos los poros de la resina con lo que se aumenta la capacidad de adsorción del soluto a diferencia de las resinas de intercambio iónico en las cuales solamente la superficie es la que se encuentra disponible.
- La disminución de la pérdida del agente extractante a la fase acuosa.
- La posibilidad de tratar sin clarificar soluciones y/o adopción de un proceso líquido-sólido continuo de la separación.
- La posibilidad de ser reutilizadas después de un tratamiento de limpieza y re-impregnación con lo que se reducen los costos de operación.
- La facilidad de preparación y su versatilidad ya que se pueden utilizar diferentes resinas y extractantes.

Sin embargo, como toda técnica presenta ciertas desventajas como lo es la lixiviación del extractante a la fase acuosa o bien la disminución en la capacidad de extracción debido al agotamiento del extractante impregnado. Actualmente este tipo de material ya ha sido utilizado ampliamente para la adsorción de diferentes especies, algunos de los sistemas se muestra en la Tabla 5.1

Tabla 5.1. Sistemas en los que se han utilizado las SIR para la eliminación de diversas especies

<i>Soporte</i>	<i>Agente extractante</i>	<i>Especie adsorbida</i>
HZ818	EHEHPA	In(III) [15]
Diaion HP20	[C6MIM][PF6]	Herbicidas [16]
Amberlite XAD-1180	DEHPA	Bi(III) [17]
Amberlite XAD-1180N	ILA	ácido butírico [18]
Dowex 1-X8	TOPO	U(IV) [19]
Amberlite XAD-2	DEHPA	Cd(II), Cu(II), Zn(II) [20]
		Pd(II) [21]
	Cyanex 272	Cr(III) [22]
Amberlite XAD-4	TAN	Hg(II) [23]
	p-ter-butilcalix[8]areno macrocíclico	Cr(VI) [24]
	DEHPA	Cu(II) [25]
Amberite™ XAD-7 HP	Cyanex 923, DEPA, PC88A	La, Ce, Pr, Nd y Sm [26]
Amberlite XAD-7	Cyanex 921	Fe (III) [27]
	Cyphos IL-101	Pd(II) [28]
	DEHPA	Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe y Zn [29]
	Ácido calix[6]areno y calix[8]areno carboxílico	Aminoácidos [30]
Amberlite XAD-16	QNZ	Th(IV) y U(VI) [31]
	Cyanex 923, TOA, TOPO	Fenol [12, 32]
	Tributil fosfato	Ce(IV) [12, 33]

Abreviaciones: Cyanex® 921, óxido de triarquil fosfina; EHEHPA; ácido 2-etil-hexil-fosfórico mono (2-etil-hexil) éster; [C6MIM][PF6] 1-hexil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, acrilamida; HZ818 soporte de estireno-divinilbenceno; ILA, líquido iónico de amonio triarquilmetilamonio-bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato; DEHPA, ácido di [2-ethylhexil fosfórico; Diaion HP20, polímero de estireno-divinilbenceno; TAN, 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol; TOA, Tri-n-octilamina; TOPO, óxido de tri-n-octilfosfina; QNZ, 1,4-dihidroxiantraquinona.

Como se puede observar en la Tabla 5.1 es posible utilizar una gran variedad de soportes poliméricos para llevar a cabo la adsorción de las diversas especies. Es por eso que dentro de los objetivos planteados en este trabajo se encuentra la evaluación de las resinas impregnadas con solventes mediante el empleo de dos soportes poliméricos (resina XAD-2 y XAD-4) modificando diferentes condiciones químicas.

5.2. Metodología

5.2.1. Impregnación de las SIR

Los diferentes tipos de resina (Amberlite XAD-4 y XAD-2), fueron lavadas con ácido clorhídrico y acetona con la finalidad de eliminar sales y material monomérico presente. Una vez realizado este procedimiento se llevó a cabo la impregnación de la resina de acuerdo a lo reportado por Burgoff et. al. [12], la cual consiste en colocar una cantidad conocida de Cyanex[®] 923 (entre 0.99-3.00 mol Cyanex[®] 923/Kg resina) disuelto en 5 ml de hexano con 0.5g de resina Amberlite a temperatura ambiente. El solvente fue separado de la resina para posteriormente secar la resina por 1 h a 40⁰C con la finalidad de evaporar totalmente el solvente presente en la resina (Figura 5.2).

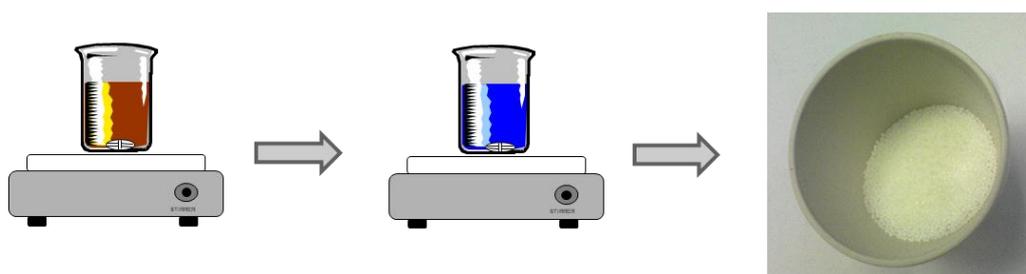


Figura 5.2. Esquema del proceso de impregnación de la resina Amberlite con Cyanex[®] 923

5.2.2. Proceso de adsorción

Las SIR preparadas de acuerdo a lo anteriormente descrito se utilizaron para la extracción de fenol en batch bajo diversas condiciones como lo son tiempo de impregnación, cantidad de Cyanex[®] 923

impregnado, tiempo de contacto con la solución de fenol, relación volumen/masa, pH de la solución acuosa y tiempo de vida. En todos los casos se utilizó una cantidad de 0.5g de SIR con 5ml de una solución de 400 ppm de fenol a pH 6.

Para evaluar la aplicación de las SIR se llevaron a cabo pruebas en continuo empacando 1 g de los dos diferentes soportes poliméricos impregnados con 1.28 mol Cyanex[®] 923/Kg resina en una columna plástica de 1.5 cm de diámetro por 1.6 cm de altura, con la finalidad de saber como influye la velocidad de flujo, la saturación de la resina y la elución de fenol en el proceso de extracción. Para controlar la velocidad de flujo se utilizó una bomba peristáltica conectada a la salida de la columna, al mismo tiempo que se realizó el monitoreo de la solución de fenol a la entrada y salida de la columna de acuerdo a lo explicado en el apartado 3.2.2.

5.3. Resultados

5.3.1. Evaluación de las SIR

Para este estudio se realizaron primeramente estudios en batch con los siguientes resultados.

5.3.1.1. Influencia del tiempo de impregnación en la capacidad de adsorción de fenol mediante SIR

Debido a que el buen funcionamiento de la SIR depende directamente del agente extractante impregnado es necesario conocer cómo afecta el tiempo de impregnación en el porcentaje de adsorción de fenol por lo que se realizaron experimentos en un intervalo de impregnación entre 0 y 17 horas (Tabla 5.2).

Como se puede observar en la Tabla 5.2, no se presenta una gran variación en el proceso de extracción en ninguno de los casos al modificar el tiempo de impregnación; esto se debe a las características del material polimérico del cual se encuentran elaboradas las resinas, ya que de acuerdo a lo reportado por el fabricante Rohm and Hass son hidrofóbicos (no polar) lo cual lo hace

un excelente adsorbente para moléculas orgánicas [34]. También es importante resaltar que si bien al poner en contacto la solución de fenol con una SIR blanco (tiempo de impregnación cero) se presenta un porcentaje de adsorción de fenol [35-37], la presencia de extractante coadyuva a aumentar la cantidad de fenol adsorbido a ésta.

