

Reutilización de residuos plásticos de un solo uso para la elaboración de membranas de fibra hueca para el tratamiento de agua

María Ortencia González Díaz^{a,b*}, Mauricio Hunh Ibarra^a, Libia Itza Uitzil^a, Santiago Duarte^a, Manuel Aguilar Vega^a

^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: El uso de desechos de poliestireno expandido (PSE) de un solo uso como aditivo de mezcla en membranas poliméricas para tratamiento de aguas surge como una alternativa de reciclaje y reutilización. En este trabajo se prepararon membranas de fibra hueca (MFH) poliméricas de polifenilsulfona (PFS) virgen con diferentes proporciones PSE por el método de inversión de fase húmedo seco, las cuales demostraron ser una opción viable para su utilización en el tratamiento de aguas, en particular en la remoción de colorantes, donde removieron hasta un 98% del colorante Negro-5. Los resultados obtenidos demostraron que el PES sulfonado mejora la miscibilidad con la PFS en comparación con el PES sin sulfonar, ayudando así a mejorar las propiedades mecánicas, de antiensuciamiento y de remoción de colorantes. En general, los resultados demostraron que es posible dar un segundo uso a este tipo de material de desecho para obtener un producto de alto valor en forma de MFH, que a su vez ayudarán a lidiar el problema de la escasez de agua en México y en particular en la región.

Introducción

Actualmente, producimos más de 350 millones de toneladas métricas de residuos plásticos anualmente en todo el mundo, la mayoría de ellos son tirados en vertederos o incinerados y solo el 9% se recicla [1]. En particular, el poliestireno expandido (PSE) se usa ampliamente en envases desechables de un solo uso y materiales de embalaje. Aunado a ello, su consumo está aumentando, mientras que su ciclo de vida es relativamente corto, lo que genera una enorme cantidad de residuos que se eliminan anualmente, del cual el 79% se eliminan en vertederos, el 12% se eliminan por incineración y el 9% es reciclado [2].

Sin cambios en las políticas actuales, se proyecta que la generación mundial de desechos plásticos se triplicará para 2060, hasta alcanzar la asombrosa cifra de mil millones de toneladas métricas. Ante esta situación, la reutilización y/o reciclaje de materiales plásticos es uno de los grandes retos del siglo XXI.

Recientemente, los residuos plásticos de PSE de un solo uso han sido considerados

un material potencial para la economía circular. En la literatura se ha reportado la obtención de resinas de intercambio iónico a partir de residuos de poliestireno sulfonado con ácido sulfúrico (H_2SO_4) para la remoción de metales pesados (Cu^{2+} , Zn^{2+} , y Cd^{2+}) en aguas residuales [3, 4], así como para la adsorción de norfloxacin -antibiótico sintético (fluoroquinolona) de segunda generación [5].

En este trabajo se prepararon membranas de fibra hueca (MFH) a partir de mezclas poliméricas de polifenilsulfona (PFS) virgen con diferentes proporciones EPS por el método de inversión de fase húmedo seco. Estas MFU demostraron ser una opción viable para su utilización en el tratamiento de aguas, en particular en la remoción de colorantes.

Parte experimental.

Materiales. Poliestireno expandido (PSE) obtenido de empaques de un solo uso, polifenilsulfona Radel® (PFS), clorosulfonato de trimetilsililo (CISTMS, 99.0%), 1-2- di-

cloroetano (DCE, 99.8%), etanol (EtOH, CTR Scientific, 96%), goma xantana, N-metil-2-pirrolidina anhidro (NMP, 99.5), colorantes negro reactivo 5 y azul de metileno.

La sulfonación al 5% del PSE se llevó a cabo usando clorosulfonato de trimetilsililo (CISTMS) como agente sulfonante y dicloroetano (DCE) como disolvente. La reacción se llevó a cabo bajo atmosfera inerte a temperatura ambiente por 6 h. Al finalizar la mezcla de reacción se precipito en etanol, se filtró y se secó a 60 °C a vacío por 24 h.

