



**industriales**  
etsii

**Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial**

# **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial**

**Aplicación de los procesos de membrana dirigidos por la presión en la eliminación de los metales pesados mercurio y plomo y los contaminantes emergentes diclofenaco e ibuprofeno.**

## **TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**MÁSTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y PROCESOS  
SOSTENIBLES**

**Autor: Karina Isabel Palmers Vásquez**  
**Director: Gerardo León Albert**  
**Codirector(a): Beatriz Miguel Hernández**



**Universidad  
Politécnica  
de Cartagena**

Cartagena, septiembre de 2022



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, gracias a Dios por las bendiciones que me otorga a diario, por darme las fuerzas y sabiduría necesarias para completar con éxito este trabajo fin de máster.

Gracias también a mis padres Pascual Palmers y Carmen Reyna Vásquez, a mi hermano Tommy Palmers y demás familiares por brindarme su apoyo incondicional en este proceso.

Agradezco de manera especial a mi director Gerardo León Albert y mi codirectora Beatriz Miguel Hernández por sus asesorías brindadas, su valiosa ayuda y su compromiso continuo con la elaboración de un trabajo de investigación de calidad.

Muchas gracias a la Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT) por el desarrollo académico que me han facilitado a lo largo de este año, así como también a mis profesores del máster por sus valiosas enseñanzas que me servirán en mi desarrollo como profesional.

Por último, y no menos importante, agradezco a mis amigos, compañeros y demás personas especiales que me ofrecieron su apoyo durante todo este trayecto.



## ÍNDICE DEL DOCUMENTO

<b>I</b>	<b>INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>ANTECEDENTES</b>	<b>2</b>
II.1.	Importancia del agua en el planeta	2
II.2.	Metales Pesados	4
II.2.1.	Introducción	4
II.2.2.	Mercurio	5
II.2.2.1.	Consideraciones generales	5
II.2.2.2.	Fuentes de llegada al medio ambiente	6
II.2.2.3.	Efectos nocivos para el medio ambiente y la salud de los seres vivos	6
II.2.3.	Plomo	8
II.2.3.1.	Consideraciones generales	8
II.2.3.2.	Fuentes de llegada al medio ambiente	8
II.2.3.3.	Efectos nocivos para el medio ambiente y la salud de los seres vivos	9
II.3.	Contaminantes emergentes	11
II.3.1.	Introducción	11
II.3.2.	Diclofenaco	12
II.3.2.1.	Consideraciones generales	12
II.3.2.2.	Fuentes de llegada al medio ambiente	13
II.3.2.3.	Efectos nocivos para el medio ambiente y la salud de los seres vivos	14
II.3.3.	Ibuprofeno	14
II.3.3.1.	Consideraciones generales	14
II.3.3.2.	Fuentes de llegada al medio ambiente	15
II.3.3.3.	Efectos nocivos para el medio ambiente y la salud de los seres vivos	16
II.4.	Métodos de eliminación de metales pesados y contaminantes emergentes	16
II.4.1.	Métodos de eliminación de metales pesados	17
II.4.1.1.	Precipitación química	17
II.4.1.2.	Coagulación-Floculación	17
II.4.1.3.	Flotación	17
II.4.1.4.	Intercambio iónico	18
II.4.1.5.	Adsorción	18
II.4.1.6.	Biorremediación	18
II.4.1.7.	Tecnología de membrana	18
II.4.2.	Métodos de eliminación de los contaminantes emergentes	19



II.4.2.1.	Tratamientos biológicos .....	19
II.4.2.2.	Procesos de Oxidación Avanzada (POA) .....	19
<b>III</b>	<b>TECNOLOGÍA DE MEMBRANA .....</b>	<b>20</b>
III.1.	Introducción .....	20
III.2.	Clasificación de las membranas .....	22
III.3.	Clasificación de los procesos de membrana .....	22
III.4.	Procesos de membrana dirigidos por la presión .....	23
III.4.1.	Descripción .....	23
III.4.2.	Parámetros de eficiencia .....	26
<b>IV</b>	<b>APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA DIRIGIDOS POR LA PRESIÓN A LA ELIMINACIÓN DE LOS METALES PESADOS PLOMO Y MERCURIO Y LOS CONTAMINANTES EMERGENTES DICLOFENACO E IBUPROFENO . .....</b>	<b>28</b>
IV.1.	Análisis de los recursos bibliográficos relacionados al Mercurio .....	28
IV.1.1.	Artículo #1 .....	29
IV.1.2.	Artículo #2 .....	33
IV.1.3.	Artículo #3 .....	37
IV.1.4.	Artículo #4 .....	40
IV.1.5.	Estudio comparativo de los recursos bibliográficos .....	44
IV.2.	Análisis de los recursos bibliográficos relacionados al Plomo .....	48
IV.2.1.	Artículo #1 .....	48
IV.2.2.	Artículo #2 .....	51
IV.2.3.	Artículo #3 .....	56
IV.2.4.	Artículo #4 .....	60
IV.2.5.	Estudio comparativo de los recursos bibliográficos .....	61
IV.3.	Análisis de los recursos bibliográficos relacionados al diclofenaco .....	64
IV.3.1.	Artículo #1 .....	64
IV.3.2.	Artículo #2 .....	65
IV.3.3.	Artículo #3 .....	68
IV.3.4.	Artículo #4 .....	71
IV.3.5.	Estudio comparativo de los recursos bibliográficos .....	72
IV.4.	Análisis de los recursos bibliográficos relacionados al ibuprofeno . .....	74
IV.4.1.	Artículo #1 .....	75
IV.4.2.	Artículo #2 .....	75
IV.4.3.	Artículo #3 .....	77
IV.4.4.	Artículo #4 .....	78



IV.4.5.	Estudio comparativo de los recursos bibliográficos .....	80
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>83</b>
<b>VI</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>86</b>

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

<b>Ilustración 1.</b>	Distribución del agua. ....	3
<b>Ilustración 2.</b>	Ciclo hidrológico en la tierra. ....	3
<b>Ilustración 3.</b>	Estructura de la molécula química del diclofenaco. ....	13
<b>Ilustración 4.</b>	Estructura de la molécula química del Ibuprofeno. ....	14
<b>Ilustración 5.</b>	Fuentes de emisión y distribución de los fármacos en el medio ambiente. .	15
<b>Ilustración 6.</b>	Una membrana como barrera semipermeable. ....	20
<b>Ilustración 7.</b>	Funcionamiento básico de una membrana. ....	21
<b>Ilustración 8.</b>	Clasificación de las membranas. ....	22
<b>Ilustración 9.</b>	Filtración sin salida y flujo cruzado. ....	24
<b>Ilustración 10.</b>	Representación esquemática de procesos de membrana impulsados por presión. ....	25
<b>Ilustración 11.</b>	Rechazo de mercurio en el proceso de PEUF utilizando polivinilamina. ....	31
<b>Ilustración 12.</b>	Flujo de permeado en el proceso de PEUF utilizando Polivinilamina. ....	31
<b>Ilustración 13.</b>	Comportamiento del flujo de permeado y el rechazo de mercurio frente al ensuciamiento de la membrana. ....	32
<b>Ilustración 14.</b>	Rechazo de mercurio en el proceso de PEUF utilizando diferentes polímeros solubles en agua .....	34
<b>Ilustración 15.</b>	Flujo de permeado en el proceso de PEUF utilizando diferentes polímeros solubles en agua. ....	35
<b>Ilustración 16.</b>	Rechazo de mercurio en PEUF en modo de recirculación total. ....	36
<b>Ilustración 17.</b>	Flujo de permeado en PEUF en modo de recirculación total. ....	36
<b>Ilustración 18.</b>	Comportamiento del flujo de agua pura frente a diversos % en peso. ....	39
<b>Ilustración 19.</b>	Comportamiento del flujo frente a las tres condiciones evaluadas. ....	39
<b>Ilustración 20.</b>	Resultados del rechazo de mercurio de las membranas. ....	40
<b>Ilustración 21.</b>	Flujo de agua pura de todas las membranas fabricadas. ....	42
<b>Ilustración 22.</b>	Comportamiento del flujo frente a las tres condiciones evaluadas. ....	43
<b>Ilustración 23.</b>	Resultados del rechazo de mercurio de las membranas. ....	44



<b>Ilustración 24.</b> Coeficiente de rechazo de mercurio en base a los diferentes métodos y condiciones empleadas. ....	47
<b>Ilustración 25.</b> Influencia de la presión transmembrana y el valor de pH en el flujo de permeado. ....	50
<b>Ilustración 26.</b> Influencia del valor de pH en los coeficientes de rechazo de plomo con un solo ion metálico. ....	50
<b>Ilustración 27.</b> Influencia del pH en los coeficientes de rechazo de plomo con ambos iones metálicos. ....	51
<b>Ilustración 28.</b> Influencia de la presión sobre el flujo de permeado de la membrana NF270. ....	52
<b>Ilustración 29.</b> Influencia del pH de alimentación sobre el flujo de permeado de la membrana NF270 ....	53
<b>Ilustración 30.</b> Influencia de la concentración sobre el flujo de permeado de la membrana NF270 ....	53
<b>Ilustración 31.</b> Influencia de la presión sobre el rechazo de plomo usando membrana NF270 ....	55
<b>Ilustración 32.</b> Influencia del pH de la alimentación sobre el rechazo de plomo usando membrana NF270. ....	55
<b>Ilustración 33.</b> Influencia de la concentración inicial sobre el rechazo de plomo usando membrana NF270. ....	56
<b>Ilustración 34.</b> Efecto de la presión de operación sobre el rechazo de iones Pb por la membrana AFC 80. ....	57
<b>Ilustración 35.</b> Efecto del pH sobre el rechazo de iones Pb y sobre el flujo de permeado de la membrana AFC80 ....	58
<b>Ilustración 36.</b> Efecto de la concentración de alimentación sobre el rechazo de iones Pb de la membrana AFC 80. ....	59
<b>Ilustración 37.</b> Efecto de la concentración de alimentación sobre el flujo de permeado de la membrana AFC 80. ....	59
<b>Ilustración 38.</b> Resultados del rechazo de plomo de las membranas. ....	61
<b>Ilustración 39.</b> Coeficiente de rechazo de plomo en base a los diferentes métodos y condiciones empleadas. ....	63



<b>Ilustración 40.</b> Rechazo del diclofenaco y demás PhAC estudiados en función del pH con membrana NF90. ....	67
<b>Ilustración 41.</b> Rechazo del diclofenaco y demás PhAC estudiados en función del pH con membrana BW30. ....	68
<b>Ilustración 42.</b> Eliminación porcentual de diclofenaco con dos tipos de membranas de nanofiltración. ....	70
<b>Ilustración 43.</b> Efecto del pH sobre el rechazo del diclofenaco con la membrana NF50. ....	71
<b>Ilustración 44.</b> Rechazo del diclofenaco con la membrana TS80 a diversos pH y presiones. ....	72
<b>Ilustración 45.</b> Coeficiente de rechazo de diclofenaco en base a los diferentes métodos y condiciones empleadas. ....	74
<b>Ilustración 46.</b> Influencia de tres diferentes sales y concentraciones sobre el rechazo de ibuprofeno. ....	76
<b>Ilustración 47.</b> Rechazo del ibuprofeno y demás PhAC estudiados en función del pH con membrana NF90. ....	77
<b>Ilustración 48.</b> Rechazo de ibuprofeno y demás PhAC estudiados en función del pH con membrana BW30. ....	78
<b>Ilustración 49.</b> Eliminación porcentual de ibuprofeno con dos tipos de membranas de nanofiltración. ....	79
<b>Ilustración 50.</b> Efecto del pH sobre el rechazo del ibuprofeno con la membrana NF50. ....	80
<b>Ilustración 51.</b> Coeficiente de rechazo de ibuprofeno en base a los diferentes métodos y condiciones empleadas. ....	82



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Concentración de algunos AINE en varios países .....	12
<b>Tabla 2.</b> Propiedades fisicoquímicas del diclofenaco .....	13
<b>Tabla 3.</b> Propiedades fisicoquímicas del Ibuprofeno .....	15
<b>Tabla 4.</b> Procesos de membranas más habituales y sus principales características .....	23
<b>Tabla 5.</b> Resumen de los procesos de membrana dirigidos por la presión .....	26
<b>Tabla 6.</b> Artículos científicos seleccionados relacionados al mercurio .....	28
<b>Tabla 7.</b> Eliminación de mercurio por ultrafiltración mejorada con Polivinilamina .....	30
<b>Tabla 8.</b> Polímeros solubles en agua utilizados en PEUF .....	33
<b>Tabla 9.</b> Composiciones de la membranas .....	38
<b>Tabla 10.</b> Composición de la solución para la preparación de membranas .....	41
<b>Tabla 11.</b> Artículos científicos seleccionados relacionados al plomo .....	48
<b>Tabla 12.</b> Resumen de los flujos de permeado en función de los diversos parámetros evaluados .....	54
<b>Tabla 13.</b> Condiciones experimentales empleadas .....	57
<b>Tabla 14.</b> Artículos científicos seleccionados relacionados al diclofenaco .....	64
<b>Tabla 15.</b> Propiedades de las membranas empleadas .....	66
<b>Tabla 16.</b> Características de las membranas empleadas .....	69
<b>Tabla 17.</b> Artículos científicos seleccionados relacionados al ibuprofeno .....	74



## I INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El continuo crecimiento de la población mundial y la industrialización ha determinado un aumento de la contaminación de las aguas mediante muchos contaminantes, entre ellos, metales pesados y productos farmacéuticos.

La presencia de metales pesados, elementos con pesos atómicos entre 63.5 y 200.6, y gravedad específica mayor a 5.0, en efluentes industriales y aguas residuales, es un grave problema ambiental ya que en situaciones naturales no son biodegradables, tienen una tendencia a acumularse en los seres vivos, ocasionando una variedad de enfermedades y trastornos, y tienen un efecto inhibitor sobre la biodegradación de contaminantes orgánicos que también pueden estar presentes en las aguas residuales.

En los últimos años se han detectado cada vez más en los ecosistemas diversos agentes químicos y biológicos cuya potencial toxicidad para el medio ambiente y la salud de los seres humanos es motivo de creciente preocupación, los denominados contaminantes emergentes. El término contaminante emergente se refiere a nuevos contaminantes identificados en el medio ambiente o a nuevos efectos de compuestos que ya están presentes en el ambiente. Incluyen una amplia variedad de compuestos, entre los que los productos farmacéuticos son probablemente los contaminantes emergentes más estudiados, tanto por su relevancia ambiental como por sus efectos.

La eliminación de este tipo de compuestos de las disoluciones acuosas está siendo objeto de continua investigación, habiéndose descrito el empleo de técnicas como procesos de membrana, adsorción, bioadsorción, biorremediación e intercambio iónico. La tecnología de membranas cada vez es más utilizada por su respeto al medio ambiente, economía y facilidad de uso. Se trata de una tecnología líder para aplicaciones en el tratamiento de aguas ya que el proceso se lleva a cabo de forma continua en condiciones suaves con un consumo de energía relativamente bajo y sin necesidad de aditivos.

Es por ello por lo que el objetivo general de este Trabajo Fin de Máster es investigar bibliográficamente las posibilidades de aplicación de los procesos de membrana dirigidos por la presión en la eliminación de los metales pesados mercurio y plomo, y de los contaminantes emergentes diclofenaco e ibuprofeno.