Tabla 5.2. Variación de la cantidad de fenol adsorbido en la SIR (1.28 mol Cy/Kg resina) modificando el tiempo de impregnación, poniendo en contacto una solución de 200 ppm de fenol a pH 6.

<i>Tiempo de impregnación (h)</i>	<i>% Adsorción de fenol</i>	
	<i>XAD-2*</i>	<i>XAD-4*</i>
0.0	43.90 (3.1)	85.95 (1.5)
0.5	94.47 (0.1)	96.62 (0.2)
1.0	94.77 (0.2)	96.99 (0.1)
2.0	94.78 (0.3)	97.42 (0.2)
4.0	95.18 (0.1)	98.53 (0.0)
7.0	95.25 (0.3)	99.35 (0.0)
15	96.20 (0.1)	99.37 (0.0)
17	96.69 (0.2)	99.32 (0.0)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=3.

5.3.1.2. Contenido de Cyanex[®] 923 inmovilizado en la resina

Como ya se mencionó uno de los factores más importantes para poder llevar a cabo la eliminación de fenol mediante SIR es la cantidad de agente extractante presente en ésta, por lo cual es necesario comprobar la cantidad de cyanex presente. Con este fin, se llevó a cabo el procedimiento del apartado 5.2.1, utilizando diferentes cantidades de Cyanex[®] 923 para la impregnación (0.99 hasta 3 mol de Cyanex[®] 923/ Kg de resina). Una vez llevada cabo la impregnación de las SIR, se realizó un análisis de fósforo mediante EDS obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Análisis semicuantitativo de fósforo mediante EDS de las dos resinas utilizadas como soportes (XAD-2 y XAD-4) impregnadas con diferentes cantidades de Cyanex® 923

<i>Concentración de Cyanex 923</i> <i>(mol Cy/Kg de resina)</i>	<i>P(% Átomos)</i>	
	<i>XAD-2</i>	<i>XAD-4</i>
0.99	0.10	0.16
1.28	0.27	0.34
1.47	0.40	0.53
1.57	0.91	1.04
2	1.03	1.09
2.5	1.11	1.28
3	1.45	1.51

La Tabla 5.3 muestra que conforme aumenta la cantidad de extractante para impregnar lo hace también la cantidad de fósforo adsorbido en la SIR. Esto se corrobora en las micrografías que se muestran en la Figura 5.3, donde se puede observar que a elevadas concentraciones de Cyanex® 923 (3 mol Cy/Kg de resina), éste se encuentra expuesto en ambos soportes poliméricos.

Es importante recalcar que el estudio anterior es un análisis semicuantitativo por lo que no es posible saber si existe una saturación en la resina, motivo por el cual se prosiguió a evaluar la cantidad total de extractante inmovilizado en la SIR ($q_{\text{Cyanex 923}}$) mediante la diferencia de masa ($M_{\text{Cyanex® 923}}$) entre la resina impregnada ($M_{\text{XAD/Cyanex® 923}}$) y la resina lavada (M_{XAD}) de acuerdo a lo reportado por Navarro *et. al.* [21] por medio de la siguiente ecuación.

$$q_{\text{Cyanex923}} = \frac{M_{\text{XAD/Cyanex923}} - M_{\text{XAD}}}{M_{\text{XAD/Cyanex923}}}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.4.

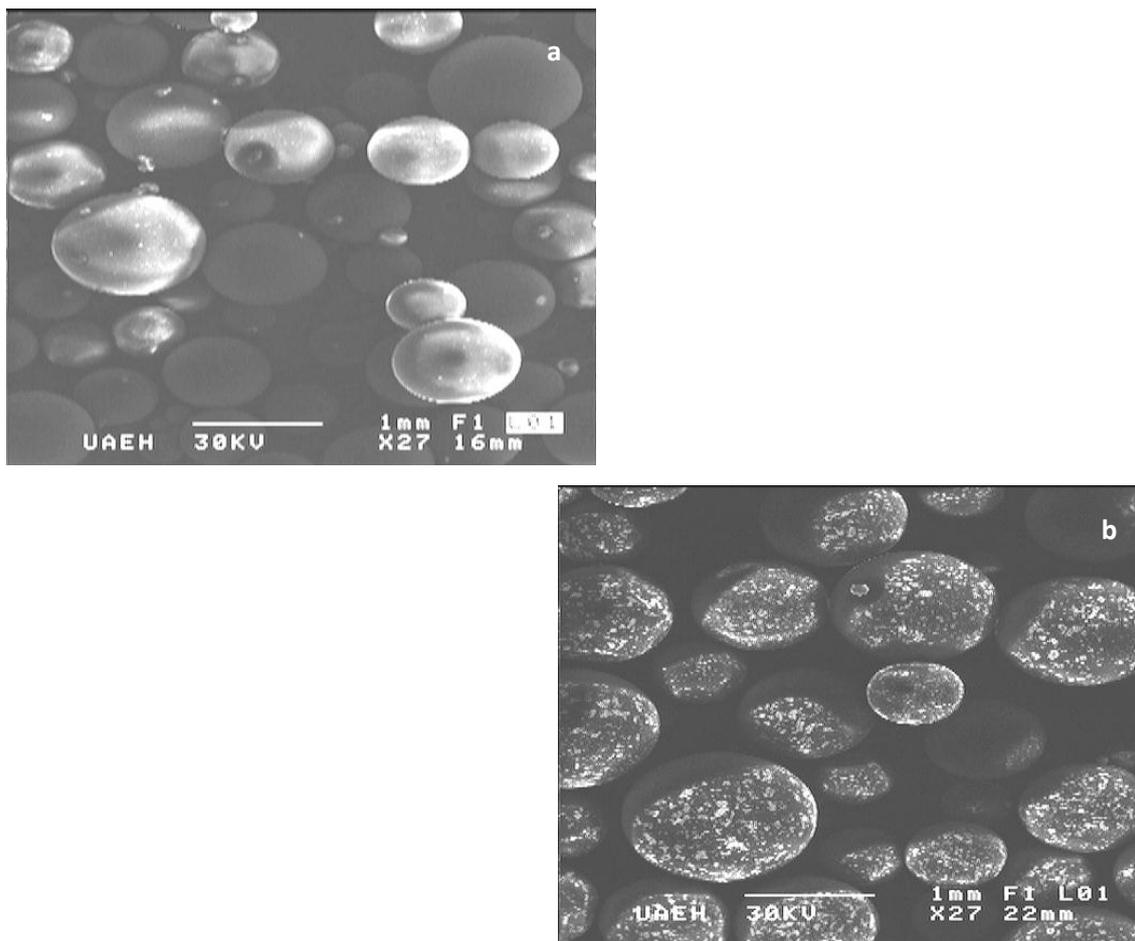


Figura 5.3. Imágenes de SEM de los dos diferentes soportes impregnados con una concentración de 3 mol Cy/Kg de resina. a)XAD-2, b)XAD-4.

Los resultados mostrados en la Figura 5.4 permiten corroborar lo obtenido por EDS y SEM, ya que se observa que al incrementar el contenido de agente extractante que se pone en contacto con la resina XAD-4, el peso de ésta aumenta de manera lineal hasta un valor de 2 mol de Cyanex[®] 923/ Kg de resina; sin embargo a valores superiores se puede presentar la saturación de la resina haciendo imposible la adsorción de una mayor cantidad de agente extractante. Es importante resaltar que este efecto se observa de igual manera al utilizar la resina XAD-2 solo que a valores superiores (3.5 mol de Cyanex[®] 923/ Kg de resina) sin que la cantidad de Cyanex[®] 923 inmovilizado en este soporte sea mayor a la obtenida con la resina XAD-4. Lo anterior puede atribuirse a que tanto el volumen del poro como el área superficial son mayores para el soporte XAD-4 lo cual permite una mayor absorción de extractante [39].

