

Membranas de residuos de poliestireno expandido sulfonado para remoción de colorantes

Stephania Santana Luna^a, María Ortencia González Díaz^{a,b*}

^a Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida Yucatán, 97200, México. ^b Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnología. *maria.gonzalez@cicy.mx

Resumen: En este trabajo se presenta el desarrollo de membranas asimétricas planas obtenidas a partir de residuos de PSE para la eliminación de colorantes. Previamente los residuos de PSE fueron modificados químicamente mediante una reacción de sulfonación a dos diferentes concentraciones, con el objetivo de mejorar la resistencia al ensuciamiento de las membranas, su morfología y su desempeño en la purificación de agua residual. Las membranas se elaboraron usando la técnica de inversión de fase inducida por no-solvente. La morfología superficial y transversal de las membranas de PSE analizada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) presentó una superficie densa y una morfología altamente porosa tipo esponja en la sección transversal. De acuerdo con la determinación del ángulo de contacto, la hidrofiliicidad de la superficie de las membranas aumenta con el incremento del grado de sulfonación. El grado de sulfonación experimental determinado por una titulación ácido-base coincidió con los datos teóricos con valores entre 3 y 10%. Los resultados de flujo a través de las membranas, el porcentaje de ensuciamiento en la superficie, así como el desempeño de las membranas asimétricas en la eliminación de tintes serán discutidos.

Introducción

La crisis actual del agua es uno de los problemas más grandes a nivel global, su ciclo se ve afectado debido al cambio climático, por lo que numerosas regiones del mundo se encuentran en sequías graves y periodos cortos de precipitación extrema, provocando una amenaza a la supervivencia de la población. México es uno de los 25 países del mundo que enfrenta un mayor estrés hídrico. Su nivel de estrés hídrico es "alto", lo que significa que cada año se extrae una media del 40% del agua disponible para su uso [1]. Dentro de este contexto, el desarrollo de tecnologías que resulten en procesos más simples y económicos para tratamiento de aguas es de suma importancia. El tratamiento de agua por medio de membranas poliméricas es una de las tecnologías de mayor aceptación.

Por otro lado, el uso excesivo de materiales poliméricos se ha convertido en un problema. Actualmente, millones de toneladas de plástico son desechados anualmente en todo el mundo, la mayoría de ellos son tirados en vertederos o

incinerados. En particular, el poliestireno expandido (PSE) se usa ampliamente en envases desechables de un solo uso y materiales de embalaje, pero con una reciclabilidad muy baja [2]. Los residuos plásticos de PSE representan una prometedora fuente de materia prima para el desarrollo de compuestos termoplásticos especialmente debido a su gran volumen y bajo costo de este material que prácticamente sería un desecho. Recientemente, han sido considerados un material potencial para la obtención de resinas de intercambio iónico para la remoción de metales pesados (Cu^{2+} , Zn^{2+} , y Cd^{2+}) en aguas residuales [2, 3], así como para la adsorción de norfloxacin -antibiótico sintético (fluoroquinolona) de segunda generación [4].

En este trabajo se presenta el desarrollo de membranas asimétricas planas obtenidas a partir de residuos de PSE para la eliminación de colorantes y sales. Se utilizará como alternativa la sulfonación directa del poliestireno reciclado usando clorosulfonato de trimetilsililo (CISTMS) para mejorar la re-

sistencia al ensuciamiento de las membranas, su morfología y su desempeño en la purificación de agua residual.

Parte experimental.

Materiales. Poliestireno expandido (PSE, con peso molecular de 72×10^3 g/mol) obtenido de empaques de un solo uso, clorosulfonato de trimetilsililo (CISTMS, 99.0%), 1-2-dicloroetano (DCE, 99.8%), etanol (EtOH, CTR Scientific, 96%), 1-propanol (CTR Scientific, grado reactivo), 2-propanol (CTR Scientific, grado reactivo) goma xantana, N-metil-2-pirrolidina anhidro (NMP, 99.5), colorante negro reactivo 5.

La sulfonación del PSE se llevó a cabo usando clorosulfonato de trimetilsililo (CISTMS) como agente sulfonante y dicloroetano (DCE) como disolvente (ver Esquema 1) a temperatura ambiente durante 6 h de reacción. La sulfonación se llevó a cabo a 3 y 5 %.



Esquema 1. Reacción de sulfonación de residuos de PSE.

El grado de sulfonación (GS) fue calculado por titulación, de acuerdo con lo reportado en la literatura [5].

Elaboración de las Membranas asimétricas planas:

Las membranas se elaboraron por el método de inversión de fases usando un baño de coagulación de 1-propanol/2-propanol (50%50 %v) conteniendo 0.2% de NaHCO_3 a temperatura ambiente. Se preparó una solución al 22 % en NMP. La solución polimérica se colocó en una placa de vidrio y se realizó el rasamiento de la solución por la superficie con ayuda de una cuchilla para rasado de película previamente graduada a 45 μm de espesor. Inmediatamente se colocó en el baño de coagulación. Por último, la membrana se conservó en agua hasta su uso.