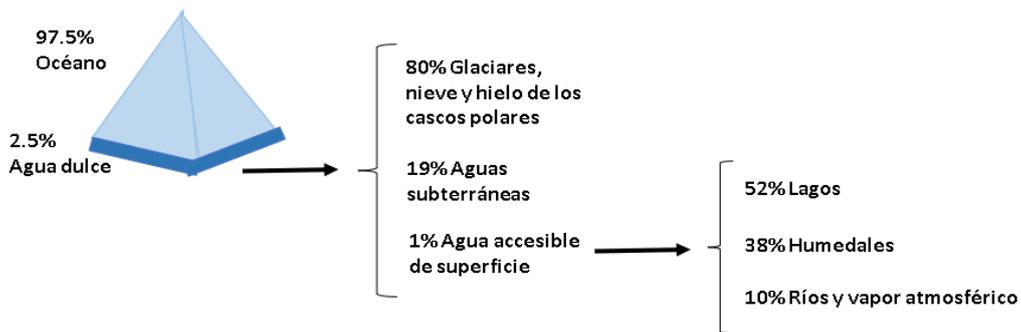
Este objetivo general se alcanzará a través de los siguientes objetivos específicos:

- ❖ Identificar las fuentes de llegada al medio ambiente de metales pesados y de contaminantes emergentes, y sus efectos nocivos tanto medioambientales como para la salud de los seres vivos, aplicados al caso específico de mercurio y plomo, diclofenaco e ibuprofeno.
- ❖ Estudiar las posibilidades de los procesos de membrana dirigidos por la presión en la eliminación de metales pesados y contaminantes emergentes.
- ❖ Seleccionar los recursos bibliográficos específicos sobre la aplicación de los procesos de membrana dirigidos por la presión en la eliminación de los metales pesados mercurio y plomo y los contaminantes emergentes diclofenaco e ibuprofeno.
- ❖ Analizar los recursos bibliográficos seleccionados y describir los aspectos fundamentales abordados en los mismos.
- ❖ Comparar los resultados descritos en los distintos recursos bibliográficos consultados y establecer las oportunas conclusiones.

## II ANTECEDENTES

### II.1. Importancia del agua en el planeta

El agua abarca más del 70 % de la superficie del planeta y es esencial para el desarrollo de la vida debido a sus propiedades únicas (flexible, reactivo ideal en procesos metabólicos, solvente extraordinario, capacidad de expandirse al congelarse, gran capacidad calórica, etc.). El agua del planeta tierra está cubierto por océanos en casi un 97.5% y por agua dulce (2.5%). De la proporción de agua dulce, se tiene: Glaciares (80%), agua subterránea (19%) y agua de superficie accesible (1%). A su vez, el agua accesible está compuesto por: lagos (52%), humedales (38%), ríos y vapor atmosférico (10%), tal y como se muestra en la [ilustración 1\[1\]](#).



*Ilustración 1. Distribución del agua.*

Según estimaciones, en los océanos se evaporan al año cerca de 505,000 km<sup>3</sup> de agua. Sin embargo, dichos volúmenes de agua vuelven a precipitarse sobre los mismos océanos, evitando con esto que puedan usarse como recursos de agua dulce. Dicho movimiento del agua se conoce como ciclo hidrológico y es causado por la energía del sol. Este ciclo es complejo e incluye: la precipitación, el escurrimiento, la evapotranspiración y la infiltración. (Ver [ilustración 2](#)) [1].



*Ilustración 2. Ciclo hidrológico en la tierra.*

Se deben tomar en cuenta todas las fases de este ciclo. Para ello, es necesario velar por la utilización y la distribución eficiente del agua dulce, salvaguardando el estado de la cuenca de captación, las aguas subterráneas, así como el tratamiento y la eliminación adecuada de las aguas de desecho.

La disponibilidad de agua es de suma importancia para la vida y el desenvolvimiento económico de cualquier región del mundo. Los recursos disponibles deben repartirse entre numerosos usuarios además de tener en cuenta las necesidades del medio ambiente. La agricultura aparece como el sector de mayor demanda al momento de la distribución del agua. Las dos terceras partes de los recursos hídricos se destinan al uso agrícola, con una demanda



creciente para el turismo, usos urbanos e industriales, compitiendo por un acceso a un recurso cada vez menos disponible, ya que el agua es un recurso renovable pero finito [1].

El aumento del consumo del agua por parte de las industrias y el sector de agricultura ocasiona la disminución de los recursos hídricos que puedan utilizarse como agua potable. Es por ello que es necesario lograr un uso adecuado y razonable de este recurso y de esto modo conseguir un desarrollo sostenible. No obstante, la contaminación de las aguas juega un papel muy importante, puesto que la calidad del agua se encuentra perjudicada por problemas como la presencia de compuestos tóxicos, microorganismos, metales pesados, entre otros contaminantes.

En este trabajo la clase de contaminación abordada se corresponde con una contaminación por contaminantes emergentes y metales pesados.

Actualmente, la contaminación por metales pesados está relacionada a la generación de lixiviados en los vertederos y a contaminación puntual de tipo minero o industrial.

Un tema de interés y de elevada importancia desde hace un tiempo son los contaminantes emergentes. Puesto que la mayor parte de estos compuestos son elaborados en grandes fábricas y descartados por estas mediante las aguas residuales, el agua es el primer entorno en el cual se acumulan.

## **II.2. Metales Pesados**

### **II.2.1. Introducción**

Los metales pesados se describen como elementos que tienen pesos atómicos entre 63,5 y 200,6 y una densidad superior a 5 g por metro cúbico. Estos elementos presentan características relevantes, tales como: densidad, toxicidad y movilidad en ambientes donde predomina un pH levemente ácido.

Los metales pesados se utilizan en diferentes áreas que van desde uso industrial hasta su uso diversificado en reacciones químicas. El uso generalizado de los metales pesados en las distintas actividades humanas hace que los mismos lleguen en concentraciones moderadas o elevadas al medio ambiente. Dichos elementos dadas sus características (tóxicos, no biodegradables, bioacumulables) son capaces de ocasionar efectos nefastos al medio ambiente y la salud humana.

Los metales pesados provocan impactos graves sobre la salud humana y el medio ambiente, ya que poseen un nivel alto de toxicidad, no son biodegradables y son capaces de acumularse en los sedimentos, seres humanos y organismos vivos.



En circunstancias normales, el cuerpo humano puede tolerar pequeñas cantidades de metales sin experimentar problemas de salud graves. Sin embargo, la exposición a largo plazo a los metales pesados puede causar altos niveles de acumulación de toxinas en el cuerpo, lo que conduce a la falla de los sistemas del cuerpo y eventualmente a la muerte. [2]

Entre los metales pesados más significativos, además del cobre, cromo, cadmio, se encuentran el mercurio y el plomo.

## **II.2.2. Mercurio**

### **II.2.2.1. Consideraciones generales**

El mercurio es el único metal en estado líquido a 0°C, es de color blanco plateado y con una gran capacidad de amalgamar metales. Posee un punto de evaporación a 13°C y cualquier producto que se analice contiene trazas del él. Es denso, poco compresible, de débil reacción calorífica y tensión superficial muy alta. [3]

El mercurio existe en tres formas química: Elemental o metálico, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos. [4]

El mercurio (“elemental” o “metálico” ) se representa como Hg(0) o Hg<sup>0</sup>. De forma habitual se usa en termómetros y en la elaboración de ciertos interruptores eléctricos. El mercurio metálico se evapora de forma parcial si no se encuentra a temperatura ambiente (no encapsulado) y se transforma en vapores de mercurio, que se caracterizan por ser inodoros e incoloros. Cuanto más alta sea la temperatura, más vapores procederán del mercurio metálico líquido. Rara vez se le encuentra en su forma pura; es más común en compuestos y sales inorgánicas.[5]

Los compuestos inorgánicos de mercurio también se les conoce como sales de mercurio, se crean cuando el mercurio se combina con elementos diferentes al carbono, tales como el cloro, el azufre o el oxígeno. Ejemplo de estos son: cloruro de mercurio (HgCl<sub>2</sub>), óxido de mercurio (HgO) y sulfuro de mercurio (HgS) . Se tiene que los compuestos inorgánicos de mercurio son en la mayoría de los casos cristales blancos o polvos, a excepción del sulfuro de mercurio, el cual es de color rojo y se convierte en negro tras la incidencia de la luz.

Ciertas sales de mercurio presentan volatilidad elevada (como el HgCl<sub>2</sub>) para existir como gas atmosférico. No obstante, la reactividad química de estos gases inorgánicos (o divalentes) de mercurio y su solubilidad en agua, provoca que su deposición de la atmósfera en comparación



con la del mercurio elemental sea mucho más rápida. En consecuencia, los gases de mercurio divalentes presentan una vida atmosférica corta en comparación con la vida atmosférica del gas de mercurio elemental. [5]

Cuando el mercurio se combina elementos de enlaces covalentes y carbono, se forman compuestos conocidos como compuestos “orgánicos” de mercurio u organomercuriales. Algunos ejemplos: dimetilmercurio, fenilmercurio, etilmercurio y metilmercurio.[5]

El metilmercurio es el compuesto orgánico del mercurio que con mayor frecuencia producen los procesos naturales y los microorganismos partiendo de otras fuentes o formas. El metilmercurio es perturbador debido a que tiene la propiedad de bioacumulación (acumularse en organismos vivos) y biomagnificación (concentrarse en cadenas alimentarias). La biomagnificación del mercurio se presenta habitualmente en la cadena alimentaria de mamíferos marinos y peces. [5]

#### **II.2.2.2. Fuentes de llegada al medio ambiente**

La presencia del mercurio en el aire, el agua y los suelos, puede ser de forma natural (proveniente de actividad volcánica, incendios forestales, la erosión de rocas) o de forma antropogénica. Los seres humanos son los principales responsables de las emisiones de mercurio, esto como resultado de actividades como la combustión de carbón, procesos industriales, extracción minera, incineración de residuos, calefacciones y cocinas. [4]

El cambio de estado y especie del mercurio puede ocurrir durante el ciclo del mismo. El mercurio puede tener una gran movilidad, siendo capaz de poder circular en la atmósfera y superficie terrestre. Los principales depósitos biosféricos de este elemento lo constituyen las aguas, sedimentos de fondo y los suelos superficiales de la tierra. [5]

#### **II.2.2.3. Efectos nocivos para el medio ambiente y la salud de los seres vivos**

Las propiedades de ascender a través de la cadena alimentaria y de acumulación en organismos vivos, se corresponden con los efectos adversos del mercurio en el medio ambiente. Es destacable que todos los estados del mercurio presentan la propiedad de acumulación, pero el metilmercurio en mayor medida se absorbe y se acumula más que el resto, llegando a ocupar el 100% del mercurio bioacumulado en peces. [5] [6]



Siguiendo con los efectos del mercurio en el ecosistema, se tienen informes que indican que el mercurio provoca una disminución en la actividad microbiológica imprescindible para la cadena alimentaria terrestre de suelos europeos y otros lugares con características edafológicas parecidas. Para el correcto procesamiento del carbón y los nutrientes esenciales del suelo, se debe de tener una actividad microbiológica saludable que garantice la correcta condiciones de vida de árboles y organismos que yacen en el suelo. [5] [7]

Los metales pesados afectan negativamente el desarrollo de las plantas, sus efectos adversos empiezan en la raíz, debido a que a través de dicho órgano las plantas asimilan los nutrientes del medio y de manera sucesiva llegan hasta el resto de la planta. Los procesos de fotosíntesis y de respiración se ven sumamente afectados por los daños que se producen en los cloroplastos y mitocondrias de las hojas. Por último, puede llegar a ocurrir el estímulo de la senescencia por la concentración crónica del metal, y con ello la muerte de la planta. [8]

La toxicidad del mercurio para la salud de los seres vivos depende de su forma química y, por lo tanto, los síntomas y signos varían según se trate de exposición al mercurio elemental, al mercurio inorgánico, o al mercurio orgánico. [5] [9]

La vía principal de exposición al mercurio elemental es por inhalación de sus vapores. Cerca del 80% de los vapores inhalados es absorbido por los tejidos pulmonares. Este vapor también penetra con facilidad la barrera de sangre del cerebro. En forma líquida o en vapor apenas se absorbe por vía gastrointestinal (posiblemente menos del 0,01%) o por vía dérmica. [5] [9]

Tras la inhalación de vapor de mercurio elemental por parte de humanos, se observan trastornos de comportamiento y neurológicos. Otros síntomas relevantes que presentan los humanos al exponerse al mercurio son: dolores de cabeza, cambios en el sistema neuromuscular, temblores, pérdida de la memoria, insomnio, labilidad emocional y la muerte en el peor caso. Referente a carcinogenicidad, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) evaluó en 1993 los compuestos metálicos e inorgánicos del Hg y los catalogó como no clasificables respecto a su capacidad carcinógena en humanos. [5] [9] [10].

La neurotoxicidad es el problema de salud más importante asociado con la exposición al mercurio. El metilmercurio llega fácilmente al torrente sanguíneo y se distribuye a todos los tejidos, y puede cruzar la barrera hematoencefálica normalmente protectora y entrar en el cerebro. También puede moverse fácilmente a través de la placenta hacia los fetos en y sus cerebros en desarrollo y, por lo tanto, es una preocupación particular para las mujeres



embarazadas y las mujeres en edad fértil. La exposición de bajo nivel está relacionada con problemas de aprendizaje en los niños y la interferencia con la reproducción en animales que comen pescado. La exposición al mercurio en humanos también puede provocar una variedad de otros efectos negativos para la salud, incluidos trastornos neurológicos, renales, gastrointestinales, genéticos, cardiovasculares y del desarrollo, e incluso la muerte. [11]

Además del efecto sobre los humanos, la vida silvestre que consume pescado, como los colimbo, las águilas y las nutrias, también corren el riesgo de contaminación por mercurio. Los problemas reproductivos son la principal preocupación de las aves que sufren de envenenamiento por mercurio. Otros efectos del mercurio en aves y mamíferos incluyen daño hepático, daño renal y efectos neuroconductuales. [11]

### **II.2.3. Plomo**

#### **II.2.3.1. Consideraciones generales**

El plomo (Pb) es un metal blando, gris azulado, estable, maleable y resistente a la corrosión[12]. Se funde con facilidad a 327.4°C (621.3°F) y hierve a 1725°C (3164°F). El plomo puede encontrarse en la corteza terrestre donde se estima existe una proporción acumulada de 15 mg·kg<sup>-1</sup>, es decir; cerca de 3,8 ·10<sup>14</sup> toneladas [13].

Los minerales del cual se extrae el plomo son la galena (sulfuro de plomo), la cerusita (carbonato de plomo), la anglesita (sulfato de plomo), cromatos, arseniatos y otros. [14].

El Plomo se caracteriza por ser acumulativo, denso, tóxico y con capacidad de entrar en las cadenas alimenticias. En seres humanos el plomo suele adentrarse al organismo a través de alimentos y aguas contaminadas; así como también, por la ingesta involuntaria de partículas de polvo y pintura de plomo [15].