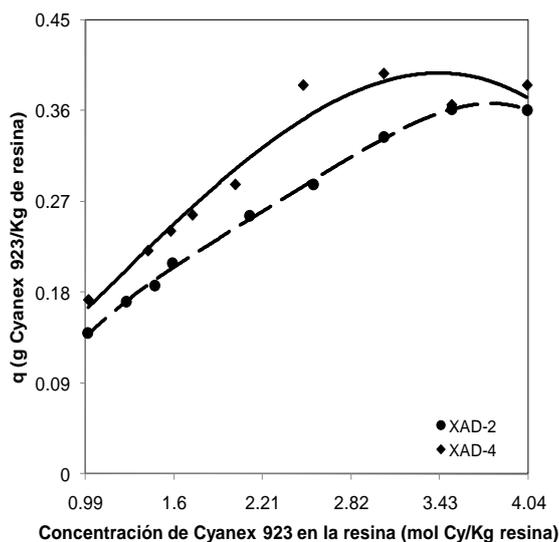


Figura 5.4. Cantidad de extractante inmovilizado en la resina después de 7 h de impregnación.

5.3.1.3. Influencia de la cantidad de extractante impregnado

Para conocer la relación que guarda la concentración de extractante impregnado y la de analito en el proceso de adsorción en la SIR, se utilizaron las condiciones de la resina propuestas en el apartado anterior con variaciones en la concentración de fenol que se pone en contacto; los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.5.

Como se observa en la Figura 5.5, a mayor concentración de analito presente en la solución acuosa el porcentaje de adsorción disminuye, mientras que al aumentar la cantidad de extractante impregnado en la resina la eliminación de fenol se ve favorecida, siendo más notorio cuando se utiliza la resina XAD-2 como soporte.

Para el caso específico de la resina XAD-4, cuando se utilizan concentraciones superiores a 2 mol Cy/ Kg de resina la cantidad de fenol adsorbido tiende a ser constante con lo cual se corrobora la saturación de la SIR. Para la resina XAD-2 esta estabilización se da a partir de 2.5 mol Cy/ Kg de resina lo que permite suponer que aunque existen más sitios activos en la resina, el ordenamiento que tiene el agente extractante impide que el fenol pueda acceder fácilmente a él repercutiendo esto en el porcentaje de adsorción de fenol.

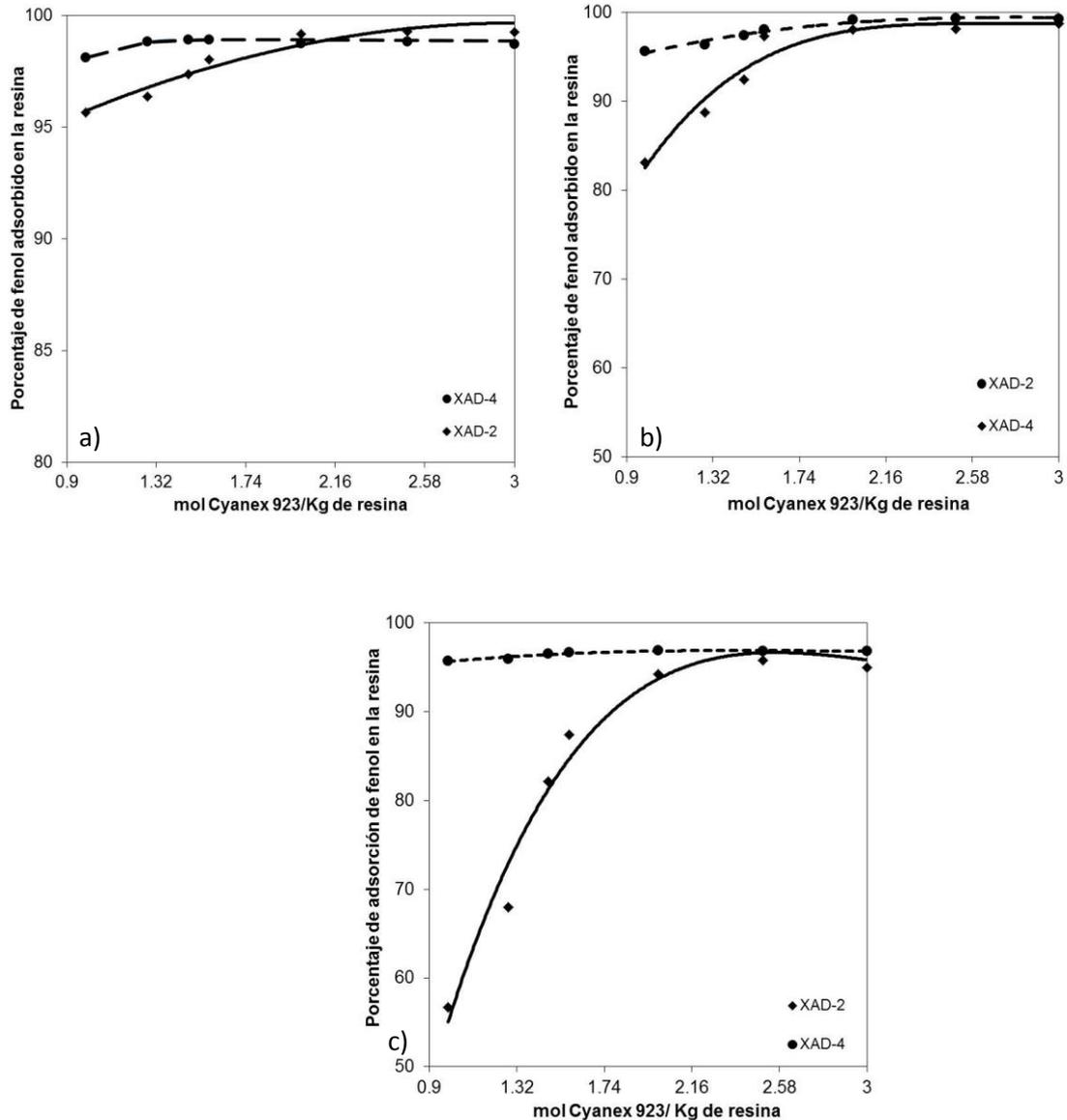


Figura 5.5. Comparación entre la cantidad de Cyanex impregnado en los dos diferentes soportes poliméricos (XAD-2 y XAD-4) y la adsorción de fenol variando la concentración de este en la fase acuosa. a) 200 ppm de fenol, b) 400 ppm de fenol, c) 1000 ppm de fenol.

5.3.1.4. Influencia de la relación volumen-masa (V/m)

Se prosiguió a realizar una modificación de la superficie que se pone en contacto con la fase acuosa mediante la relación volumen-masa (V/m) en valores comprendidos entre 5 y 1500 mL/g manteniendo constante la concentración de fenol a 400 ppm en cada una de las pruebas (Tabla 5.4).

De los resultados obtenidos se puede observar que al incrementar la relación V/m los miligramos de fenol adsorbidos aumentan, sin embargo el porcentaje de extracción decrece como era de esperarse, ya que existe una menor cantidad de Cyanex® 923 disponible para llevar a cabo el proceso de extracción; por lo que la relación de 5 es la que permite tener unos mejores resultados.

Tabla 5.4. Variación de la cantidad de fenol adsorbido con las diferentes SIR modificando la relación V/m. Condiciones experimentales: SIR, 1.28 mol Cy/Kg resina, solución de fenol de 400 ppm pH 6.