Instrumentación. Las micrografías de la morfología de la sección superficial y transversal de las membranas previamente

metalizadas, se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-630LV. Las membranas se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en un intervalo de 4000 a 400cm^{-1} , usando un espectrofotómetro Nicolet 8700 FTIR-Thermo Scientific. La prueba de ángulo de contacto se realizó con un goniómetro marca Ramé-Hart modelo 590.

Prueba de flujo y retención de proteínas.

Las pruebas de flujo, anti-ensuciamiento y retención de proteínas se realizaron en una celda de alta presión Sterlitech HP4750 (ver Figura 1). La prueba de flujo y retención se llevó a cabo controlando la presión a 20 bar.

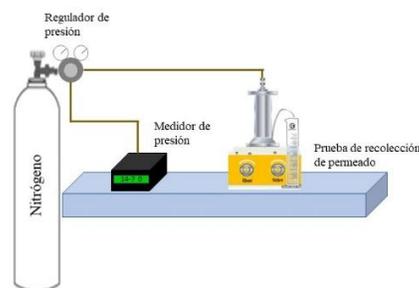


Figura 1. Experimentos de permeación en celda Sterlitech HP4750

La prueba consiste en la medición de un flujo de agua inicial (J_{w1}) a través de las membranas, seguido de la medición de una solución de 2000 ppm de goma xantana (J_{w2}) y finalmente, la medición de un flujo final de agua (J_{w3}). Cada flujo se midió por duplicado con un total de 50 mL por prueba. El flujo a través de la membrana se calculó con la siguiente ecuación.

$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

Donde V es el volumen filtrado, A es el área efectiva (14.6 cm^2) y t es el tiempo en que se realizó la prueba (horas).

La relación de recuperación de flujo por reciclado (RFR) de la membrana se calculó con la ecuación 2:

$$RFR (\%) = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (2)$$

Donde J_{w2} y J_{w1} son los flujos obtenidos al finalizar la prueba y al iniciarla, respectivamente.

Rechazo de colorantes: Se hizo pasar a través de las membranas una solución de 50 ppm de negro reactivo 5. Se utilizó un espectrómetro UV-vis (Biotek, cita3) ajustado a 660 nm para medir la concentración del colorante.

Resultados y discusión

Se obtuvo un grado de sulfonación de 3.4 y 5.5%, el cual fue cuantificado por medio de una titulación ácido-base. Estos valores coinciden con los valores de GS teóricos, lo cual confirma que el método de sulfonación se llevó a cabo de manera exitosa.

Tabla 1. Grado de sulfonación, valores de ángulo y flujo de las membranas.

| Membrana | GS exp. (%) | Angulo de contacto | Flujo inicial (L/m ² h) |
|----------|-------------|--------------------|------------------------------------|
| PSE | - | 91.2 | 8.0 |
| PSE-3 | 3.4 | 88.1 | 26.9 |
| PSE-5 | 5.5 | 85.9 | 8.9 |

En la Figura 2 se presenta el espectro FTIR de las membranas. Se observaron las principales bandas características del poliestireno como son los enlaces C-H de los anillos aromáticos y alifáticos y las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=C aromáticos. Además, las membranas con diferentes grados de sulfonación presentan 2 señales alrededor de 1184 y 1042 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas del grupo -SO₃H [6].

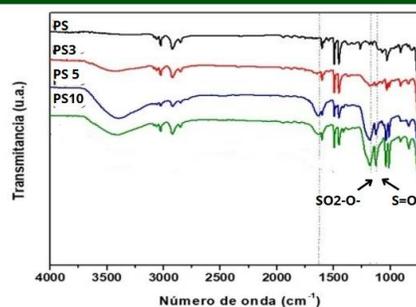


Figura 3. Espectro FTIR de las membranas PSE, PSE-3 y PSE-5.

En la morfología de las membranas (Figura 3) se observa que la membrana de PS no sulfonado presenta macroporos, mientras que las sulfonadas presentan una estructura uniforme tipo esponja con superficies densas. Este comportamiento se atribuye principalmente a una precipitación más lenta de las membranas sulfonadas al 3 y 5%, que conlleva a una menor cantidad de macroporos en la zona transversal, y una superficie densa y selectiva.

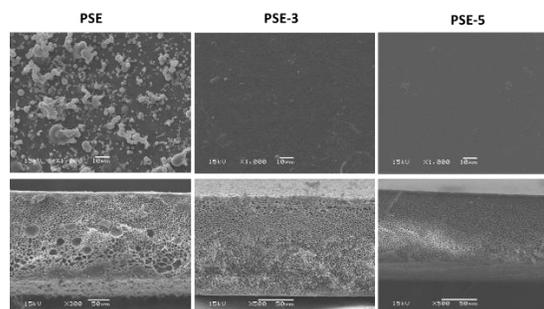


Figura 3. Imagen superficial y transversal de las membranas PSE, PSE-3 y PSE-5.