#### **II.2.3.2. Fuentes de llegada al medio ambiente**

El plomo se localiza de forma natural en el medio ambiente, por ejemplo, en el aire, en las plantas y animales de uso alimentario, en los ríos, océanos y lagos, en el polvo, en el suelo, etc. [15] [16]. Sin embargo, la presencia generalizada de plomo en el medio ambiente es en gran medida el resultado de la actividad humana como: la minería, la fundición, el refinado y el reciclaje del plomo. Además, el uso de gasolina con plomo y combustible de aviación; el uso de plomo en la fabricación de baterías de plomo-ácido, pinturas, barnices y vidrio emplomado;



en joyería, soldadura y cerámica; como parte de los desechos electrónicos; y uso en tuberías de agua y soldaduras. [17]

Otras fuentes de plomo en el medio ambiente incluyen actividades naturales, como la actividad volcánica, la meteorización geoquímica, las emisiones de rocío marino, y la removilización de fuentes históricas, como el plomo en el suelo, los sedimentos y el agua de zonas mineras. [17]

### **II.2.3.3. Efectos nocivos para el medio ambiente y la salud de los seres vivos**

La contaminación de suelos por metales, en particular el plomo, puede ser generado por la actividad de industrias, comercios, servicios y la población en general. Los suelos pueden contaminarse con metales por contacto directo con sustancias y/o residuos de plantas industriales o de actividades informales sin controles de procesos, lixiviados, depósito de lodos, derrames de efluentes, sedimentación de emisiones atmosféricas y accidentes. [14]

Este tipo de contaminación genera impactos importantes sobre el medio ambiente, influyendo considerablemente en la calidad de las aguas superficiales y subterráneas, que se encargan de servir como transporte del contaminante. Dada la presencia del contaminante en los afluentes (superficiales y subterráneos) se da la posibilidad de que plantas y animales puedan absorber los contaminantes y con ello se inserte a lo largo de la cadena alimentaria. [14] En las aguas superficiales, los tiempos de residencia de las partículas biológicas que contienen plomo se han estimado en hasta dos años. [17]

En las plantas, el plomo ocasiona desórdenes en las actividades fisiológicas normales hasta matar eventualmente las células a altas concentraciones. Los principales procesos fisiológicos afectados son la actividad enzimática, la nutrición mineral, el potencial hídrico, el estatus hormonal, la estructura de la membrana y el transporte de electrones. Según Mishra y Choudhari (1998): *“la toxicidad por plomo inhibe la germinación de las semillas y retarda el crecimiento de las plantas”*. [18] [19]

El plomo es tóxico para múltiples sistemas de órganos, y los efectos pueden variar desde la inhibición de enzimas y la anemia, hasta trastornos de los sistemas nervioso, inmunológico y reproductivo, deterioro de las funciones renales y cardiovasculares, e incluso la muerte. Debido a su rápido crecimiento y maduración, características biológicas y comportamiento, los niños son más vulnerables que los adultos a los efectos de la exposición al plomo [17],



mientras los adultos absorben el 10%, los niños absorben hasta el 50% del plomo ingerido. [15].

El envenenamiento por plomo en un periodo desde el nacimiento hasta los 18 años se relaciona con problemas de aprendizaje principalmente: desorganización, coeficiente intelectual mínimo, pérdida de atención, lenguaje retardado, hiperactividad, entre otros. De igual modo pueden mostrar dificultad para la audición, daño en los riñones y anemia. [20]

La incidencia del plomo en los adultos se asocia con conductas agresivas, demora del desarrollo sexual, hipertensión, reducción de la capacidad cerebral y de las funciones neurofisiológicas. [20]

Además del efecto sobre los humanos, el plomo metálico posee una elevada toxicidad para las aves cuando estas ingieren perdigones de plomo; el consumo de al menos una bolita de perdigones de plomo es letal en ciertas especies de aves. Dependiendo de la dieta y el tipo de especie, la sensibilidad puede variar. [17]

Dados los efectos adversos en la salud de las aves debido a la ingesta de perdigones, se han publicado una serie de estudios experimentales, tales como:

Según Cook y Trainer (1966): *“Se dieron a un grupo de 10 Barnaclas Canadienses, de diferentes sexos y edades, un número variable de perdigones (entre 2 y 200 por ave). La dosis letal se situó entre los 4-5 perdigones; las dos aves del grupo dosificado con 5 perdigones murieron a los 39 y 72 días. Independientemente del número de perdigones suministrados, la erosión de éstos era bastante uniforme: la velocidad de erosión es al principio muy rápida, con un 65-70% de pérdida de plomo del perdigón en los 5 primeros días; en cuestión de unos 35 días desaparecían prácticamente”*. [21]

Según Clemens et al. (1975): *“Se dosificaron Ánades Reales adultos con 5 perdigones del número 6 y realizaron un seguimiento de las aves durante 20 días. Durante este tiempo observaron una pérdida de peso, la típica diarrea verde, anorexia y debilidad. Los niveles de plomo fueron medidos y dieron altas concentraciones en huesos, hígado, riñón y sangre, mientras que en el músculo esquelético fueron menores. Además, se determinó que las aves que recibían una dieta alta en fibras mostraban signos clínicos más graves y unos niveles de plomo más elevados en diversos tejidos respecto a las que tenían una dieta baja en fibras”*. [21]

[21]



Existen informes sobre los niveles de plomo en mamíferos salvajes. En las especies de animales de experimentación estudiadas, se ha demostrado que el plomo causa efectos adversos en varios órganos y sistemas de órganos, incluidos el sistema sanguíneo, el sistema nervioso central, los riñones y los sistemas reproductivo e inmunológico [17] [22].

## **II.3. Contaminantes emergentes**

### **II.3.1. Introducción**

El término contaminante emergente se trata generalmente de microcontaminantes orgánicos con orígenes naturales o sintéticos, se refiere a nuevos contaminantes identificados en el medio ambiente o a nuevos efectos de compuestos que ya están presentes en el ambiente. Incluyen una amplia variedad de compuestos, entre ellos los productos farmacéuticos.

Los fármacos son compuestos orgánicos con gran estabilidad química, se consideran los contaminantes emergentes de mayor importancia debido a su extenso consumo, su llegada constante al medio ambiente y su compleja eliminación a través de métodos convencionales. [23]

Los antiinflamatorios no esteroideos (AINE) constituyen un grupo heterogéneo de fármacos con propiedades analgésicas, antipiréticas y antiinflamatorias que se sitúan de forma intermedia entre los corticoides con propiedades antiinflamatorias por un lado y los analgésicos opioides mayores por otro. Los AINE constituyen uno de los grupos de fármacos de mayor consumo en todo el mundo [24]. Teniendo en cuenta el nivel de contaminación de los fármacos antiinflamatorios y analgésicos en el medio acuoso, el diclofenaco, el ibuprofeno, el paracetamol, el ketoprofeno, la aspirina, el naproxeno, y el ácido mefenámico pueden considerarse los más significativos [25].

Los AINE han sido detectados en diferentes compartimentos ambientales a nivel mundial, no sólo en aguas residuales, sino también en aguas superficiales, aguas subterráneas, agua de mar, agua potable y suelo. En la [tabla 1](#) se observa la concentración de algunos AINE en PTAR en varios países. [24]



**Tabla 1.** Concentración de algunos AINE en varios países.

País	AINE	Concentración reportada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) Media; (Min -Max)		Referencia
		Afluente	Efluente	
Reino Unido	Ibuprofeno	23,2; (7,741 - 33,764)	3;1 (1,979 - 4,239)	Roberts & Thomas, 2006
	Diclofenac	0,98; (0,901 - 1,036)	0,38; (0,261-0,598)	
	Acetaminofén	27,34; (5,529 - 69,570)	< LD	
España	Ibuprofeno	84; (34 - 168)	7,1; (0,24 - 28)	Gómez et. al., 2007
	Diclofenac	1,50; (0,20 - 3,60)	0,90; (0,14 - 2,20)	
	Acetaminofén	134; (29 - 246)	0,22; (<LD - 4,3)	
Grecia	Ibuprofeno	< LD	< LD	Koutsouba et. al., 2003
	Diclofenac	(0,012 - 0,560)	(0,010 - 0,365)	
Suiza	Ibuprofeno	(0,240 - 28)	(1,750 - 4,500)	Tauxe-Wuersch et. al., 2005
	Diclofenac	(1,300 - 2,900)	(0,140 - 2,200)	
Irlanda	Ibuprofeno	0,760 - 3,204	< LD	Lacey et. al., 2008
	Diclofenac	< LD	(0,743 - 2,478)	
Corea del Sur	Ibuprofeno	0,30; (< LD- 0,58)	0,07; (<LD - 0,31)	Han et. al., 2006
	Diclofenac	2,59; (< LD- 9,87)	1,97; (< LD -10,96)	
	Acetaminofén	0,07	0,06	
Japón	Ibuprofeno	0,67; (0,407- 1,130)	(0,002 - 0,177)	Nakada et. al., 2006
China	Diclofenac	0,318	0,204	Sui et. al., 2010
Canadá	Ibuprofeno	6,77; (4,10-10,21)	0,31; (0,11 -2,77)	Lee et. al., 2005
	Diclofenac	0,17; (0,05 - 2,45)	0,11; (0,07 - 0,25)	
Estados Unidos	Ibuprofeno	(41,63 - 182,9)	(< LD- 4,06)	Karnjanapiboonwong et. al., 2011
	Diclofenac	(< LD- 0,014)	(0,008 - 0,177)	Spongberg&Witter, 2008
Brasil	Ibuprofeno	0,337	0,084	Stumpf et. al., 1999
	Diclofenac	0,785	0,20	
Uruguay	Ibuprofeno	2,5; (NR -5)	7,14; (NR - 14,28)	Pérez-Parada et. al., 2012
	Diclofenac	1,25	3,56; (NR - 12,50)	
	Acetaminofén	3,75; (NR -10)	17,85; (NR - 39,27)	

Nota: Min: valor mínimo; Max: valor máximo; LD: Límite de detección; NR: no reportado.

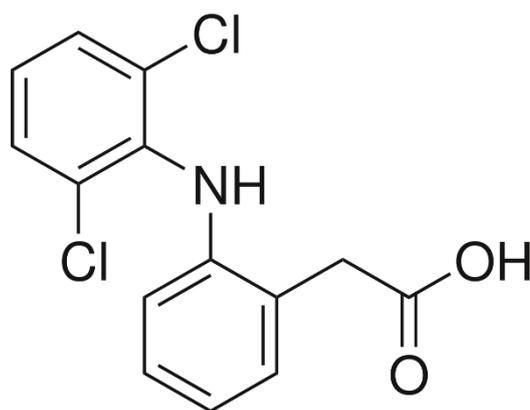
Fuente: Correia, A. ; Marcano, L. (2016). [24]

Según ese estudio realizado, tal y como se observa en la tabla anterior, los principales productos farmacéuticos hallados en las “Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR)” de España fueron ibuprofeno y diclofenaco.

## II.3.2. Diclofenaco

### II.3.2.1. Consideraciones generales

El diclofenaco, comúnmente usado en atención ambulatoria, tiene una alta toxicidad aguda. Este fármaco es transformado por el hígado y expulsado por medio de los riñones y la bilis. Este medicamento y sus metabolitos son los AINE detectados con mayor frecuencia en el agua, ya que podrían resistir la biodegradación en los efluentes de las Estaciones Depuradoras de Agua (EDAR). Se suele utilizar con mucha frecuencia tanto para uso humano como para uso veterinario, [25]. En la [ilustración 3](#) se observa la estructura de la molécula química del diclofenaco.



**Ilustración 3.** Estructura de la molécula química del diclofenaco.

En la [tabla 2](#) se observan las propiedades fisicoquímicas del diclofenaco.

**Tabla 2.** Propiedades fisicoquímicas del diclofenaco.

Propiedades	
Fórmula	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
IUPAC	ácido 2-(2-[(2,6-diclorofenil) amino] fenil acético
Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	318.13
Solubilidad en agua (mg L <sup>-1</sup> )	2.37
pKa	4.15
Naturaleza	Ion hidrofóbico
Carga a pH 7	-1

**Fuente:** Bareera, M.; Buscio, V.; Ustun Odabasi, S.; Buyukgungor, H. (2020). [\[26\]](#)

### II.3.2.2. Fuentes de llegada al medio ambiente

Los fármacos, como es el caso del diclofenaco, no se encuentran de manera natural en el medio ambiente. Sin embargo, debido a su elevada producción y consumo, están presentes en sistemas acuáticos. Estos fármacos pueden formar parte de las fuentes de agua por varios motivos, a través de aguas residuales que transporten excretas de personas y animales, por una eliminación inapropiada de los medicamentos utilizados, por diversos residuos líquidos agrícolas, donde se incluye el estiércol del ganado, y debido a los desechos de los hogares, industrias farmacéuticas y hospitales. Según Oliveira et al., 2017 “*Los efluentes hospitalarios pueden contribuir entre un 0.2 a 65% a la descarga total que llega a las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) municipales*” [\[27\]](#) [\[28\]](#).



### II.3.2.3. Efectos nocivos para el medio ambiente y la salud de los seres vivos

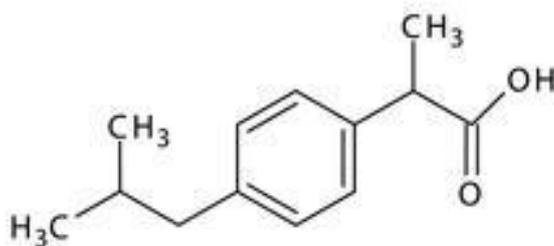
Un estudio en Asia en 2010 demostró que el Diclofenaco había sido la causa de la muerte de millones de buitres en ese continente. Los resultados de las investigaciones realizadas determinaron que en los buitres que habían exhibido sintomatologías de gota visceral y murieron, se hallaron restos de diclofenaco en sus riñones, en tanto que los buitres que habían muerto por razones distintas no presentaron residuos de este principio activo en su organismo. El fármaco había sido ampliamente utilizado como medicamento para el ganado enfermo, especialmente vacas, que se dejaban en el campo cuando morían y servían de alimento para las aves carroñeras. El resultado fue la desaparición casi total (97%) de tres especies de buitres, que ahora están en peligro de extinción. [29] [30] De ese modo se identificó que el diclofenaco se trata del causante de este desastre catástrofe ambiental.

Entre los AINE, el diclofenaco muestra los efectos tóxicos más importantes, los cuales se han percibido a concentraciones menores a 100 mg/L. Su toxicidad en peces aparenta estar involucrada con una enzima ciclooxigenasa similar a la COX-2 que estos organismos poseen, colocándolos como objetivo potencial de la contaminación de acuíferos con diclofenaco [31]. Se investigó que la exposición prolongada a la concentración mínima con efecto observado (LOEC) de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ , conduce al deterioro de la salud general de los peces, induciendo lesiones renales y alteraciones de las branquias [25] [32].

### II.3.3. Ibuprofeno

#### II.3.3.1. Consideraciones generales

El ibuprofeno, consumido en gran medida a nivel mundial, es transformado por el hígado y expulsado por medio de los riñones. Tiene una alta toxicidad aguda, que se sospechaba que alteraba el sistema endocrino en humanos y animales salvajes [25]. En la [ilustración 4](#) se observa la estructura de la molécula química del Ibuprofeno.



**Ilustración 4.** Estructura de la molécula química del Ibuprofeno.



A continuación, se muestran las propiedades fisicoquímicas del ibuprofeno. (ver [tabla 3](#)).