<i>V/m</i>	<i>XAD-2*</i>		<i>XAD-4*</i>	
	<i>mg fenol adsorbidos en la SIR</i>	<i>% Adsorción de fenol</i>	<i>mg fenol adsorbidos en la SIR</i>	<i>% Adsorción de fenol</i>
5	1.38	96.55 (0.0)	1.93	98.90 (0.1)
10	3.84	95.98 (0.1)	3.91	97.83 (0.2)
20	7.38	92.19 (0.6)	7.78	97.20 (0.2)
30	9.00	75.02 (0.9)	10.96	91.34 (0.9)
40	12.00	72.82 (0.7)	14.62	92.58 (0.1)
50	14.56	68.45 (1.7)	18.52	81.55 (0.1)
100	27.22	46.48 (1.7)	32.62	59.10 (1.2)
200	36.63	11.71 (4.0)	45.68	57.18 (3.1)
750	31.70	7.31 (1.5)	177.44	52.67 (2.9)
1500	37.87	7.52 (5.7)	316.15	52.39 (2.3)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=3.

5.3.1.5. Influencia del tiempo de contacto entre la SIR y la solución de fenol

Una de las ventajas que presentan las SIR, es la posibilidad de poder llevar a cabo la adsorción del compuesto en tiempos cortos por lo que es importante llevar a conocer cómo influye la variación del tiempo de contacto entre una solución de fenol y el material polimérico. Por ello se puso en contacto la SIR (1.28 mol Cyanex® 923/ Kg de resina) con una solución de fenol 400 ppm y pH 6 a diferentes intervalos de tiempo con los siguientes resultados (Tabla 5.5).

De acuerdo a los resultados de la Tabla 5.5, se puede concluir que al incrementar el tiempo que permanece en contacto la solución de fenol y la SIR se puede tener una mejor adsorción del analito al

material polimérico, sin embargo, es importante recalcar que en 5 minutos el porcentaje de eliminación de fenol es alto lo cual hace a este método de eliminación de fenol aplicable ya que el consumo de energía requerido es bajo.

Tabla 5.5. Variación de la cantidad de fenol adsorbido en la SIR al modificar el tiempo de contacto entre ésta y la solución de fenol. Condiciones experimentales: SIR, 1.28 mol Cy/Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6.

<i>Tiempo de contacto (h)</i>	<i>% Adsorción de fenol</i>	
	<i>XAD-2*</i>	<i>XAD-4*</i>
0.08	78.36 (0.42)	91.51 (1.42)
0.25	83.83 (0.48)	94.48 (0.19)
0.5	90.49 (0.02)	96.25 (0.07)
1	92.42 (0.70)	97.10 (0.03)
2	93.80 (0.20)	97.44 (0.07)
4	94.27 (0.10)	97.92 (0.04)
7	95.30 (0.10)	98.28 (0.04)
15	95.94 (0.07)	98.38 (0.04)
17	96.01 (0.05)	98.94(0.01)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=3.

5.3.1.6. Influencia del pH en la solución de fenol

Otro de los puntos evaluados fue el del pH usando una solución de 400 ppm de fenol a diferentes valores de pH (1-11) con una resina impregnada con 1.28 mol Cyanex[®] 923 / Kg resina (Tabla 5.6).

Como puede observarse en la Tabla 5.6, la variación del porcentaje de adsorción de fenol al variar el pH desde 1 hasta valores de 9 no es significativa ya que los valores de $t_{calculada}$ en ambos casos son menores al de la $t_{tabulada}$ (2.78); esto es debido a que en este rango de pH el fenol se mantiene protonado y a partir de valores de pH=10 la especie predominante es el fenolato.

Tabla 5.6. Porcentaje de fenol adsorbido a diferentes valores de pH con una SIR. Condiciones experimentales: SIR, 1.28 mol Cy/Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6

<i>pH</i>	% Adsorción de fenol	
	<i>XAD-2</i> ^{1*}	<i>XAD-4</i> ^{2*}
1	96.89 (0.14)	98.38 (0.05)
2	96.86 (0.05)	98.72 (0.03)
3	96.81 (0.02)	98.98 (0.01)
5	96.14 (0.08)	98.95 (0.01)
7	96.14 (0.09)	99.03 (0.05)
9	96.18 (0.45)	98.4 (0.04)
11	32.53 (4.98)	49.58 (0.48)

¹ $t_{\text{calculada}} = 0.13$

² $t_{\text{calculada}} = 0.08$

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=3

5.3.1.7 Saturación de la SIR

Para conocer la cantidad de fenol que puede ser adsorbido por la SIR se llevaron a cabo diversas extracciones utilizando la misma resina sin someterla a ningún proceso de regeneración. Como podemos observar en la Tabla 5.7, la resina XAD-2 es capaz de adsorber 21.79 mg de fenol, mientras que la XAD-4 adsorbe 24.75 mg con lo que se puede concluir que este procedimiento puede ser utilizado de manera continua con buenos resultados en cuanto al proceso de extracción.

5.3.1.8 Elución de fenol de la SIR

Ya que una de las ventajas de las SIR es la posibilidad de ser reutilizadas después de un tratamiento de limpieza con la finalidad de reducir los costos de operación, fue necesario evaluar su tiempo de vida. Para ello fue sometida a diversos ciclos de extracciones haciendo una elución de fenol entre cada uno de ellos con una solución de NaOH 0.5 M. Los resultados obtenidos se pueden ver en la Tabla 5.8.

Tabla 5.7. Cantidad de fenol adsorbida en la SIR sin llevar a cabo ningún proceso de regeneración. Condiciones experimentales: 0.5 g de SIR, 1.28 mol Cyanex[®] 923 /Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6.

<i>Extracción</i>	<i>mg de fenol adsorbido en la SIR</i>	
	<i>XAD-2*</i>	<i>XAD-4*</i>
1	2.05 (1.1)	2.10 (1.1)
2	4.01 (4.64)	4.15 (4.0)
3	5.77 (2.1)	6.11 (3.8)
4	7.51 (2.7)	8.05 (4.1)
5	9.12 (1.8)	9.95 (4.4)
6	10.63 (1.3)	11.78 (5.7)
7	11.99 (0.6)	13.58 (6.0)
8	13.19 (2.6)	15.35 (4.5)
9	14.25 (5.5)	16.71 (4.5)
10	15.21 (3.6)	17.79 (2.0)
24	21.79 (3.4)	20.70 (7.5)
25	21.68 (4.6)	23.91 (7.0)
28	21.25 (3.4)	24.75 (0.8)
29	21.14 (2.1)	24.69 (3.5)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=3.

De acuerdo a la Tabla 5.8 podemos observar que conforme se lleva a cabo la limpieza de la SIR se presenta una pérdida paulatina del agente extractante, sin embargo, es posible llevar a cabo el proceso de adsorción de fenol de una manera adecuada hasta después de 7 ciclos.

Tabla 5.8. Porcentaje de fenol adsorbido realizando un elución de fenol con 0.5 M de NaOH entre cada ciclo. Condiciones experimentales: 0.5 g de SIR, 1.28 mol Cyanex[®] 923 /Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6.

<i>Ciclos</i>	<i>% Adsorción de fenol</i>	
	<i>XAD-2*</i>	<i>XAD-4*</i>
1	96.88(0.2)	98.74 (0.0)
2	94.96 (0.1)	98.01 (0.0)
3	91.99 (0.4)	97.58 (0.1)
4	89.51 (0.5)	96.23 (0.4)
5	89.34 (1.8)	95.46 (0.1)
6	83.29 (1.3)	94.43 (0.4)
7	83.98 (0.3)	91.63 (0.0)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=3.