Elaboración de las MFH: Se prepararon por el método de inversión de fases usando la técnica hilado húmedo-seco. Las soluciones de polímero de extrusión al 22% y la de perforación (agua) fueron cargadas en los cartuchos (2) del sistema de bombeo (1) y descargadas a un flujo volumétrico óptimo de extrusión a través de un dado extrusor (3) en el baño de coagulación (agua) (4) (ver Figura 1). Se usaron 3 diferentes concentraciones de mezcla PFS/PSE sulfonado de 100/0, 80/20s y 70/30s. Los resultados se compararon con una membrana elaborada de mezcla 80/20 de PFS con PSE sin sulfonar.

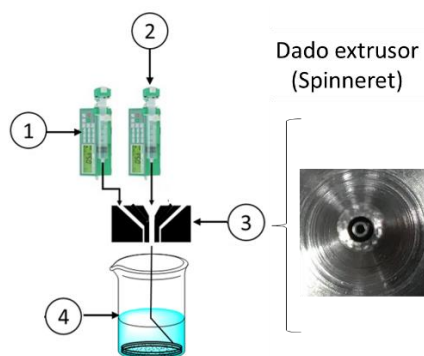


Figura 1. Método de inversión de fases usando la técnica hilado húmedo-seco.

Instrumentación. Las microfotografías de la morfología de la sección transversal de las MFH previamente metalizadas, se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-630LV.

Desempeño de las MFH. Para evaluar el desempeño de las MFH se empleó un sistema de módulos de membranas de 20 cm² de área

efectiva y con capacidad de 180 mL. Se aplicó una presión de 2 bar en la parte superior del módulo, de tal manera que el agua contenida en el interior pase por los poros de las paredes externas de las MFH y finalmente por el orificio interior de las membranas.

Pruebas de anti-ensuciamiento: consiste en la medición de un flujo de agua inicial (J_{w1}) a través de las MFH, seguido de la medición de una solución de 1000 ppm de goma xantana (J_{w2}) y finalmente, la medición de un flujo final de agua (J_{w3}) por 30 min más. Cada flujo se midió por duplicado en un lapso de 30 min a 2 bar.

Rechazo de colorantes: Se hicieron pasar a través de las MFH una solución de 500 ppm de azul de metileno (MB) y otra de 500 ppm de negro reactivo 5. Se utilizó un espectrómetro UV-vis (Biotek, cita3) ajustado a 660 nm y 550 nm para medir la concentración de azul de metileno y negro-5, respectivamente.

Para calcular el flujo a través de la membrana, se utiliza la siguiente ecuación.

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

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

Para evaluar la propiedad de relación de recuperación de flujo por reciclado (RFR) de la membrana, se utilizó la siguiente ecuación:

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

El radio medio de poro (r_m) se calculó con la ecuación de Guerout–Elford–Ferry.

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta lQ}{\varepsilon AP}} \quad (1)$$

Donde l es el espesor de la membrana (m), A es el área superficial de la membrana (m²), η es la viscosidad del agua (8,9 x 10⁻⁹ Pa s), Q es el caudal volumétrico (m³s⁻¹) y P es la presión operativa (Pa).

Resultados y discusión

En la Figura 2 se observa las micrografías de la sección transversal de cada una de las fibras huecas a diferentes concentraciones de PSF/PSE. Las MFH de PFS 20 y 30% de PSE sulfonado presentaron una morfología con estructura asimétrica, con una buena circunferencia tanto externa como interna. Se observa la presencia de macrohuecos en mayor o menor medida dependiendo de la concentración de PSE.

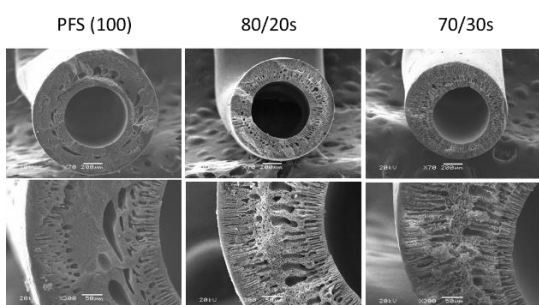


Figura 2. Imagen MEB de las MFH

En la Tabla 1 los valores de radio medio de poro y porcentaje de porosidad de las MFH. Las MFH con 20 y 30 % de PSE presentaron tamaños de poro de 4.8 y 5.0 nm, ligeramente menores a los de la PFS pura. La porosidad se mantuvo en un intervalo de 74 a 78%, sin cambios significativos entre las mezclas y la de PFS, lo cual confirma la miscibilidad y adhesión superficial entre la PFS y el PSE sulfonado. Por otra parte, se elaboró una membrana de mezcla de PFS y EPS sin sulfonar (80/20), esta membrana presentó tamaños de poro 3 veces mayor que las membranas con PSE sulfonado, lo cual se le atribuye a la pobre miscibilidad entre el PSE sin sulfonar y la PFS.