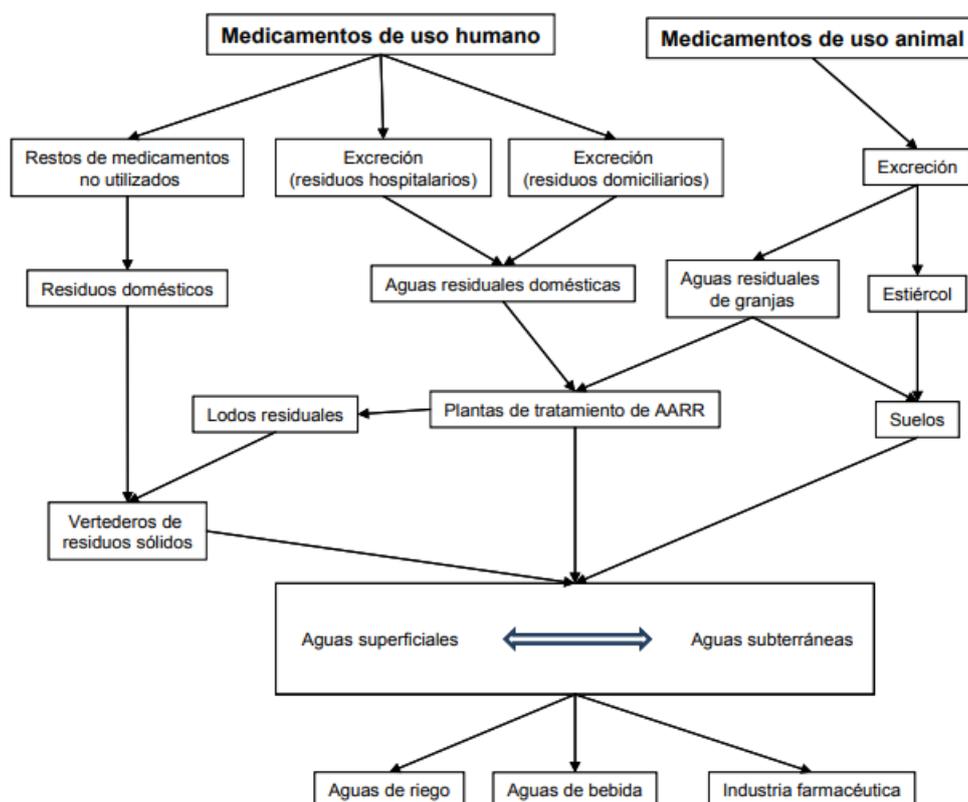
**Tabla 3.** Propiedades fisicoquímicas del Ibuprofeno.

Propiedades	
Fórmula	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
IUPAC	ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil) propanoico
Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	206.29
Solubilidad en agua (mg L <sup>-1</sup> )	<1.49
pKa	4.91
Naturaleza	Ion hidrofóbico
Carga a pH 7	-1

Fuente: Bareera, M.; Buscio, V.; Ustun Odabasi, S.; Buyukgungor, H. (2020). [26]

### II.3.3.2. Fuentes de llegada al medio ambiente

El ibuprofeno al igual que el diclofenaco no se hallan de manera natural en el ambiente; en cambio, están presentes en sistemas acuáticos. Esto a causa de las diversas vías de entrada de los fármacos en el medio ambiente tal y como se describe en la [ilustración 5](#).



**Ilustración 5.** Fuentes de emisión y distribución de los fármacos en el medio ambiente. [33]



Se ha informado que algunos compuestos activos farmacéuticos (PhAC) son persistentes durante todo el proceso de tratamiento del agua potable, principalmente debido a su pequeño tamaño y polaridad, lo que los hace altamente solubles en agua y muy móviles en el medio ambiente. Por lo tanto, los PhAC pueden regresar al cuerpo humano a través del ciclo del agua y la cadena alimentaria, lo que puede potenciar los riesgos para la salud humana. [34].

### **II.3.3.3. Efectos nocivos para el medio ambiente y la salud de los seres vivos**

Según la doctora e investigadora Ana Belén Muñiz González de la UNED: *“Se evaluó la toxicidad del ibuprofeno en los sistemas acuáticos, basada en tecnologías ómicas, empleando larvas de Chironomus riparius y cuantificó un fuerte efecto nocivo, que, reduce la supervivencia, afecta al sistema endocrino e inmune y la respuesta al estrés en un invertebrado acuático, similar al efecto nocivo observado en células humanas, el cual disminuye la cantidad de testosterona, reduce los caracteres masculinos, el deseo sexual, la producción de espermatozoides y los rasgos físicos.”* [35]

Según Flippin et al. (2007): *“Al realizar un estudio con peces hembras (Latipes Oryzias) expuestos durante seis semanas a diferentes concentraciones de Ibuprofeno, se observa un aumento significativo en el peso del hígado y una reducción en el número de eventos semanales de puesta de huevos.”* [36].

### **II.4. Métodos de eliminación de metales pesados y contaminantes emergentes**

Los métodos tradicionales empleados para eliminar los metales pesados y los contaminantes emergentes de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales, en la mayoría de los casos no se consideran del todo adecuados para impedir que estos contaminantes se acumulen en el agua, es por ello que es fundamental la búsqueda de tecnologías innovadoras o cambios de otras técnicas conocidas a fin de eliminar o disminuir considerablemente su concentración.

Algunas de las técnicas en común empleadas para la eliminación de estos contaminantes son: la coagulación-floculación, el intercambio iónico, la adsorción y la separación por membrana. [37]. A continuación, se describirán brevemente:



## **II.4.1. Métodos de eliminación de metales pesados**

Hoy en día para separar metales pesados del agua se suelen utilizar métodos fisicoquímicos, estos métodos tienen su base en aplicar reacciones químicas o fuerzas físicas para producir mejoras en la calidad de este preciado líquido. Dentro de ellos se encuentran:

### **II.4.1.1. Precipitación química**

Este proceso utiliza agentes químicos para convertir iones metálicos en precipitados insolubles de hidróxido, sulfuro, carbonato y fosfato.

La precipitación química es considerada un tratamiento modelo para eliminar metales pesados de toda clase de aguas. Dos factores determinan el poder de eliminación de los metales: La solubilidad de la especie más soluble del metal que puede formarse y la separación del sólido de la disolución acuosa. Debido a estos factores y a concentraciones bajas del metal, la precipitación química es poco efectiva puesto que se necesita una abundancia de agente precipitante para lograr crear un precipitado, y en la mayoría de las situaciones la partícula sólida creada no posee la estabilidad necesaria para separarse de la disolución [38].

### **II.4.1.2. Coagulación-Floculación**

En este proceso se introduce por floculación un coagulante cargado positivamente para reducir la carga superficial negativa de las partículas y permitir que se agreguen. Luego se agrega floculante aniónico para que reaccione con los agregados cargados positivamente, uniéndolos para formar un grupo más grande que se puede separar mediante un proceso de filtración. Es una operación simple y relativamente económica, sin embargo, presenta una eliminación incompleta de los metales pesados y a menudo debe combinarse con el método de precipitación para garantizar una eliminación eficaz. [39]

### **II.4.1.3. Flotación**

La flotación es un conjunto de operaciones cuyo fin consiste en eliminar material que se encuentra suspenso en cierto medio líquido, ya sea por arrastre o decantación, usando como base la relación de densidad respecto al líquido (fuerza gravitatoria). Dado que en el agua los metales tienden a encontrarse en estado iónico, se suelen aplicar técnicas capaces de hacer posible que el floculo de metal pesado pueda flotar o sea sedimentable. La flotación suele complementarse de la inserción de aire para ayudar a hacer flotar el floculo. [40]



#### **II.4.1.4. Intercambio iónico**

Es una tecnología que aprovecha el principio de equilibrio químico para intercambiar iones de carga similar entre una disolución y un sustrato sólido con grupos funcionales ácidos o básicos. Estos sustratos sólidos suelen ser resinas sintéticas colocadas en una columna a través de la cual se hace pasar el fluido a tratar. Es un proceso económico ya que utilizan materiales de bajo costo y la resina se puede regenerar. Sin embargo, solo es apto para baja concentración de metales y es altamente sensible al pH [39].

#### **II.4.1.5. Adsorción**

Este proceso utiliza materiales con propiedades de adsorción (altamente porosos, de gran superficie, grupos funcionales activos) para atrapar iones metálicos. En el transcurso del proceso de adsorción se constituyen diversas interacciones entre el soluto y el adsorbente, las cuales pueden ser de una índole química, física o electrostática. Algunos ejemplos de los adsorbentes son: arcillas, zeolitas, carbones activados, perlas a base de sílice, biopolímeros y desechos lignocelulósicos. [39].

Este método muestra una separación de una extensa diversidad de contaminantes, como: colorantes iónicos, metales pesados, materiales radioactivos entre otros contaminantes orgánicos e inorgánicos generados por diferentes tipos de industrias [41].

#### **II.4.1.6. Biorremediación**

Se denomina biorremediación a la utilización de microorganismos o enzimas derivadas de ellos, para recuperar un ambiente contaminado. De manera biológica se logra eliminar metales pesados con microorganismos por medio de 3 procesos, que son: biotransformación, mineralización por actividad y acumulación biológicas.

#### **II.4.1.7. Tecnología de membrana**

Esta tecnología presenta altas eficiencias, requiere poco espacio, no es selectiva y es de fácil operación. Por medio de una diferencia de presión a través de la membrana se supera el gradiente de presión osmótica, bajo estas condiciones no es posible para los iones cruzar la membrana y terminan siendo separados del disolvente. Gracias a la capacidad de eliminar no solo compuestos orgánicos, sino también contaminantes inorgánicos tales como los metales pesados y los contaminantes emergentes, La filtración con membrana ha sido tomada en cuenta como un método potencial y eficaz en el tratamiento de efluentes inorgánicos. [38].



## **II.4.2. Métodos de eliminación de los contaminantes emergentes**

Además de los tratamientos fisicoquímicos como la coagulación-floculación, flotación, adsorción y tecnologías de membrana, en los contaminantes emergentes también se emplean tratamientos biológicos y procesos de oxidación avanzada (POA) para su eliminación.

### **II.4.2.1. Tratamientos biológicos**

Se consideran aquellos tratamientos en los que se emplean organismos vivos específicos, normalmente bacterias que degradan los compuestos a descartar. Esto reduce en gran medida su utilización como tecnología para eliminar contaminantes, debido a que es requerido que los compuestos empleados (naturales o sintéticos) sean orgánicos. Algunos ejemplos son: los desechos orgánicos generados por la actividad humana y por las industrias (cosméticos, farmacéutica, petroquímica, alimentaria, entre otras). [42]

### **II.4.2.2. Procesos de Oxidación Avanzada (POA)**

Basados en las características oxidantes y reductoras de los compuestos, estos procesos persiguen la disminución de los contaminantes orgánicos a productos con efectos perniciosos inferiores y menor complejidad para ser eliminados. Los rayos ultravioleta (UV), el ozono ( $O_3$ ) y el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) son los agentes oxidantes mayormente empleados en los Procesos de Oxidación Avanzada debido a su gran efectividad. [43].

En comparación con otros métodos para la remoción de metales pesados y contaminantes emergentes de aguas residuales, las tecnologías de membranas tienen varias ventajas. Estas se caracterizan por su alta eficiencia, fácil operación y bajo requerimiento de espacio. Es por ello por lo que en este trabajo se estudian los procesos de membrana dirigidos por la presión en la eliminación de los metales pesados mercurio y plomo, y de los contaminantes emergentes diclofenaco e ibuprofeno.



### III TECNOLOGÍA DE MEMBRANA

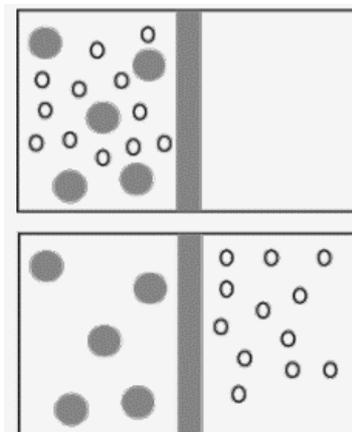
#### III.1. Introducción

La tecnología de membrana contempla los enfoques científicos y de ingeniería asociados con el transporte o rechazo de componentes, especies o sustancias a través o por membranas. Es utilizada en el tratamiento de aguas para abastecimiento doméstico e industrial, en industrias químicas, biotecnológicas, farmacéuticas, alimentarias y metalúrgicas, así como en otros procesos de separación.

La separación por membranas es una tecnología limpia con un consumo de energía reducido que reemplaza los procesos convencionales como la filtración, la destilación, el intercambio iónico y los sistemas de tratamiento químico. Asimismo, permite la separación continua en condiciones suaves, permite un procesamiento híbrido de escalado fácil y las propiedades de la membrana se pueden ajustar al final esperado. No obstante, esta tecnología tiene algunos inconvenientes, entre ellos el ensuciamiento de las membranas, la polarización de la concentración, la baja vida útil de la membrana y la baja selectividad y flujo. Estos obstáculos se pueden superar diseñando membranas con diferentes tipos de morfologías, que requieren diferentes características biológicas y químicas. [44] [45].

Una membrana se asemeja a una barrera semipermeable selectiva que, con una apropiada naturaleza química y física, y bajo una fuerza motriz, separa moléculas, partículas e iones, principalmente basada en su carga y en su tamaño. Dicha fuerza puede ser de una índole térmica, eléctrica, mecánica, química o incluso una unión de cualquiera de ellas.

Una membrana permite el paso de ciertos componentes y restringe el paso de otros, tal y como se observa en la [ilustración 6](#). [46]



**Ilustración 6.** Una membrana como barrera semipermeable.

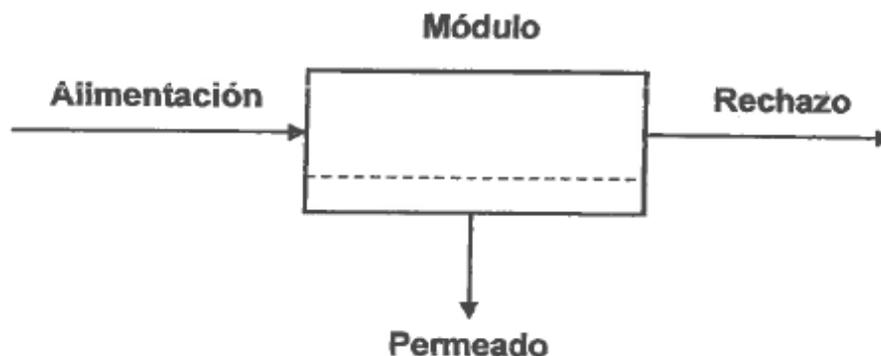


La corriente alimentación se divide en dos corrientes:

- El concentrado o rechazo
- El permeado

Cualquiera de las dos puede representar la corriente producto ( que contiene el componente o producto deseado). En otras palabras, si la concentración es el objetivo del proceso de separación con membranas, la corriente producto será el concentrado, más si se quiere una purificación (como es el caso de la eliminación de metales pesados y productos farmacéuticos de las aguas residuales), y con dependencia de la naturaleza del producto deseado y de las impurezas que se quieran descartar, el producto deseado se podría hallar en cualquiera de las dos corrientes [47].

En la [ilustración 7](#) se observa el funcionamiento básico de una membrana.