Por otro lado, la hidrofiliidad en la superficie de las membranas es una de las características más importantes para mejorar la propiedad antiincrustante. Un método conveniente para determinar el grado de hidrofiliidad es la determinación del ángulo de contacto. En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de ángulo de contacto para las membranas de PSE y de PSE sulfonados. El ángulo de contacto disminuyó significativamente en las membranas sulfonadas PSE-3 y PSE-5, lo cual indican que la hidrofiliidad de la superficie fue mejorada debido a los grupos –

SO₃H que presentan un carácter hidrofílico polar [7].

Permeación y desempeño en la retención de colorantes.

Se ha demostrado que al incrementar la hidrofiliicidad de las membranas aumenta la afinidad entre el agua y la superficie de la membrana, lo cual promueve un incremento del flujo de agua. Sin embargo, el flujo también tiene una relación directa con la cantidad y tamaño de poros en la superficie, así como la distribución de éstos, además del grosor de la membrana. En la Tabla 1, se presentan los resultados de la prueba de flujo de las membranas. La membrana que presentó mayor flujo inicial fue la de PSE-3, lo cual se atribuye tanto a la mayor hidrofiliicidad como a su tamaño de poros.

La Figura 4 presenta los resultados de recuperación de flujo retención (%) de sales y colorantes de la membrana PSE-3. Después del paso de la solución con proteínas, el flujo de PSE-3 disminuyó a 15.8 L/m²h, obteniendo una recuperación del 59%. Esta recuperación indica que se presentó cierto grado de ensuciamiento en la superficie de la membrana. Las membranas de PSE y PSE-5 por su estructura superficial densa, fue difícil cuantificar el RFR. Se sugiere modificar el baño de coagulación o bien introducir un aditivo formador de poros para obtener una estructura más porosa en la superficie.

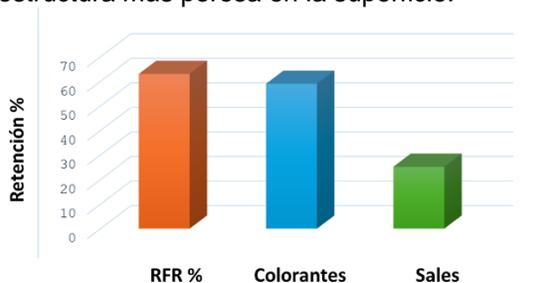


Figura 4. FRR (%) y retención de colorantes y sales de la membrana PSE-3.

Por otra parte, la membrana PSE-3 fue capaz de separar el colorante negro reactivo 5 hasta en un 53%, mientras que el rechazo a sales fue de 22%.

Conclusiones.

Se obtuvieron membranas asimétricas porosas de PS reciclado. La membrana PSE-3 de PS sulfonado presentó un buen desempeño en la remoción de contaminantes y sales. En general, los resultados demostraron que es posible dar un segundo uso al PSE de desecho para obtener un producto de alto valor en forma de membranas para el tratamiento de agua.

Agradecimientos.

Al proyecto ciencia de frontera CONAHCYT CF-2023-I-670. Stephania Santana Luna agradece la beca de maestría otorgada por CONAHCYT.

Referencias.

- 1) Comisión Nacional del Agua | Gobierno | gov.mx." Accessed: May 23, 2024. [Online]: <https://www.gob.mx/conagua>.
- 2) Tran, A.T.K.; Pham, T.T.; Nguyen, Q.H., Hoang, N.T.T.; Bui, D.T.; Nguyen, M.T.; Nguyen, M.K.; Van der Bruggen, B.; From waste disposal to valuable material Sulfonating polystyrene waste for heavy metal removal. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 8, 104302.
- 3) Nguyen, Q.H.; Tran, A.T.K., Hoang, N.T.T.; Tran, Y.T.H.; Nguyen, T.P.; Nguyen, M.K.; Van der Bruggen, B.; Plastic waste as a valuable resource: strategy to remove heavy metals from wastewater in bench scale application. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022, 29, 42074–42089.
- 4) Shu-Hui, L.; Lu, C-C.; Lin, C.W.; Chang, S.H.; Rapid modification of waste expanded polystyrene with H₂SO₄/trace persulfate in one pot for effective adsorption of fluoroquinolone antibiotic and its regeneration, *Chemosphere* 2021, 271: 129529.
- 5) Bekri-Abbes, I.; Bayoudh, S.; Baklouti, M.; Papon, E.; LeClercq, D. Converting Waste Polystyrene into Adsorbent: Optimisation of Reaction Parameters and Properties. *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.* 2006, 22, 179–193.
- 6) Yang, C.J.; Jablonsky, M.J.; Mays, J.W.; NMR and FT-IR studies of sulfonated

- styrene-based homopolymers and copolymers. *Polymer* 2002, 43, 5125–5132.
- 7) Javid Zaidi, S. M., Polymer sulfonation – A versatile route to prepare proton-

conducting membrane material for advanced technologies, *Arab. J. Sc. Eng.* 2003, 28, 183–194.