5.3.1.9 Vida útil del soporte polimérico

Uno de los problemas que pueden surgir al re-utilizar una resina es el desgaste originado por la regeneración. Para evaluar esto, la resina se lavó después de llevar a cabo el proceso de adsorción con NaOH 0.5 M para eluir el fenol adsorbido en la SIR y posteriormente con acetona para eliminar el Cyanex[®] 923 inmovilizado en ésta, a continuación se efectuó la impregnación de la resina de manera habitual para llevar a cabo nuevamente el proceso de adsorción (Tabla 5.9).

Tabla 5.9. Porcentaje de adsorción y miligramos de fenol adsorbido al regenerar la SIR en cada proceso de extracción. Condiciones experimentales SIR, 1.28 mol Cyanex[®] 923 /Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6.

<i>Regeneración</i>	<i>XAD-2*</i>		<i>XAD-4*</i>	
	<i>mg de fenol adsorbido</i>	<i>% Adsorción de fenol</i>	<i>mg de fenol adsorbido</i>	<i>% Adsorción de fenol</i>
1	2.05	96.18 (0.1)	2.10	98.72 (0.4)
2	2.05	96.29 (4.6)	2.10	98.46 (1.2)
3	2.06	96.75 (0.7)	2.10	98.64 (3.5)
4	2.05	96.36 (4.2)	2.10	98.45 (4.6)
5	1.97	92.37 (4.9)	2.10	98.65 (1.8)
6	2.05	96.35 (4.3)	2.09	98.29 (5.7)
7	2.00	88.21 (0.3)	2.09	98.29 (5.5)
8	2.04	95.89 (5.7)	2.09	98.32 (1.9)
9	1.88	88.12 (1.4)	2.08	97.70 (3.6)
10	2.03	95.14 (3.5)	2.09	98.08 (2.1)
11	2.02	95.02 (3.4)	2.09	97.95 (1.4)
12	2.01	94.21 (3.7)	2.08	97.57 (3.2)
13	1.88 (4.6)	93.96 (4.6)	2.08	97.78 (4.6)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=3.

De acuerdo a la Tabla 5.9 después de llevar a cabo 13 diferentes extracciones no existen daños en el soporte XAD-4 ya que los valores obtenidos con este material no presentan diferencias significativas ($t_{calculada}=1.41$ en $t_{tabulada}=2.78$); sin embargo para el caso de la resina XAD-2 el valor de la

$t_{calculada}=15.40$, lo cual indica que la cantidad de fenol adsorbido sí varía en el transcurso de las diferentes pruebas realizadas permitiendo suponer un daño importante en el soporte polimérico.

Para comprobar lo anterior se obtuvieron las micrografías a 30 kV y 27X que se presentan en la Figura 5.6. Al comparar la Figura 5.6a y 5.6b podemos observar que la resina XAD-2 sí presenta una destrucción parcial después de llevar a cabo la regeneración, lo que permite confirmar lo mencionado anteriormente. Por otro lado, la resina XAD-4 no presenta un deterioro significativo lo que permite tener una eliminación de fenol constante en cada uno de los procesos.

5.3.2. Aplicación de las SIR

La evaluación de las SIR consistió en llevar a cabo la adsorción del fenol presente en un agua residual simulada para posteriormente implementarlo en un sistema continuo. Los resultados se muestran a continuación.

5.3.2.1. Adsorción de fenol utilizando agua residual simulada

Para realizar la adsorción de fenol en un agua residual simulada se utilizó una muestra del río Tula dopada con 3800 ppm de fenol, 23 ppm de formaldehído, 0.5 ppm de urea y 0.3 ppm de fósforo con un pH aproximado de 6. Dicha solución fue puesta en contacto con la SIR por un intervalo de 24 h obteniendo una adsorción del 93.96% con el soporte XAD-4, mientras que para el XAD-2 la adsorción disminuyó hasta el 62.93%. Lo anterior permite suponer que existe un mayor envenenamiento de la SIR cuando se utiliza el soporte XAD-2, ya que al tener una menor cantidad de Cyanex® 923 impregnado la cantidad de sitios activos disponibles es menor y por lo tanto hay una mayor competencia. Sin embargo este efecto no se observa cuando se utiliza el soporte XAD-4.

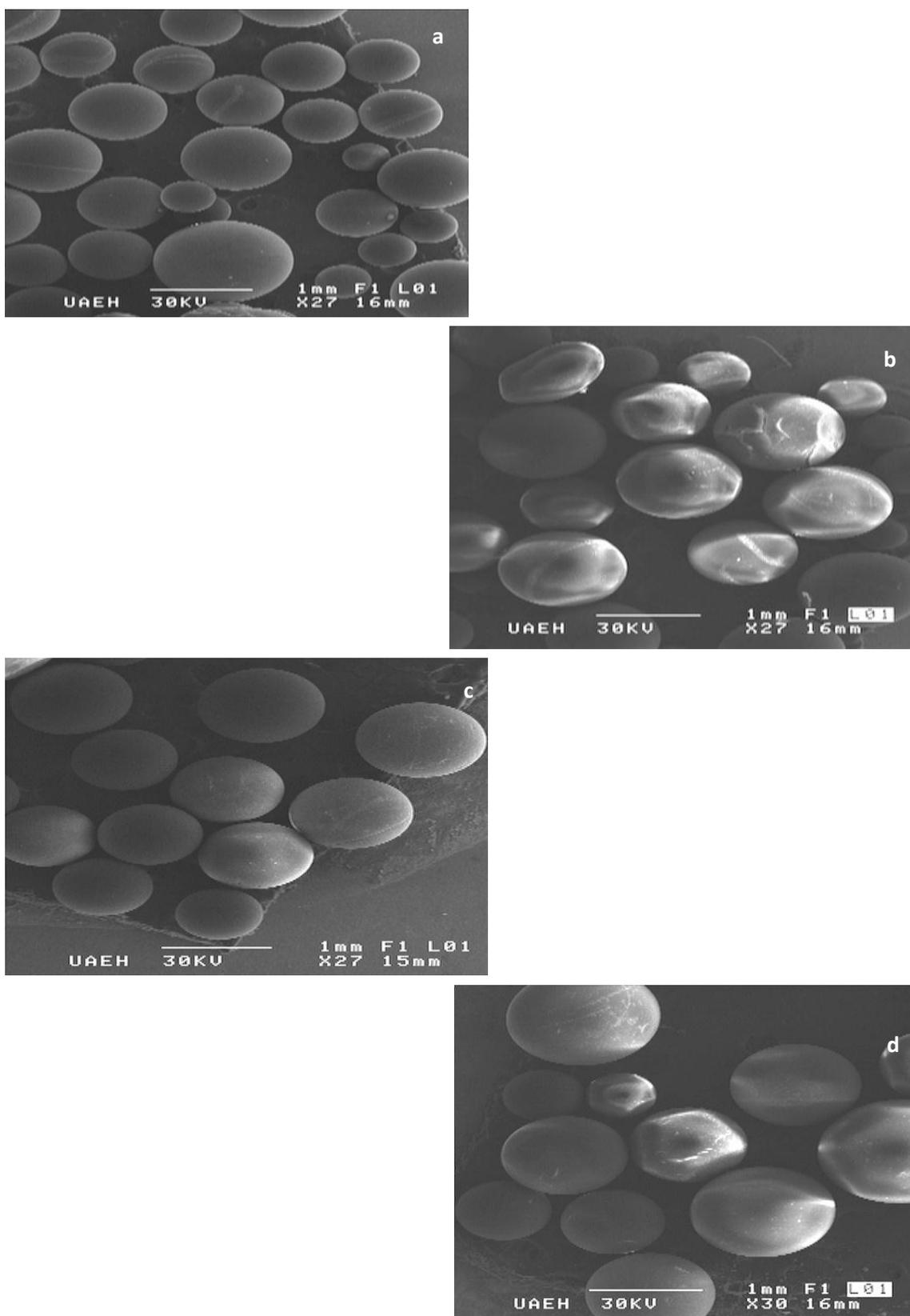


Figura 5.6. Imágenes de SEM de las diferentes resinas utilizadas como soporte polimérico a 30kV y 27X a) XAD-2 sin regenerar, b) XAD-2 regenerada en 13 ocasiones, c) XAD-4 sin regenerar, d) XAD-4 regenerada en 13 ocasiones.