Tabla 1. Flujo y porosidad de las MFH

MFH	Flujo (L/m ² hbar)	r _m (nm)	Porosidad (%)
PFS	1.8	5.2	75
80/20s	2.3	4.8	74
80/20	16.3	14.6	75
70/30s	2.3	5.0	78

En cuanto a la permeación de agua a través de las membranas, las mezclas con 20 y 30% de PSE sulfonado, presentaron un mayor flujo,

ambas con 2.3 L/m²hbar, en comparación con la MFH de PFS que presentó un flujo de 1.8 L/m²hbar. En general, la porosidad, el tamaño de poro y la hidrofiliicidad son factores clave que determinan la permeabilidad y las propiedades de rechazo de las membranas [6]. Un mayor tamaño de poro permite un mayor flujo, como en este caso la membrana 80/20 (PSE sin sulfonar) presentó un flujo de 16.3 L/m²hbar, mucho mayor a las obtenidos con mezclas de PSE sulfonado. Sin embargo, la capacidad de la membrana para rechazar solutos se puede ver afectada.

Desempeño en la separación y antiensuciamiento.

El antiensuciamiento en membranas se refiere a técnicas o estrategias diseñadas para mitigar el fenómeno de ensuciamiento (fouling) en sistemas que utilizan membranas. El ensuciamiento ocurre cuando partículas, microorganismos o compuestos disueltos en el fluido a tratar se acumulan en la superficie de la membrana, reduciendo su eficiencia. La introducción de grupos sulfónicos (-SO₃H) en la superficie de las membranas puede ayudar a reducir el ensuciamiento. En la Figura 3 se muestra los resultados del experimento de antiensuciamiento de las membranas. La RFR y Rr fue similar para PSF y para las membranas de PSF con PSE sulfonado. Mientras que para la mezcla de PSF con PSE sin sulfonar presenta una disminución significativa, lo que confirma que el aumento de la hidrofiliicidad debido a los grupos -SO₃H mejora las propiedades antiensuciamiento de las membranas.

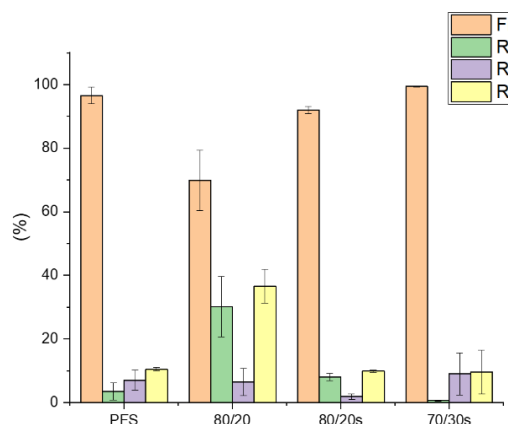


Figura 3. Desempeño antiensuciamiento de las MFH con una solución de goma xantana.

El ensuciamiento irreversible (Rir), que ocurre cuando los contaminantes como proteínas, aceites o partículas se fijan permanentemente sobre las superficies de los poros de una membrana, fue más alto en la membrana con PSE sin sulfonar. Lo anterior se atribuye a la presencia de grupos sulfónicos que mejora la hidrofiliicidad de la membrana, lo que favorece la interacción con el agua en lugar de con otras sustancias orgánicas o partículas. Los grupos sulfónicos son altamente polares y tienen una afinidad por el agua debido a su carga negativa en solución acuosa que pueden rechazar mejor los solutos contaminantes con carga negativa de la goma xantana.