**Ilustración 7.** *Funcionamiento básico de una membrana.*



### III.2. Clasificación de las membranas

En función de distintos criterios, los cuales se reflejan en la [ilustración 8](#), las membranas se pueden clasificar en:

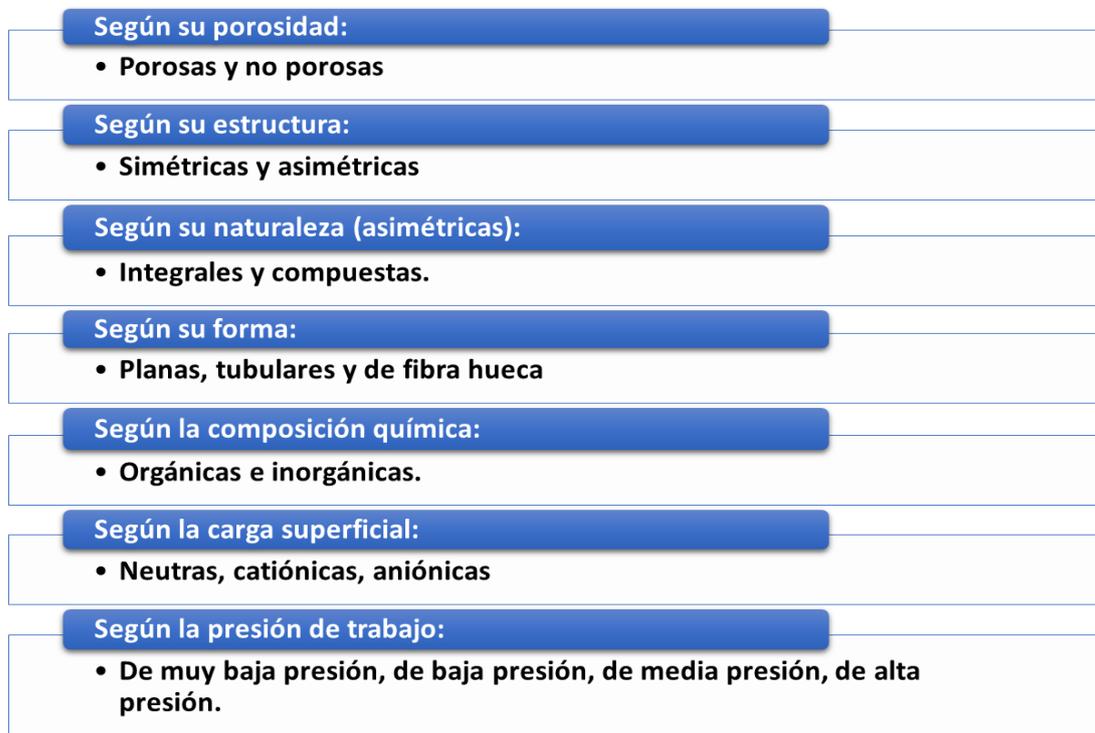


Ilustración 8. Clasificación de las membranas.

### III.3. Clasificación de los procesos de membrana

Existen diferentes tipos de fuerzas de transferencia que se pueden aplicar en los procesos de separación con membranas, entre ellas: gradiente de temperatura, de concentración, de presión o un campo eléctrico. En la [tabla 4](#) se muestran los procesos de membranas más habituales y sus principales características.



**Tabla 4.** Procesos de membranas más habituales y sus principales características.

Proceso	Alimentación	Permeado	Fuerza conductora
<b>Microfiltración</b>	Líquida	Líquido	Presión hidrostática
<b>Ultrafiltración</b>	Líquida	Líquido	Presión hidrostática
<b>Nanofiltración</b>	Líquida	Líquido	Presión hidrostática
<b>Ósmosis Inversa</b>	Líquida	Líquido	Presión hidrostática
<b>Separación de gases</b>	Gas	Gas	Presión (parcial)
<b>Permeación de vapor</b>	Vapor	Vapor	Presión (parcial)
<b>Pervaporación</b>	Líquida	Vapor	Presión (parcial)
<b>Diálisis</b>	Líquida	Líquido	Gradiente de concentración
<b>Electrodiálisis</b>	Líquida	Líquido	Potencial eléctrico
<b>Membranas líquidas</b>	Líquida	Líquido	Concentración
<b>Destilación con membranas</b>	Líquida	Líquido	Temperatura

Fuente: Guizard, C. (1999). [48]

### III.4. Procesos de membrana dirigidos por la presión

#### III.4.1. Descripción

Los procesos de membrana basados en gradientes de presión se clasifican en: Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF), Ósmosis Inversa (RO).

Los procesos de **microfiltración** se basan en el uso de membranas con una estructura porosa simétrica que permiten la separación de partículas con valores entre 0.1 y 10  $\mu\text{m}$  como dimensión de poros y variando entre 0.1 y 2 atm la presión de trabajo. Las partículas son aisladas del disolvente y de otros componentes con pesos moleculares pequeños. [47] [49].

Los procesos de **ultrafiltración** se emplean cuando las partículas a separar tienen diámetros de poro que oscilan entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 0,01  $\mu\text{m}$  correspondiéndose con el margen de operación de un microscopio óptico. Se emplean presiones operativas ligeramente superiores de entre 1 a 5 atm [47] [49].

Dentro de las tecnologías de membrana por ultrafiltración, la apoyada con polímeros representa un método eficiente que logra la separación de iones metálicos de efluentes acuosos. Se usan polímeros solubles para unir los metales, formando con ello macromoléculas

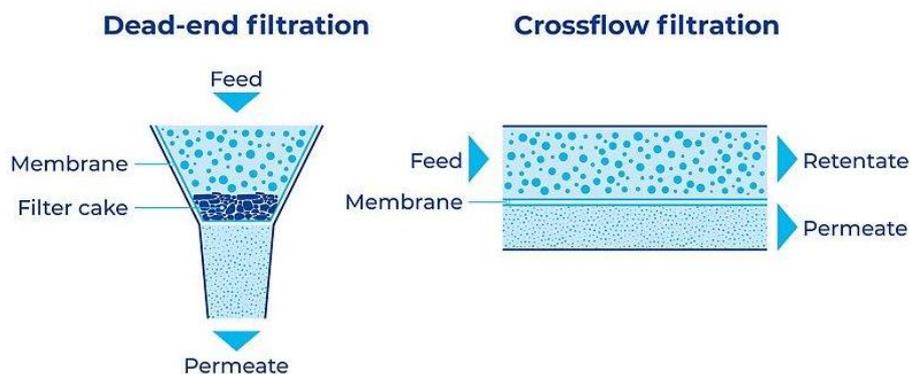


complejas. Estas nuevas moléculas poseen un peso molecular mayor que el peso molecular de corte de la membrana, por lo que, quedarán retenidas en ella [50] [51].

En cuanto a los nanotubos de carbono, estos se asemejan a láminas de grafito enrolladas con diámetros nanométricos. Dentro de las propiedades que poseen se encuentran: eléctricas, ópticas, mecánicas, térmicas y químicas, lo cual permite que estos sean capaces de mejorar numerosos productos ya existentes e incluso emplearse para crear otros nuevos. Dadas las propiedades de los nanotubos de carbono, los mismos pueden utilizarse en la eliminación de metales pesados en soluciones acuosas tanto en medio ácido como alcalino [52].

Existen dos modos de filtración de membrana principales que pueden usar membranas de microfiltración o ultrafiltración (ver [ilustración 9](#)):

1. La filtración de flujo directo (DFF), también conocida como filtración “sin salida” (Dead-end filtration): aplica la corriente de alimentación perpendicular a la cara de la membrana e intenta pasar el 100% del fluido a través de la misma.
2. Filtración de flujo tangencial (TFF), también conocida como filtración de flujo cruzado (crossflow filtration): donde la corriente de alimentación pasa paralela a la cara de la membrana cuando el permeado pasa a través de la membrana, mientras que el rechazo se recircula de nuevo al depósito de alimentación [53].



**Ilustración 9.** Filtración sin salida y flujo cruzado.

Los procesos de **nanofiltración** presentan un peso molecular de corte mucho menor con un diámetro de poro promedio entre  $0,01\mu\text{m}$  y  $0,001\mu\text{m}$ . Se ha utilizado para eliminar sales divalentes y otras moléculas pequeñas como compuestos activos farmacéuticos (PhAC) y micro contaminantes emergentes. Se emplean presiones operativas de entre 5 a 20 atm [47] [49].

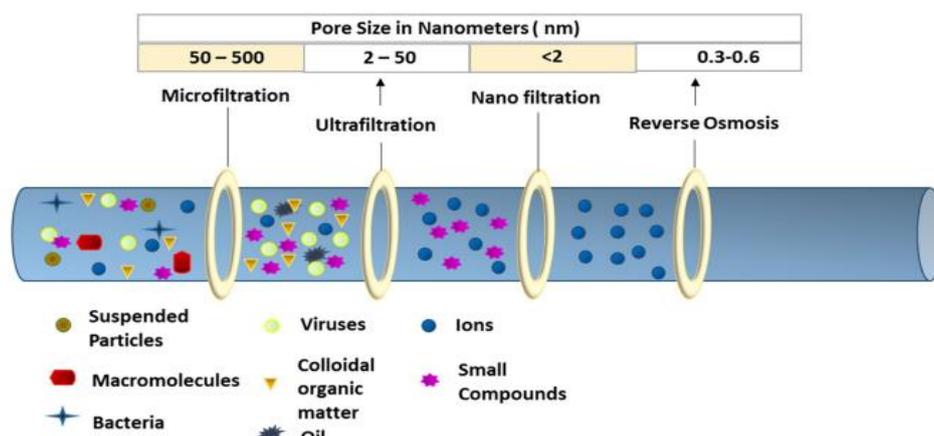


La nanofiltración utiliza materiales poliméricos hidrofílicos como por ejemplo polietersulfonas, poliamidas y derivados de celulosa. Los materiales mencionados pierden rápidamente su estabilidad cuando se exponen a disolventes orgánicos. Aprovechando dicho comportamiento, se han desarrollado membranas especiales con un rendimiento similar al de los sistemas acuosos que se emplean para eliminar metales pesados [54].

Con relación a los materiales mesoporosos que se suelen utilizar, la mayoría de estos no son tóxicos, no dañan el medio ambiente y son muy estables tanto en condiciones ácidas como básicas. En especial el tamiz molecular de sílice mesoporoso es un excelente soporte catalítico con un inmenso potencial en el tratamiento de aguas residuales. Este se suele utilizar como relleno en membranas de matriz mixta debido a su alta área de superficie específica y resistencia hidrotermal [55].

**Ósmosis inversa** es un proceso en el cual la presión aplicada se emplea para invertir el flujo osmótico normal del disolvente (generalmente agua) a través de una membrana semipermeable. Ha sido descrito como el proceso más eficiente en la eliminación de moléculas orgánicas pequeñas e inorgánicas disueltas. Las partículas en este proceso tienen una dimensión muy reducida, generalmente con un diámetro inferior a  $0,001\mu\text{m}$ . Esta condición implica mucho más consumo de energía en comparación con nanofiltración, lo que se menciona como la principal desventaja. Se emplean presiones operativas de entre 10 a 100 atm.

Estos procesos son básicamente idénticos, se diferencian solamente en la dimensión de las partículas que separan y las membranas que emplean. Las especies que cuentan con una dimensión superior al tamaño de poro de la membrana bajo presión son rechazadas. (Observar [ilustración 10](#)) [47] [49].



**Ilustración 10.** Representación esquemática de procesos de membrana impulsados por presión



En la [tabla 5](#) se encuentra de forma resumida los procesos de membrana dirigidos por la presión, los tamaños de los poros y las principales partículas que éstos permiten remover.

**Tabla 5.** Resumen de los procesos de membrana dirigidos por la presión, tamaños de poros y partículas que permiten remover.

Procesos de membrana	Tamaño del poro (nm)	Aplicaciones/eliminación
Microfiltración	50 – 500	Virus, bacterias y sólidos en suspensión, etc.
Ultrafiltración	2-50	Almidón, virus, proteínas, sílice coloidal, tintes, compuestos orgánicos, grasas y sólidos de pintura, etc.
Nanofiltración	< 2	Azúcar, Almidón, herbicidas, pesticidas, orgánicos, iones divalentes, DBO, DQO y detergentes, etc.
Ósmosis inversa	0.3 - 0.6	Ácidos, iones metálicos, colorantes de azúcares, sales acuosas, DBO, resinas naturales, DQO e iones, etc.

Fuente: Rezakazemi, M.; Khajeh, A.; Mesbah, M. (2018) [49].

#### III.4.2. Parámetros de eficiencia

Una característica de los procesos de separación con membranas es la utilización de una membrana que realice la separación que se desea. La separación surge ya que la membrana traspasa más rápido un componente de la alimentación que otros, debido a la relación que hay entre propiedades de dicha membrana y de los distintos componentes a separar.

No obstante, la membrana no es una barrera semipermeable ideal. Así pues, se suele emplear dos parámetros para determinar el rendimiento de estos procesos: el flujo que pasa por medio de la membrana y la selectividad del proceso.

- El flujo se refiere al volumen que circula por medio de una membrana por unidad de tiempo y área, para un determinado espesor.
- La selectividad de una membrana para una mezcla dada se puede enunciar como: rechazo o coeficiente de retención, o factor de separación.

El coeficiente de retención o rechazo está formulado de la siguiente manera:

$$R(\%) = \frac{(C_f - C_p)}{(C_f)} \cdot 100 = \left(1 - \frac{(C_p)}{(C_f)}\right) \cdot 100$$



En donde la concentración de soluto en la alimentación es  $C_f$  y la concentración de soluto en el permeado es  $C_p$ .

Para una mezcla de dos componentes A y B, el factor de separación está formulado de la siguiente manera:

$$\alpha_{AB} = \frac{(C_{Ap}/C_{Bp})}{(C_{Af}/C_{Bf})}$$

En donde las concentraciones de "A y B" en la alimentación son  $C_{Af}$   $C_{Bf}$  y las concentraciones de "A y B" en el permeado son  $C_{Ap}$  y  $C_{Bp}$ .

El coeficiente de rechazo es más utilizado en disoluciones acuosas diluidas, a diferencia del factor de separación que se suele emplear para mezclas de líquidos orgánicos o gases[47].

Los principales factores para considerar en la aplicación de membranas en medios acuosos son el tamaño de los poros, la distribución de los poros, la carga superficial, el grado de hidrofilia, el flujo de la solución y la presencia de grupos funcionales que ayudan el proceso de separación. De igual modo, el porcentaje de retención de metal depende principalmente del pH, ya que la propiedad de carga del material de la superficie de la membrana cambia con el mismo. Estas características afectan significativamente la eficacia general de la membrana en cuestiones de tasa de producción de agua y eficiencia de eliminación de metales pesados [56].

Continuando con los contaminantes emergentes, los compuestos activos farmacéuticos (PhAC) podrían considerarse los más estudiados. Algunos autores han demostrado que los compuestos cargados negativamente son más eliminados por las membranas con carga superficial negativa que por las neutras y positivas. No obstante, la baja eficiencia de eliminación general puede explicarse por el tamaño molecular más pequeño de los PhAC en relación con el tamaño de los poros de estas membranas. Otros factores que influyen también en la eficiencia de eliminación son tipo de membrana y su composición, del soluto, y de la interacción entre ellos. Adicional a estos se encuentran la temperatura, el pH, la presión y la concentración. [44].