5.3.2.2. Sistema en continuo

Una vez que se llevó a cabo la evaluación de la SIR en muestras sintéticas, se prosiguió a su estudio en un sistema en continuo, motivo por el cual se analizó el efecto de diferentes variables como la velocidad de flujo, saturación de la SIR y elución de fenol con los siguientes resultados.

Velocidad de flujo. Uno de los factores que puede influir en la eliminación de fenol mediante SIR en columna es, la velocidad de flujo, ya que ésta puede facilitar o dificultar la interacción del analito con el agente extractante inmovilizado en la resina. Para evaluar lo anterior se hizo pasar por una columna una solución de 200 ppm de fenol a pH 6 a diferentes velocidades comprendidas entre 0.5 y 2.0 mL/min por un intervalo de dos horas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.7

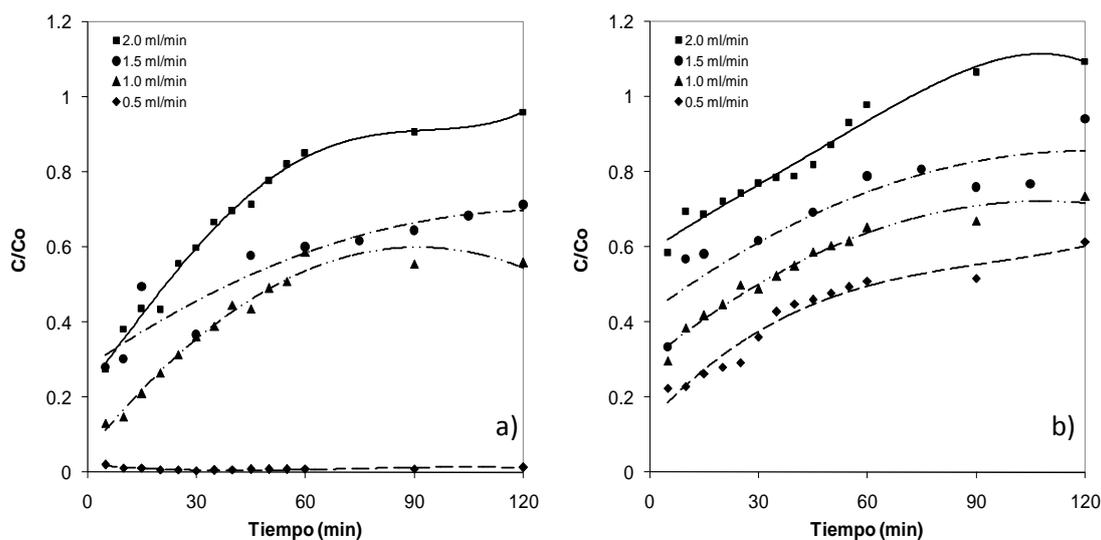


Figura 5.7. Comparativo de las velocidades de flujo de fenol a través de una columna empacada con un gramo de resina impregnada con 1.28 moles de Cyanex[®] 923 /kg de resina; a) soporte XAD-4, b) soporte XAD-2.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 5.7 se puede observar que al aumentar la velocidad de flujo se disminuye la interacción entre el fenol y el agente extractante lo cual hace que se tenga una menor adsorción del analito en la resina.

Es importante mencionar que para el caso de la resina XAD-2, después de transcurridos 90 minutos y con una velocidad de 2 mL/min se empieza a observar una pérdida del fenol adsorbido en la resina debido probablemente a la fricción que ejerce el flujo; sin embargo, cuando se utiliza el soporte XAD-4 a un flujo de 0.5 mL/min la adsorción de fenol se mantiene prácticamente constante en todo el intervalo de tiempo analizado, de la misma manera, bajo estas condiciones, es cuando se presenta la mayor adsorción de fenol. Lo anterior proporciona una gran ventaja para la implementación del proceso, motivo por el cual se utilizara este flujo para pruebas posteriores.

Saturación de la SIR. Como se pudo observar en el punto anterior, el proceso de adsorción se ve directamente modificado por la velocidad a la cual se lleva a cabo; motivo por el cual se prosiguió a evaluar la cantidad de fenol que puede ser adsorbido por la SIR bajo estas condiciones; para ello se hizo pasar por la columna una solución de fenol de 200 ppm a pH 6 con un flujo de 0.5 ml/min obteniéndose los resultados de la Tabla 5.10.

De acuerdo a lo mostrado en la Tabla 5.10 se puede observar que después de 5 hrs de análisis se encuentra la saturación de la SIR, debido a que los resultados obtenidos en los últimos 30 minutos no presentan diferencias significativas ya que los valores de $t_{\text{calculada}}$ en ambos casos ($t_{\text{XAD-2}}= 0.28$ y $t_{\text{XAD-4}}=0.78$) son menores al de la t_{tabulada} (2.78), al mismo tiempo que de manera práctica se observa que la cantidad de fenol que se ingresa a la columna es la misma que sale de ella.

Los resultados obtenidos presentan una similitud con lo reportado en el apartado 5.3.1.7, mostrando que no existe una diferencia considerable en la capacidad de absorción al utilizar un sistema batch o en continuo.

Elución de fenol. Para llevar a cabo la regeneración de las dos diferentes SIR después de su saturación se utilizó una solución de NaOH 0.5 M a un flujo de 0.5 mL/min con los resultados que se muestran a continuación (Tabla 5.11).

Tabla 5.10. Cantidad de fenol adsorbida en la SIR sin llevar a cabo ningún proceso de regeneración. Condiciones experimentales: 1.0 g de SIR, 1.28 mol Cyanex[®] 923 /Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6; flujo 0.5 mL/min.

<i>Tiempo (min)</i>	<i>mg de fenol adsorbido en la SIR</i>	
	<i>XAD-2</i>	<i>XAD-4</i>
5	0.48 (1.45)	0.59 (0.34)
10	0.90 (3.70)	1.19 (0.98)
15	1.26 (4.18)	1.75 (0.86)
20	1.58 (4.43)	2.29 (0.93)
25	1.91 (2.87)	2.83 (1.09)
30	2.20 (3.16)	3.34 (0.83)
60	6.55 (2.82)	8.83 (0.44)
90	25.68 (0.92)	28.57 (0.42)
120	44.98 (0.63)	48.26 (0.66)
180	46.12 (1.02)	49.52 (1.73)
210	46.48 (1.04)	50.36 (1.44)
240	46.84 (0.99)	51.20 (2.08)
270	47.36 (0.91)	51.61 (2.37)
300	47.78 (0.85)	51.92 (2.48)

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=3.

Como se puede observar en la Tabla 5.11, al mismo tiempo que se hace pasar el eluyente a través de la columna se va eliminando una mayor cantidad del fenol removiéndolo casi en su totalidad en un intervalo de 5 horas; después de este tiempo la desorción se lleva a cabo de una forma paulatina debido probablemente a el lugar en donde el analito se encuentra adsorbido. Estos resultados muestran la factibilidad del proceso de regeneración ya que en un intervalo de 7 h se ha eliminado completamente el fenol adsorbido en la SIR y sin emplear una gran cantidad de reactivos.