En la Figura 4 se muestran los resultados de rechazo a dos colorantes: Negro 5 y azul de metileno. Estos colorantes son compuestos que se utilizan en diversas industrias, especialmente en la industria textil, cosmética, farmacéutica y alimentaria. Sin embargo, ambos colorantes generan varios problemas ambientales y de salud cuando no se gestionan adecuadamente, especialmente debido a su persistencia y toxicidad. Para este experimento se eligieron las MFH de PFS, PFS/PSE sulfonado (80/20s) y PFS/PSE sin sulfonar (80/20).

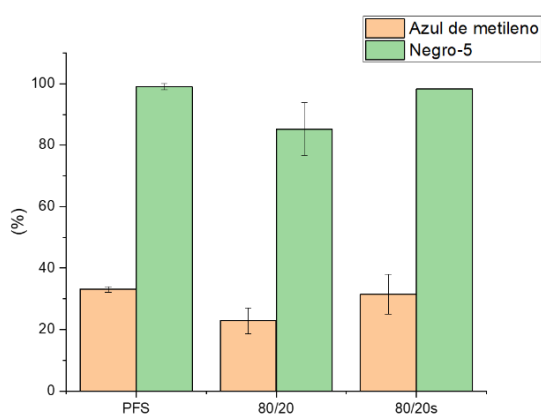


Figura 5. Desempeño en el rechazo de colorantes en PFS y PFS/PSE sulfonado (80/20s) y sin sulfonar (80/20).

Los resultados muestran que las membranas con menor tamaño de poro tienen un mejor rendimiento en cuanto a rechazo, siendo el orden de rechazo PFS>80/20s>80/20, en cual

concuera con el orden en el tamaño de poro. La estrecha relación entre un mayor rechazo y un menor tamaño de poro se puede explicar porque, a medida que los poros de la membrana se acercan a un proceso de tipo nanofiltración, la carga negativa esperada es mayor. Esto se debe a que las membranas preparadas con PFS son bien conocidas por tener carga negativa [7], así como las membranas preparadas con PSE sulfonado que también presentan carga negativa debido a la desprotonación del grupo sulfónico.

Conclusiones.

Se prepararon membranas de fibra hueca (MFH) poliméricas de polifenilsulfona (PFS) virgen con diferentes proporciones PSE sulfonado por el método de inversión de fase húmedo seco. Las membranas demostraron ser una opción viable para su utilización en el tratamiento de aguas, en particular en la remoción de colorantes, donde removieron hasta un 98% del colorante Negro-5. La sulfonación del EPS mejora la miscibilidad con la PFS, ayudando así a mejorar las propiedades de antiensuciamiento y de remoción de colorantes, en comparación con el EPS no sulfonado.

En general, los resultados demostraron que es posible dar un segundo uso a este tipo de material de desecho para obtener un producto de alto valor en forma de MFH, que a su vez ayudarán a lidiar el problema de la escasez de agua en México y en particular en la región.

Agradecimientos.

Al proyecto ciencia de frontera CONAHCYT CF-2023-I-670. M. Huhn Ibarra agradece la beca posdoctoral 815235.

Referencias.

- 1) Plastic waste worldwide - statistics & facts. <https://www.statista.com/topics/5401/global-plastic-waste/#topicOverview>.
- 2) Zarybnicka, L.; Stranska, E.; Study of effect of two sulfonating agents on electrochemical properties of surface-modified polyethersulfone membrane, J Appl. Polym. Sci., 2020, 137, 48826.
- 3) 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.
- 4) 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.
 - 5) 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.
 - 6) Xu, R.; Wang, J.; Chen, D.D.; Yang, F.; Kang, J.; Xiang, M.; Lib, L.; Sheng, S.; Preparation of pH-responsive asymmetric polysulfone ultrafiltration membranes with enhanced anti-fouling properties and performance by incorporating poly(2-ethyl-2-oxazoline) additive. *RSC Adv.*, 2018, 8, 41270-41279.
 - 7) Zhu, L.; Song, H.; Zhang, D.; Wang, G.; Zeng, Z.; Xue, Q.; Negatively charged polysulfone membranes with hydrophilicity and antifouling properties based on *in situ* cross-linked polymerization, *J. Colloid. Interface Sci.* 2017, 136-143.