#### IV APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE MEMBRANA DIRIGIDOS POR LA PRESIÓN A LA ELIMINACIÓN DE LOS METALES PESADOS PLOMO Y MERCURIO Y LOS CONTAMINANTES EMERGENTES DICLOFENACO E IBUPROFENO.

Hasta la fecha y de manera global se han realizado un gran número de experimentos con relación a la aplicación de los procesos de membrana dirigidos por la presión como vía de eliminación de metales pesados y contaminantes emergentes.

Para este Trabajo Fin de Máster se ha realizado una amplia búsqueda bibliográfica en distintas bases de datos académicos, con el fin de seleccionar diversos artículos o estudios científicos en los cuales se aborde la aplicación de los procesos de membrana dirigidos por la presión en la eliminación de los metales pesados mercurio y plomo y los contaminantes emergentes diclofenaco e ibuprofeno. Esto con el propósito de analizar y describir los aspectos fundamentales abordados en dichos estudios y posteriormente contrastar los resultados alcanzados en cada uno de ellos.

##### IV.1. Análisis de los recursos bibliográficos relacionados al Mercurio.

A continuación, en la [tabla 6](#) se muestran los artículos seleccionados para el Mercurio, junto a ellos se encuentra la referencia bibliográfica.

**Tabla 6.** Artículos científicos seleccionados relacionados al mercurio.

Títulos de los artículos seleccionados	Referencia bibliográfica
1. Eliminación de mercurio (II) de aguas residuales mediante ultrafiltración mejorada con polivinilamina	Huang, Y et. al. (2015)
2. Proceso por lotes de ultrafiltración mejorada con polímeros para recuperar mercurio (II) de aguas residuales	Huang, Y et. al. (2016)
3. Membranas de ultrafiltración mixtas de polifenilsulfona/nanotubos de carbono de pared múltiple: fabricación, caracterización y eliminación de metales pesados $Pb^{2+}$ , $Hg^{2+}$ y $Cd^{2+}$ de soluciones acuosas	Chandrashekhar Nayak, M. et. al. (2020)
4. Rechazo eficiente de sales y metales pesados utilizando una nueva membrana de nanofiltración de polisulfona modificada	F. Gholami, A. (2022)



## **IV.1.1. Artículo #1. “Eliminación de mercurio (II) de aguas residuales mediante ultrafiltración mejorada con polivinilamina”**

### **IV.1.1.1. Metodología empleada**

Los autores de este artículo estudiaron la concentración y eliminación de mercurio (II) de las aguas residuales mediante ultrafiltración mejorada con polímeros (PEUF) utilizando polivinilamina (PVam) como polímero de unión al mercurio.

El peso molecular de la polivinilamina (Lupamin 9095) empleada fue de 340.000 Da. Se realizó una prefiltración de la solución acuosa de Polivinilamina (PVam) antes de ser utilizada en el proceso para impedir que partes de Polivinilamina (PVam) de bajo peso molecular atraviesen la membrana. Se utilizó agua desionizada con conductividad por debajo de 1  $\mu\text{s}/\text{cm}$  para la preparación de todas las soluciones acuosas utilizadas en este estudio. El cloruro de mercurio (II) ( $\text{HgCl}_2$ ) empleado era de grado reactivo analítico con una pureza del 99 %. La membrana de UF utilizada se basó en polietersulfona (PES) con un MWCO (peso molecular de corte) nominal de 10,000 Da.

En este estudio se pusieron en práctica experimentos de ultrafiltración mejorada con polímeros (PEUF) de flujo cruzado y sin salida. (descritos en el [apartado III.4.1](#)).

Para estudiar los efectos que provocan las concentraciones del polímero Polivinilamina (PVam) y mercurio en la solución de alimentación sobre el flujo de permeado y el rechazo de mercurio, se ejecutaron once grupos de pruebas de permeabilidad en el modo de filtración sin salida. Esta prueba también se realizó en ausencia de Polivinilamina (PVam), para percibir el comportamiento del flujo de permeado y el rechazo de la membrana al mercurio. La concentración del mercurio y del polímero Polivinilamina (PVam) utilizadas fueron variadas en cada de las pruebas realizadas (Ver [tabla 7](#)).

Debido a que los contaminantes presentes en las aguas residuales se acumulan en las membranas, esto provoca el bloqueo de los poros y el ensuciamiento de las mismas, lo cual a su vez influye en la reducción gradual del flujo de permeado. Para estudiar los efectos del ensuciamiento de la membrana sobre flujo de permeado y el rechazo del mercurio, en este estudio se realizó una operación continua durante un período de 6 días en el modo de flujo cruzado y así evaluar dicho comportamiento. La concentración del mercurio y del polímero (Polivinilamina (PVam)) fueron de 8.4 ppm y 0.1 wt%, respectivamente. Ambas pruebas se realizaron con un caudal de alimentación de 60 L/h, a una presión de 0.2 MPa.



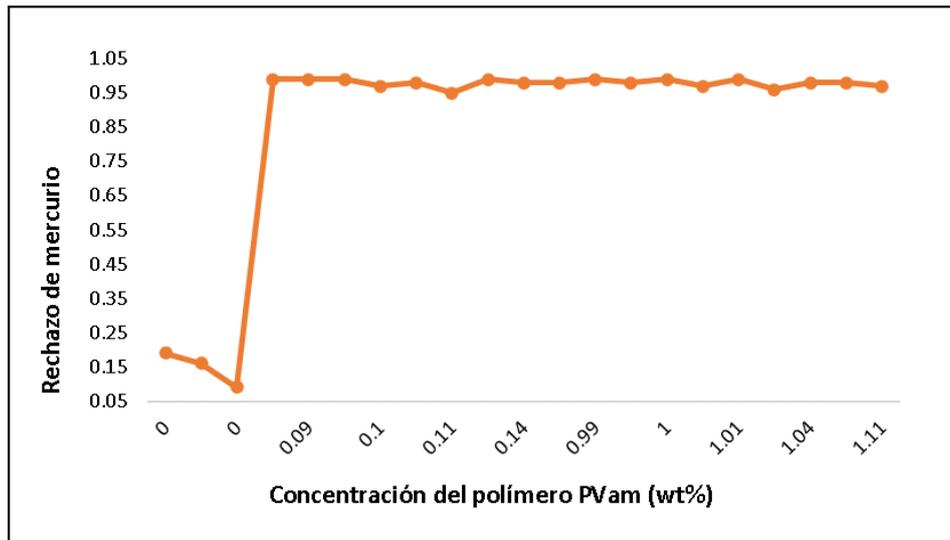
#### IV.1.1.2. Resultados obtenidos

Los resultados de los once grupos de pruebas realizados se encuentran en la [tabla 7](#).

**Tabla 7.** Eliminación de mercurio por ultrafiltración mejorada con Polivinilamina (PVAm).

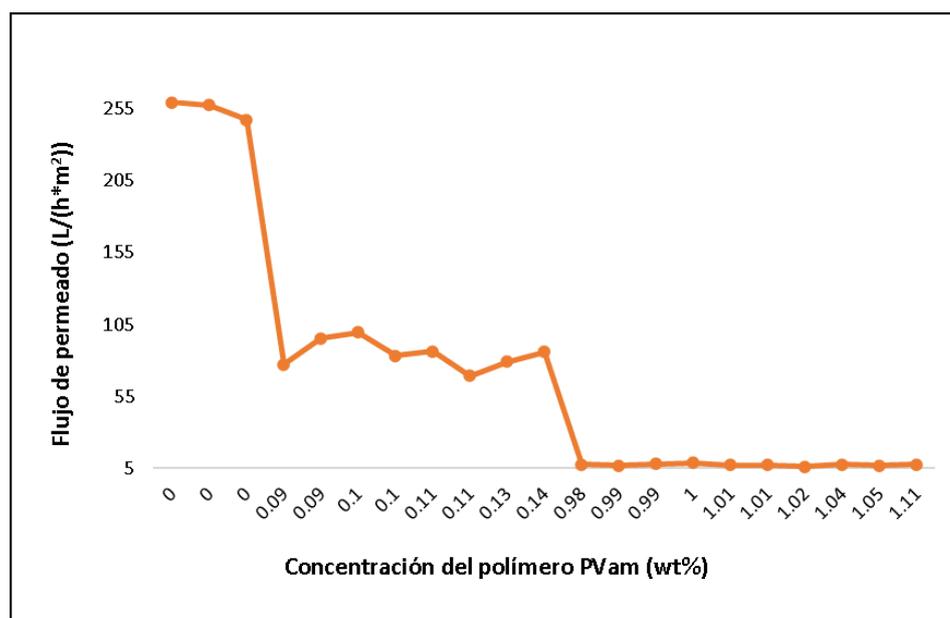
Grupos	Identificador de prueba	Concentración del Hg(II) (ppm)	Concentración de PVAm (% en peso)	Flujo (L/h·m <sup>2</sup> )	Rechazo de mercurio
1	P1	1.0	1.01	7.5	0.99
	P2	1.1	0.99	8.1	0.98
2	P3	4.6	1.11	7.6	0.97
	P4	4.4	1.02	6.4	0.96
3	P5	9.2	0.98	7.7	0.98
	P6	8.8	0.99	6.9	0.99
4	P7	23.2	1.01	7.2	0.97
	P8	22.3	1.05	6.8	0.98
5	P9	45,0	1.00	8.8	0.99
	P10	46.5	1.04	7.7	0.98
6	P11	1.2	0.09	95.4	0.99
	P12	0.9	0.10	99.5	0.99
7	P13	3.4	0.11	86.2	0.98
	P14	3.6	0.13	79.3	0.99
8	P15	8.6	0.10	83.1	0.97
	P16	7.9	0.14	85,9	0.98
9	P17	20.5	0.09	77.2	0.99
10	P18	36.1	0.11	69.4	0.95
	P19	5.0	0	259.2	0.19
11	P20	5.5	0	257.4	0.16
	P21	19.8	0	247.3	0.09

En estos resultados se puede observar el efecto tan significativo que posee el polímero Polivinilamina (PVAm) sobre el rechazo de mercurio por UF. Cuando la concentración de Polivinilamina (PVAm) en la solución de alimentación era cero, la membrana de UF no podía retener el mercurio de manera eficiente, obteniéndose rechazos de mercurio entre 9 y 20 % aproximadamente, mientras que al introducir concentraciones (bajas o altas) de Polivinilamina (PVAm) en la solución de alimentación, los porcentajes de rechazo aumentaron entre 95 y 99%, tal y como se muestra en la [ilustración 11](#). Es notorio que al unirse el mercurio a las macromoléculas de Polivinilamina (PVAm), este fue efectivamente retenido por la membrana de UF.



**Ilustración 11.** Rechazo de mercurio en el proceso de PEUF utilizando polivinilamina (PVam).

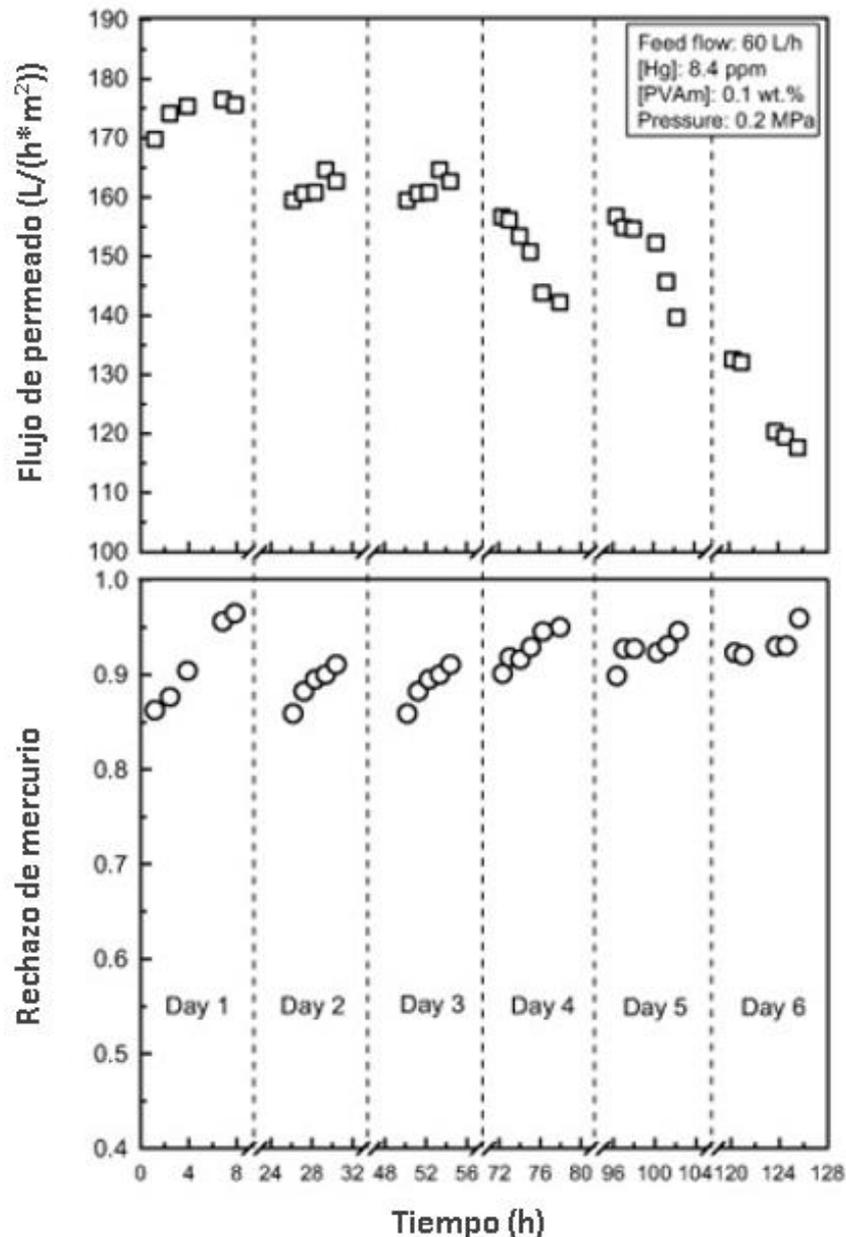
Sin embargo, contrario al rechazo de mercurio, las concentraciones en cero de polivinilamina (PVam), favorecieron el flujo de permeado ya que se obtuvieron valores elevados (247.3 – 259.2 L/h\*m<sup>2</sup>) independientemente de la concentración de mercurio en la alimentación (ver [ilustración 12](#)). Mientras que al agregar bajas concentraciones de polivinilamina (PVam), el flujo de permeado empezó a disminuir (69.4 L/h\*m<sup>2</sup>) y descendió aún más (6.4 L/h\*m<sup>2</sup>) al aumentar la concentración del polímero. Una de las razones por la cual ocurre la reducción del flujo de permeado, se asocia con el ensuciamiento de la membrana a causa de la presencia de dosis altas de Polivinilamina (PVam). Es por ello por lo que, para aplicaciones prácticas, siempre que se pueda obtener un rechazo de mercurio alto, es preferible usar una concentración baja de Polivinilamina (PVam) en la alimentación.