Tabla 5.11. Cantidad de fenol eluida al pasar una solución de NaOH 0.5 M. Condiciones experimentales: 1.0 g de los de SIR, 1.28 mol Cyanex[®] 923 /Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6; flujo 0.5 mL/min.

<i>Tiempo (min)</i>	<i>mg de fenol eluidos de la SIR</i>	
	<i>XAD-2</i>	<i>XAD-4</i>
5	0.78 (1.7)	1.07 (1.7)
10	1.61 (4.5)	2.15 (1.7)
15	2.40 (4.0)	3.28 (3.1)
20	3.17 (3.7)	4.37 (3.3)
30	4.27 (3.5)	5.43 (3.2)
60	8.88 (5.4)	6.94 (3.2)
120	21.95 (3.5)	19.40 (6.0)
150	25.65 (4.2)	25.23 (4.6)
180	27.26 (4.0)	31.03 (3.0)
210	29.82 (3.6)	36.93 (3.7)
240	30.88 (4.0)	43.35 (3.8)
300	44.00 (4.7)	50.10 (2.9)
360	45.90 (6.0)	52.37 (2.8)
390	47.12 (4.8)	52.44 (2.9)
420	47.36 (5.0)	-----

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=3.

Evaluación de los ciclos de extracción. Con la finalidad de aumentar la cantidad de fenol adsorbido por la SIR en un sistema en continuo, se realizaron diversos ciclos de extracción, para lo cual se hizo pasar una solución de fenol (200 ppm a pH 6) en diversas ocasiones a través de la columna con los siguientes resultados (Tabla 5.12)

La Tabla 5.12 muestra que en el primer ciclo es posible adsorber más del 80% del fenol presente en la solución con cualquier soporte, sin embargo, cuando se utiliza la resina XAD-4 se necesitan siete ciclos para aumentar el porcentaje de adsorción al 97%, lo cual puede atribuirse a que existe una mayor interacción entre el analito y el agente extractante. Para la resina XAD-2 son necesarios 9 ciclos, con lo cual vuelve a quedar de manifiesto que el soporte sí es un factor determinante para la eliminación de un analito.

Tabla 5.12. Cantidad de fenol adsorbida después de diversos ciclos de extracción sin llevar a cabo ningún proceso de regeneración. Condiciones experimentales: 1.0 g de SIR, 1.28 mol Cyanex® 923 /Kg resina; solución de fenol de 400 ppm pH 6; flujo 0.5 mL/min.

<i>Ciclo</i>	<i>% Adsorción de fenol</i>	
	<i>XAD-2</i>	<i>XAD-4</i>
1	83.19 (1.3)	85.80 (0.4)
2	89.41 (0.1)	86.54 (0.5)
3	89.93 (0.3)	87.21 (0.0)
4	90.02 (0.4)	93.19 (0.3)
5	90.85 (1.3)	97.58 (0.3)
6	91.64 (1.0)	97.91 (0.1)
7	93.97 (0.7)	-----
8	95.77 (0.1)	-----
9	97.94 (0.4)	-----

*Porcentaje de desviación estándar relativa (%DSR) para n=3.

Los resultados obtenidos al realizar la adsorción en continuo son equiparables a lo obtenido en batch lo cual indica que es un método factible para la eliminación de fenol presente en aguas residuales.

5.4. Conclusiones

De acuerdo a lo expuesto en este capítulo se pudo observar que el soporte a impregnar juega un papel importante ya que con el soporte XAD-2 se remueve el 78% de fenol presente en la solución en un lapso de 5 minutos mientras que cuando se utiliza la resina XAD-4 es posible alcanzar un 91% de extracción. Dentro de las bondades que presenta el uso de las SIR utilizando XAD-4 como soporte polimérico es que puede ser regenerado hasta 13 veces sin que presente un daño importante en su estructura, al tiempo que no presenta una pérdida significativa de agente extractante si es lavado con NaOH para llevar a cabo la elución de fenol haciendo su regeneración sencilla y sin la necesidad de utilizar grandes cantidades de solución de lavado.

Cuando las SIR se implementan en un sistema en continuo se puede observar que no hay una modificación en su saturación, al mismo tiempo que con una velocidad de flujo de 0.5 mL/min y una solución de fenol de 200 ppm y pH 6 es posible adsorber el 97% del fenol presente en la solución después de 6 ciclos lo que permite suponer que es posible convertirlo en un método aplicable a nivel industrial.

Como se mencionó anteriormente, las SIR ya han sido utilizadas para la adsorción de fenol utilizando como soporte polimérico una resina XAD-16, dichos estudios muestran que es posible obtener más del 90% de adsorción de fenol lo cual es equiparable a lo obtenido con el soporte XAD-4. Sin embargo, es importante mencionar que el soporte XAD-4 es más barato que el XAD-16, siendo esto una ventaja si es que se desea realizar su implementación.

5.5. Referencias

1. L. Hollaway, *Handbook of polymer composites for engineers*; Woodhead publishing limited, England, 1994.
2. R. E. Kira, D. F. Othmer, *Enciclopedia de Tecnología Química*, Ed. Unión Tipográfica Hispanoamericana, México, 1962.
3. C. Vaca-García, *Biomaterials*, en *Introduction to Chemicals from biomass*, Ed. J. Clark, F. Deswarte C. V. Stevens, Wiley, India, 2008.
4. H. Yoshida, S. Oehlenschlaeger, Y. Minami, M. Terashima, *Adsorption of CO₂ on composite of anion Exchange resins and chitosan*, en *Adsorption Science Technology*, D. D. Do, World Scientific Publishing Co., Singapore, 2000.
5. S. K. Batra, B. Pourdeyhimi, *Introduction to nonwovens technology*, DEStech Publications, Inc. USA, 2012.
6. D. C. Blackley, *Polymers Latices Science and Technologies*, Chapman & Hall, England 1987.
7. D. C. Harris, *Análisis químico cuantitativo*, Ed. Reverté, España, 2007.
8. G. Brady, *Manual de materiales*, C.E.C.S.A, México, 1965.