**Ilustración 12.** Flujo de permeado en el proceso de PEUF utilizando Polivinilamina (PVam).



Respecto al ensuciamiento de la membrana, la [ilustración 13](#) muestra el comportamiento del flujo de permeado y el rechazo de mercurio durante un período de 6 días. Como era de esperarse, el ensuciamiento de la membrana influyó en la disminución del flujo. No obstante, a pesar de esa reducción del flujo, se obtuvo un rechazo de mercurio alto, el cual se mantuvo oscilando entre 85 % y 98% durante todo el proceso de operación de ultrafiltración mejorada con polímeros (PEUF).



**Ilustración 13.** Comportamiento del flujo de permeado y el rechazo de mercurio frente al ensuciamiento de la membrana.



## IV.1.2. Artículo #2. “Proceso por lotes de ultrafiltración mejorada con polímeros para recuperar mercurio (II) de aguas residuales”.

### IV.1.2.1. Metodología empleada

En este estudio los autores realizaron la eliminación de mercurio (II) de agua residuales empleando ultrafiltración mejorada con polímeros (PEUF), a diferencia del primer artículo analizado, en este estudio se utilizaron tres: polietilenimina (PEI), polivinilamina (PVam) y poli(ácido acrílico) (PAA) como polímeros aglutinantes de metales. En la [tabla 8](#) se muestran los polímeros solubles en agua utilizados en este estudio, con su descripción y peso molecular.

**Tabla 8.** Polímeros solubles en agua utilizados en PEUF.

Polímero	Descripción	Peso molecular (Da)
Polivinilamina (PVam)	Lupamin 9095, estructura lineal, forma líquida	$\bar{M}_n = 340.000$
Polietilenimina (PEI)	Estructura ramificada, 50% en peso en agua	$\bar{M}_n = 60.000$ $\bar{M}_w = 750.000$
Poli(ácido acrílico) (PAA)	Sal de sodio parcial (Na, 0.3%), 25% en peso en agua	$\bar{M}_w = 240.000$

Se utilizó cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) con una pureza de >99 %. La membrana de UF utilizada se basó en polietersulfona (PES) con un límite de peso molecular nominal de 10,000 Da. Los polímeros se disolvieron en agua desionizada y se prefiltraron con la misma membrana de UF antes de su uso en el proceso de ultrafiltración mejorada con polímeros (PEUF) para evitar el posible paso de fracciones de polímeros de bajo peso molecular a través de la membrana. Las soluciones acuosas se prepararon empleando agua desionizada con conductividad inferior a 1  $\mu\text{s}/\text{cm}$ .

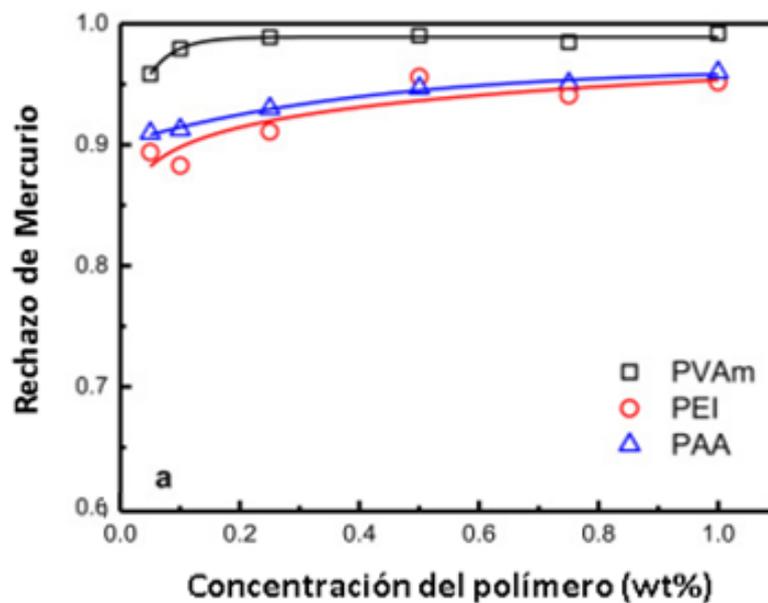
Los experimentos de ultrafiltración mejorada con polímeros (PEUF) se ejecutaron utilizando una unidad de laboratorio de flujo tangencial, equipada con dos manómetros instalados con aguas arriba y abajo del módulo UF, con el objetivo de mantener controlada la presión transmembrana durante el proceso de ultrafiltración. Estos experimentos fueron ejecutados en dos distintos métodos de operación. El primero se llevó a cabo en modo de recirculación total con diferentes concentraciones de polímero, en el cual, el rechazo y el permeado fueron retornados al tanque de alimentación para mantener constantes las concentraciones de



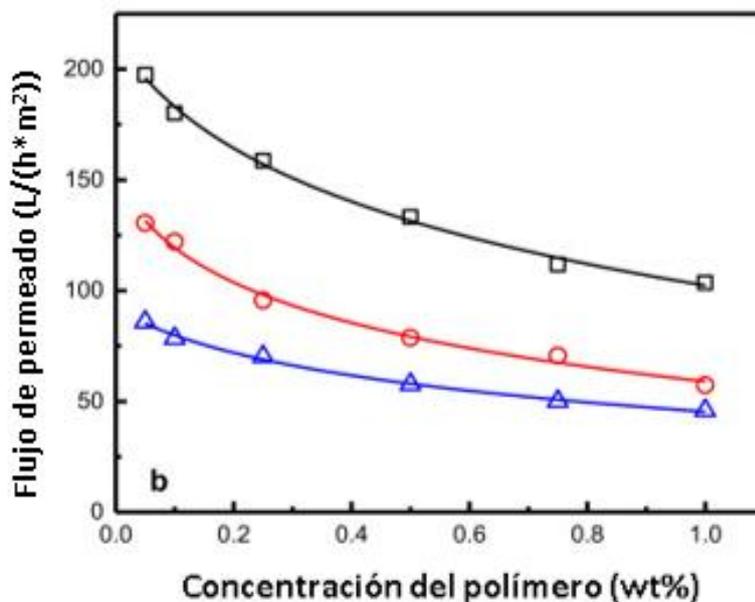
polímero y mercurio en la alimentación. En este primer modo los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, a una presión transmembrana de 0,2 MPa con un caudal de circulación de 65 L/h, y una concentración de mercurio de 11 ppm. El segundo método de operación se llevó a cabo en un modo de recirculación total durante un período de tiempo prolongado (alrededor de 50 h), el cual se utilizó para investigar el ensuciamiento de la membrana por los diferentes polímeros solubles en agua. Las condiciones experimentales empleadas en este segundo modo de operación fueron: concentración de polímero = 0,05 % en peso, concentración de mercurio de 10 ppm, mientras que la presión transmembrana y el caudal de circulación se mantuvieron similar a las empleadas en el primer modo de operación. El permeado se recolectó continuamente para determinar el flujo de permeado y los rechazos de la membrana al polímero y al mercurio en el sistema.

#### IV.1.2.2. Resultados obtenidos

Los resultados de rechazo de mercurio y flujo de permeado en el proceso de ultrafiltración mejorada con polímeros (PEUF) utilizando diferentes polímeros solubles en agua, se observan en la [ilustración 14](#) y [15](#), respectivamente.



**Ilustración 14.** Rechazo de mercurio en el proceso de PEUF utilizando diferentes polímeros solubles en agua.



**Ilustración 15.** Flujo de permeado en el proceso de PEUF utilizando diferentes polímeros solubles en agua.

Se puede observar en ambas ilustraciones como para los tres polímeros solubles en agua, tanto los flujos de permeado como los rechazos de mercurio se vieron afectados por la concentración de polímero en la solución de alimentación.

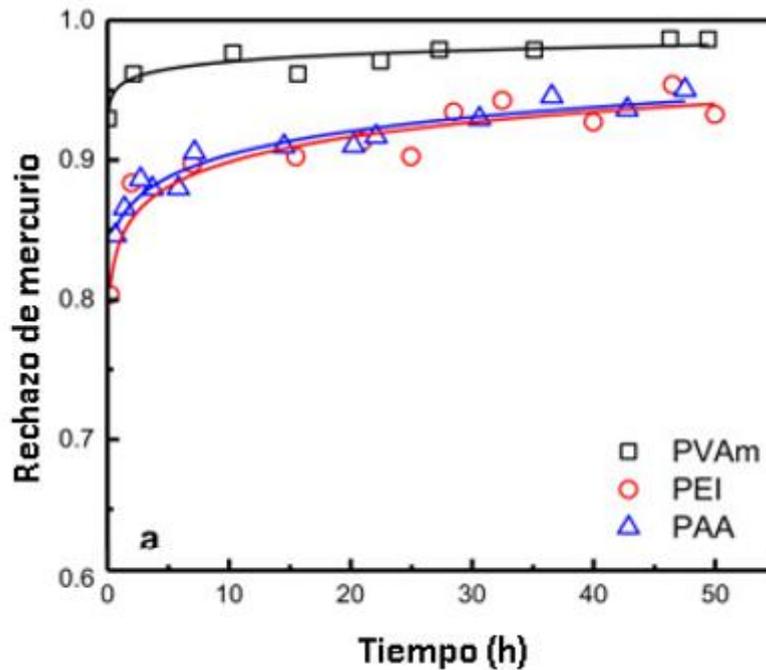
En la [ilustración 14](#) se observa como el rechazo de mercurio en ultrafiltración mejorada con polímeros (PEUF) con los tres polímeros fue muy elevado (>90 %) inclusive habiéndose empleado una dosis relativamente baja de polímero en la alimentación. Este rechazo también presentó un incremento al aumentar ligeramente la concentración del polímero soluble en agua en la alimentación. Siguiendo en ese mismo orden, de la ilustración también se puede destacar que cuando se utilizó Polivinilamina (PVam) como aglutinante, el rechazo de mercurio fue mayor (>95 %) que el obtenido con polietilenimina (PEI) o poli(ácido acrílico) (PAA).

No obstante, en el caso del flujo de permeado, a diferencia del rechazo de mercurio, este disminuyó considerablemente a medida que incrementaba la concentración de los polímeros solubles en agua en la solución de alimentación (ver [ilustración 15](#)).

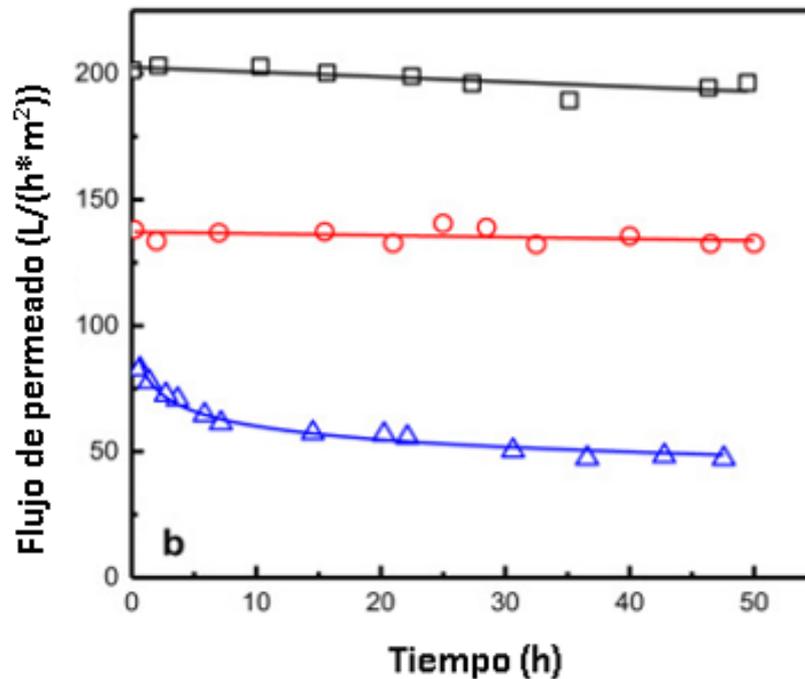
Con relación al ensuciamiento de la membrana, en la [ilustración 16](#) se observa como el rechazo del mercurio se mantuvo oscilando en el tiempo de operación (50h) entre 80% y 99% al emplearse los tres polímeros solubles en agua, obteniéndose valores más altos al emplear



la ultrafiltración mejorada con Polivinilamina (PVAm). Por otro lado, durante el mismo periodo de operación continua, los flujos de permeado se mantuvieron casi constantes para la ultrafiltración mejorada con Polivinilamina (PVAm) y polietilenimina (PEI) mientras que al emplear la ultrafiltración mejorada con poli(ácido acrílico) (PAA), el flujo de permeado disminuyó con el tiempo de manera considerable, tal y como se muestra en la [ilustración 17](#).



*Ilustración 16. Rechazo de mercurio en PEUF en modo de recirculación total.*



*Ilustración 17. Flujo de permeado en PEUF en modo de recirculación total.*



### **IV.1.3. Artículo #3. “Membranas de ultrafiltración mixtas de polifenilsulfona/nanotubos de carbono de pared múltiple: fabricación, caracterización y eliminación de metales pesados $Pb^{2+}$ , $Hg^{2+}$ y $Cd^{2+}$ de soluciones acuosas”.**

#### **IV.1.3.1. Metodología empleada**

Similar a los dos artículos anteriores los autores de esta investigación emplearon un proceso de UF mejorado con polímeros para revisar el comportamiento de rechazo de los metales pesados Plomo ( $Pb^{2+}$ ), Mercurio ( $Hg^{2+}$ ) y Cadmio ( $Cd^{2+}$ ) de medios acuosos. En este apartado solo se tomará los datos relacionados al mercurio.

Se fabricaron membranas planas de ultrafiltración de matriz mixta de polifenilsulfona (PPSU) /nanotubos de carbono de pared múltiple o multicapa (MWCNT) /Polivinilpirrolidona (PVP) /N-metil-2-pirrolidona (NMP), mediante un proceso de inversión de fase. Además, se agregó polietilenimina (PEI) como un agente complejante. Al agregar un agente complejante a la solución de metales pesados, el tamaño de los iones metálicos mejorará a causa de las interacciones entre los iones metálicos y el agente complejante. Por consiguiente, los iones metálicos complejos más grandes se rechazarán de manera más eficiente.

Algunos de los materiales utilizados poseían las siguientes características:

- Polifenilsulfona (PPSU) (Peso molecular  $\sim 50\,000$  Da.)
- Nanotubos de carbono de pared múltiple o multicapa (MWCNT) (pureza  $>98\%$ )
- Cloruro de mercurio (II) (pureza  $>99,50\%$ )
- Polietilenimina (PEI) 50 % en peso
- La N-metil-2-pirrolidona (NMP).
- Albúmina de suero bovino (BSA) (Peso molecular  $\sim 69000$  Da)

Los nanotubos de carbono de pared múltiple o multicapa (MWCNT) en la matriz polimérica se clasificaron como PCNT-0, PCNT-1, PCNT-2 y PCNT-3 según el % en peso y en gramos, como se indica en la [tabla 9](#).



**Tabla 9.** Composiciones de la membranas

Membranas	CNT (% en peso)	CNT (g)
PCNT-0	0	0
PCNT-1	0.1	0.018
PCNT-2	0.2	0.036
PCNT-3	0.3	0.054

Para evaluar el flujo de agua pura (PWF) de las membranas se empleó una unidad de filtro sin salida a escala de laboratorio. Esta prueba se realizó durante 60 min a una presión transmembrana de 0.3 MPa.