9. A. A. Zagorodni; *Ion Exchanger materials properties and applications*; Elsevier, Great Britain, 2007.
10. M. R. Lapeña, *Tratamiento de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales*, Ed. Alfaomega Marcobo, Colombia, 1990.
11. W. J. Weber, *Control de la calidad del agua Procesos fisicoquímicos*, Ed. Reverté España, 2003.
12. B. Burghoff, E.L.V. Goetheer, A.B. de Haan, *React Funct Polym*, 68, 2008, 1314-1324.
13. A. Warshawsky, *Talanta*, 21, 1974, 624–626.
14. N. Kabay, J. L. Cortina, A. Trochimczuk, M. Streat, *React Funct Polym*, 70 (8), 2010, 484-496.
15. Y. Yuan, J. Liu, B. Zhou, S. Yao, H. Li, W. Xu, *Hydrometallurgy*, 101, 2010, 148–155.
16. R. Ren, Y. Wang, R. Zhang, S. Gao, H. Zhang, A. Yu, *Talanta*, 83, 2011, 1392–1400.
17. N. E. Belkhouche, M. A. Didi, *Hydrometallurgy*, 103, 2010, 60–67.
18. M. Blahušiak, Š. Schlosser, J. Marták, *React Funct Polym*, 71, 2011, 736–744.
19. J. Korkisch; I. Steffan *Solvent Extr ion Exc*, 1(3), 1983, 607-617.
20. J.L. Cortina; N. Miralles; M. Aguilar; A.M. Sastre, *Solvent Extr ion Exc*, 12(2), 1994, 371-391.
21. M. Rovira; L. Hurtado; J. L. Cortina; J. Arnaldos; A. M. Sastre *Solvent Extr ion Exc*, 16(2), 1998, 545-564.
22. R. Navarro; T. I. S. Medina; A. Vera; M. A. Rodríguez; E. Guibal; *Solvent Extr Ion Exc*, 18(2), 2000, 319-343.
23. A. Hosseini-Bandegharai, M. S. Hosseini, Y. Jalalabadi, M. Sarwghadi, M. Nedaie, A. Taherian, A. Ghaznavi, A. Eftekhari, *Chem Eng J*, 168, 2011, 1163–1173.
24. I. Qureshia, S. Memon, M. Yilmaz, *J Hazard Mater*, 164, 2009, 675–682
25. J. H. Chen, Y. Y. Kao, C. H. Lin, F. R. Yang, *Sep Purif Technol*, 39 (9), 2004, 2067–2090.
26. G. S. Lee, M. Uchikoshi, K. Mimura, M. Isshiki, *Sep Purif Technol*, 67, 2009, 79–85.
27. R. Navarro, V. Gallardo, I. Saucedo, E. Guibal, *Hydrometallurgy*, 98, 2009, 257–266.
28. R. Navarro, I. Saucedo, C. Gonzalez, E. Guibal, *Chem Eng J*, 185 (186), 2012, 226–235.
29. Gwang Seop Lee, Masahito Uchikoshi, Kouji Mimura, Minoru Isshiki, *Sep Purif Technol*, 71, 2010, 186–191.
30. T. Oshima, R. Saisho, K. Ohe, Y. Baba, K. Ohto, *React Funct Polym*, 69, 2009, 105–110.
31. M. S. Hosseini, A. Hosseini-Bandegharai, *J Hazard Mater*, 190, 2011, 755–765.

32. B. Burghoff, R. Cuypers, M. van Ettinger, E.J.R. Sudhölter, H. Zuilhof, A.B. de Haan, *Sep Purif Technol*, 67 (1), 2009, 117-120.
33. O. S. Helaly, M. S. Abd El-Ghany, M. I. Moustafa, A. H. Abuzaid, N. M. El-Monem, I. M. Ismail, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22, 2012, 206-214
34. <http://www.advancebiosciences>.
35. A. Li, Q. Zhang, J. Chen, Z. Fei, C. Long and W. Li, *React Funct Polym*, 49 (3), 2001, 225-233.
36. Y. Ku, and K. Lee, *J Hazard Mater*, 80 (1-3), 2000, 59-68.
37. W. Kujawski, A. Warszawski, W. Ratajezak, T. Porebski, W. Capala, I. Ostrowska, *Desalination*, 163, 2004, 287-296.
38. http://www.safcglobal.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/1/xad4pis.Par.0001.File.tmp/xad4pis.pdf.

6***CONCLUSIONES GENERALES***

De acuerdo a lo descrito en capítulos anteriores puede afirmarse que el uso de materiales poliméricos para la eliminación/recuperación de especies de soluciones acuosas es un método económico y amigable con el medio ambiente ya que reduce la utilización de solventes y presenta un ahorro de energía. Asimismo, la utilización de estos materiales en el tratamiento de contaminantes es que pueden ser utilizados también como un sistema de confinamiento de fenol.

Pudo observarse también que el tipo de soporte que se utiliza para llevar a cabo la impregnación es muy importante ya que de esto dependerán las características de estabilidad e interacción extractante-analito. Así por ejemplo, las MCA pueden ser utilizadas cuando el sistema a tratar está en condiciones drásticas, ya que puede realizarse el proceso de extracción/recuperación en un intervalo de pH entre 2-13 aproximadamente sin que muestre un daño en su estructura. Por otro lado, al utilizar un papel soporte para llevar a cabo la deposición de las diferentes capas (porosa y densa) se le brinda una estabilidad mecánica que facilita su almacenamiento y manipulación. Es interesante hacer notar que en el caso de las MCA, la diferencia en la fuerza iónica entre la fase de carga y descarga tiene una influencia importante en el transporte, lo cual se pone de manifiesto cuando se realizó el transporte de fenol a partir de agua residual simulada. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de este tipo de membranas es que su elaboración es lenta (aproximadamente 2 días) y

de manera artesanal, lo cual ocasiona que no exista una buena reproducibilidad en el proceso de extracción/recuperación, aunque cabe recalcar que su costo es menor que el requerido para elaborar una membrana polimérica de inclusión.

Para el caso de las PIM, la disposición del acarreador a través de la membrana facilita el transporte del analito de interés. Es importante considerar que en este tipo de membranas es necesario lograr un equilibrio entre las proporciones de cada uno de los componentes ya que de la misma manera que pueden facilitar el paso de especies, un exceso de algunas de ellas disminuirá la estabilidad de la PIM y por lo tanto, la pérdida de la efectividad en su funcionamiento. Lo anterior puede evaluarse a simple vista a causa de que las membranas con poca estabilidad son quebradizas o bien no muestran una superficie homogénea. Otro de los puntos importantes a mencionar es este sistema de extracción/transporte puede aplicarse con buenos resultados a compuestos fenólicos tan complejos como la tetraciclina, con lo queda de manifiesto su versatilidad.

A diferencia de lo que implica la elaboración de las MCA, la preparación de las PIM es más sencilla y en tiempos reducidos (12 h) con lo cual se tiene una mejor reproducibilidad; sin embargo, su manipulación no es tan sencilla y su costo de producción aumenta debido principalmente a la utilización del plastificante.

Una de las maneras de aumentar el porcentaje de eliminación de fenol es utilizar una configuración esférica (SIR), ya que es posible generar una mayor cantidad de sitios activos originados por el grado de entrecruzamiento del material ocasionado por características como área superficial y volumen del poro, las cuales dependen directamente de esta propiedad. Sin embargo su principal desventaja es que existe una pérdida de agente extractante debido probablemente, a que se encuentra completamente expuesto en la superficie que se mantiene en contacto con la solución acuosa. Así, de acuerdo a los diferentes parámetros analizados en la aplicación de las SIR, se puede concluir que a mayor interacción entre el extractante y el analito la adsorción es más eficiente con esta configuración, motivo por el cual al realizar el cambio de un sistema en batch a un sistema en continuo se presenta la interacción suficiente para llevar a cabo la eliminación. Un punto importante

es que este tipo de soporte polimérico es resistente al proceso de regeneración lo cual permite su reutilización sin problemas disminuyendo así su costo de aplicación.

Dentro de las principales ventajas de las SIR es que no pierden su capacidad de adsorción en intervalos de pH de 1 a 9, motivo por el cual su uso puede recomendarse cuando el sistema a tratar tiene propiedades químicas diversas y con concentraciones altas de fenol, ya que de los tres materiales analizados es la que tiene la capacidad de eliminar una mayor cantidad de fenol con una muy buena reproducibilidad. Los principales inconvenientes que tiene el uso de las SIR es su manipulación y por supuesto la cantidad de disolventes que utiliza para su lavado, aunque cabe resaltar que el costo de producción es el mas bajo de los tres materiales poliméricos impregnados.

En términos generales, los resultados aquí presentados con respecto a las MCA y PIM constituyen una de las escasas aplicaciones exitosas de estas disposiciones en la remoción de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas y, en cuanto a la extracción de fenol de disoluciones residuales, esta es la primera vez que se evalúa la efectividad de estas membranas. Así mismo, el empleo de las PIM en la extracción y preconcentración de OTC constituye una de las aplicaciones más novedosas de las membranas de inclusión, lo cual abre una ventana de oportunidad en el diseño de estrategias analíticas para el análisis de especies de interés en el campo de la salud, además del ambiental.