Posteriormente se evaluó la capacidad antiincrustante de las membranas mediante el flujo de proteína Albúmina de suero bovino (BSA), una solución concentrada de 800 ppm. Similar a la prueba de PWF, el cálculo de BSA se realizó durante 60 min a una presión transmembrana de 0.3 MPa. Luego de esto los investigadores limpiaron delicadamente las membranas con un flujo continuo de agua con el fin de reducir el ensuciamiento y una vez más, realizaron la prueba del flujo de agua pura (PWF) bajo las mismas condiciones operacionales.

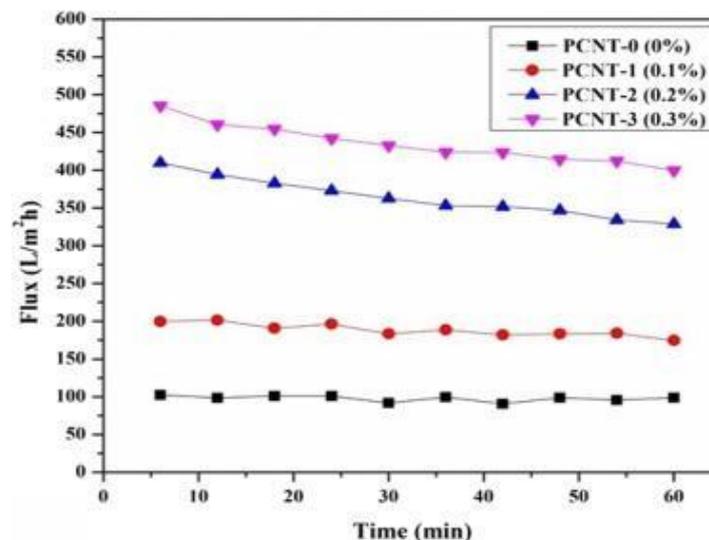
Para analizar el comportamiento de rechazo de metales pesados, en este caso del mercurio, se empleó ultrafiltración mejorada con polímeros (PEUF), las soluciones acuosas de cloruro de mercurio se prepararon por separado en 50 ppm, a esta solución acuosa se le adicionó 1% en peso de agente complejante polietilenimina (PEI). Estas soluciones acuosas fueron agitadas por 5 días continuos a una temperatura 25 °C con el objetivo de tener las interacciones apropiadas entre los iones metálicos y el agente complejante. Durante todo el proceso se mantuvo una presión transmembrana de 0.3 MPa.

#### **IV.1.3.2. Resultados obtenidos**

La [ilustración 18](#) muestra los resultados obtenidos al evaluar el flujo de agua pura (PWF) durante un período de 60 min. El rendimiento del flujo de agua pura de las membranas con 0% en peso de nanotubos de carbono fue menor que el obtenido en las membranas con 0.1, 0.2, 0.3 % en peso de nanotubos de carbono. El incremento en el % en peso de los nanotubos de carbono de pared múltiple o multicapa en la matriz polimérica, causó una mejora notable en el flujo. Con 0% en peso, el flujo de agua pura estuvo alrededor de 100 L/h\*m<sup>2</sup>, mientras que al aumentar el % en peso a 0.1% el PWF fue dos veces mayor al anterior, tal como se observa en la ilustración 17. A mayor % en peso mayor fue el flujo obtenido, como es el caso

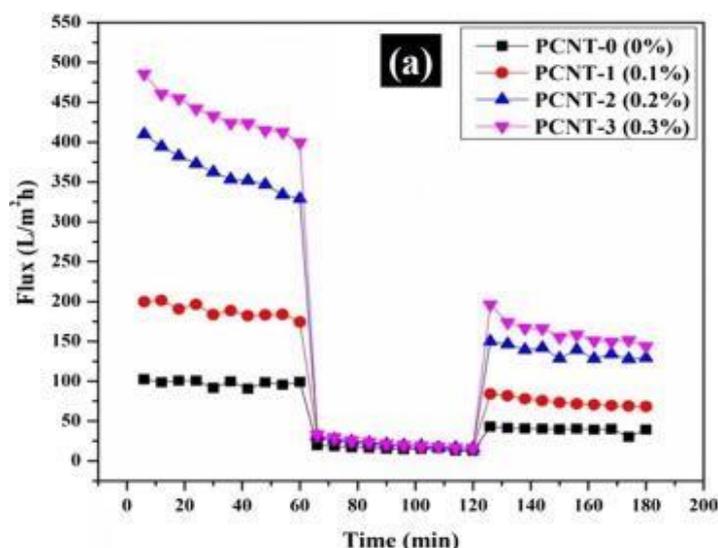


de las membranas con 0.3% en peso, que proporcionaron el mejor resultado (10 min= 500 L/m<sup>2</sup>h; 60 min= 415 L/m<sup>2</sup>h).



**Ilustración 18.** Comportamiento del flujo de agua pura (PWF) frente a diversos % en peso.

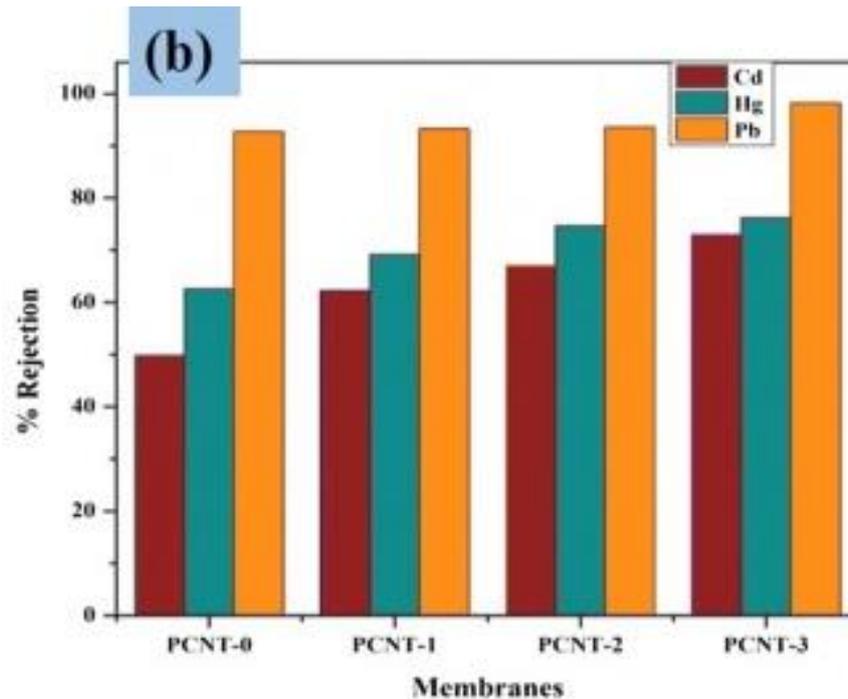
Respecto a la prueba de filtración de Albúmina de suero bovino (BSA) para evaluar la capacidad antiincrustante de las membranas, se obtuvo un flujo menor en contraste con el flujo de agua pura, e incluso por debajo al PWF después de la limpieza. Esto se debió al efecto de mayor tamaño de las moléculas de BSA, las cuales no pudieron pasar fácilmente a través de los poros de la membrana y causaron que estas se incrustaran en la superficie de la membrana. En la [ilustración 19](#) se muestra el comportamiento del flujo frente a las tres condiciones evaluadas: flujo de agua pura (PWF): 0-60 min; flujo con BSA: 60-120 min; y PWF después de limpiar la membrana: 120-180 min.



**Ilustración 19.** Comportamiento del flujo frente a las tres condiciones evaluadas. PWF: 0-60 min; flujo con BSA: 60-120 min y PWF después de limpiar la membrana 120-180 min.



En la [ilustración 20](#) se muestra el resultado de rechazo de mercurio (Hg) en las membranas.



**Ilustración 20.** Resultados del rechazo de mercurio de las membranas.

Se observa que la eficacia de eliminación de iones metálicos mejoró progresivamente al aumentar el % en peso de los nanotubos de carbono de pared múltiple o multicapa. Los mejores resultados de rechazo se obtuvieron con la membrana con 0.3% en peso, alcanzando alrededor de un 76% de rechazo de mercurio.

#### **IV.1.4. Artículo #4. “Rechazo eficiente de sales y metales pesados utilizando una nueva membrana de nanofiltración de polisulfona modificada”.**

##### **IV.1.4.1. Metodología empleada**

En este estudio se evaluó el desempeño de las membranas sintetizadas mediante el rechazo de cuatro sales diferentes ( $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $KCl$  y  $NaCl$ ) e iones de metales pesados ( $As^{3+}$  y  $Hg^{2+}$ ), en este apartado solo se tomará los datos relacionados al mercurio.

En esta investigación, se aplicó el método de inversión de fase para sintetizar membranas de matriz mixta. La membrana de nanofiltración utilizada se basó en polisulfona (PSF).

Los autores emplearon un tamiz molecular de sílice mesoporoso (KIT-6), que se suelen utilizar como rellenos en membranas de matriz mixta debido a su alta área de superficie específica y resistencia hidrotérmica. En este caso se utilizó como relleno principal de polisulfona (PSF) a través de su diámetro de poro promedio (4– 12 nm), espesor de pared de 4 a 6 nm y una



estructura cúbica simétrica tridimensional que favorecería la mejora del flujo de agua pura. Asimismo, ese tamiz molecular de sílice mesoporoso se modificó con ácido H (H-KIT-6) para mejorar las propiedades hidrofílicas y antiincrustantes de la membrana.

Se distribuyeron distintos porcentajes en peso del tamiz molecular de sílice mesoporoso (KIT-6) y el tamiz molecular de sílice mesoporoso acidificado (H-KIT-6), tal y como se indican en la [tabla 10](#).

**Tabla 10.** Composición de la solución para la preparación de membranas.

Tipo de membrana	Aditivo (wt.%)
M1	0
M2	0.1 <sup>a</sup>
M3	0.5 <sup>a</sup>
M4	1.0 <sup>a</sup>
M5	0.1 <sup>b</sup>
M6	0.5 <sup>b</sup>
M7	1.0 <sup>b</sup>
<sup>a</sup> KIT-6	<sup>b</sup> H-KIT-6

Para evaluar el rendimiento de las membranas fabricadas en términos de flujo de agua pura, propiedades antiincrustantes y rechazo de iones de metales pesados, se utilizó una configuración de filtración sin salida. Para las pruebas de flujo de agua pura se hizo pasar agua destilada a una presión de 4 bar equivalente a 0.4 MPa.

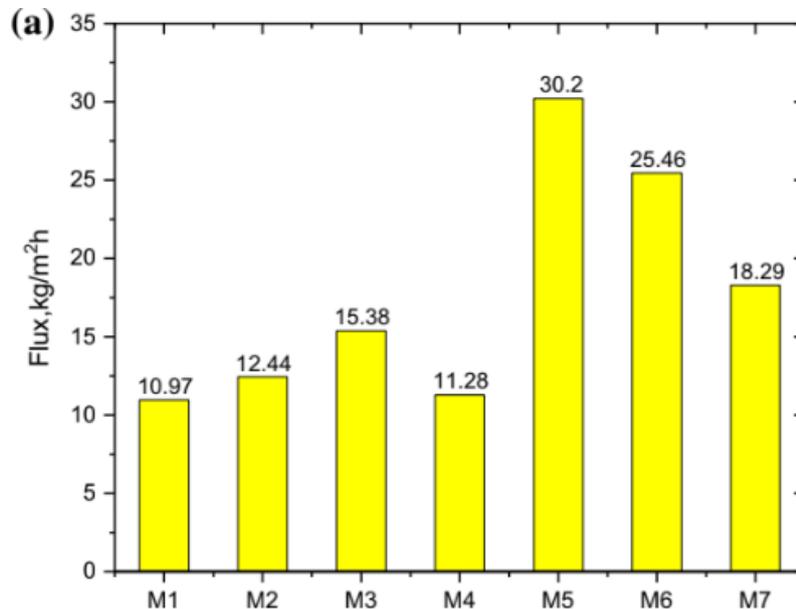
Para evaluar la capacidad antiincrustante, se utilizó leche en polvo como agente incrustante con una concentración de 1000 mg/l. Se filtró la solución de leche en polvo por un duración de 90 min, posteriormente la membrana se lavó y se sumergió en agua destilada durante un periodo de 20 min y finalmente el agua destilada se filtró nuevamente por 60 min, todo esto bajo una presión operativa de 0.4MPa

Para evaluar el rechazo de mercurio se preparó sulfato de mercurio(II) (Hg<sup>2+</sup>) con un pureza >99,9%, con concentraciones de 10, 20 y 50 mg/l en agua desionizada para metales pesados. Esta prueba se realizó en condiciones operativas similares en términos de la presión.



#### IV.1.4.2. Resultados obtenidos

Los resultados obtenidos del flujo de agua pura se presentan en la [ilustración 21](#).



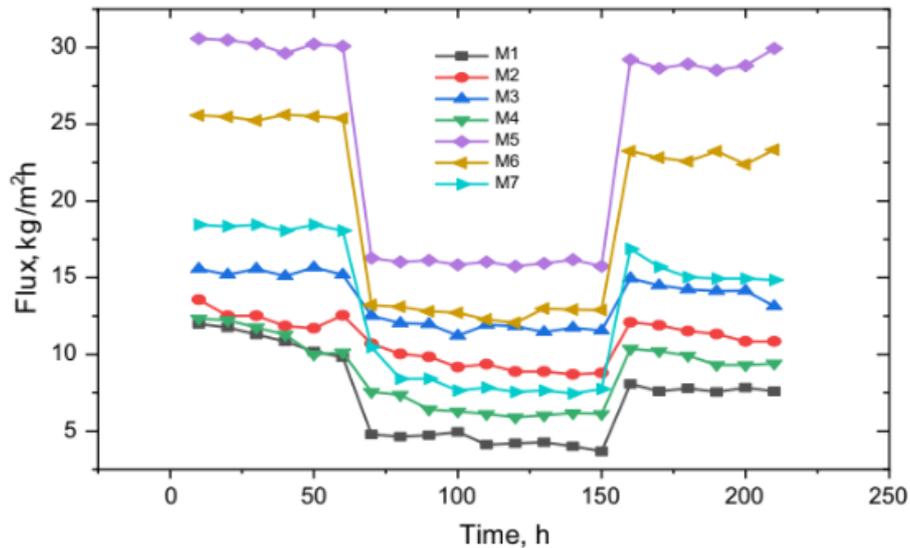
**Ilustración 21.** Flujo de agua pura de todas las membranas fabricadas.

En la ilustración anterior se observa el flujo de agua pura de todas las membranas fabricadas, desde M1 (con 0% en peso) hasta M7, las cuales fueron mejoradas con la adición del tamiz molecular de sílice mesoporoso (KIT-6) y el tamiz molecular de sílice mesoporoso acidificado (H-KIT-6). En esta ilustración 20 se puede percibir que el mayor flujo se obtuvo en M5 con 30.2 kg/m<sup>2</sup> h y 0,1% en peso del tamiz molecular de sílice mesoporoso acidificado (H-KIT-6), esto se debió a la capacidad de dicho tamiz de mejorar las propiedades hidrofílicas de las membranas. Sin embargo, a medida que va incrementando el % en peso en H-KIT-6 el flujo va disminuyendo, llegando a alcanzar 18,29 kg/m<sup>2</sup> h. Siguiendo en esa misma línea, en M3 con 0,5 % en peso del tamiz molecular de sílice mesoporoso (KIT-6), se logró el flujo de agua pura más alto. Por lo tanto, M3 y M5 fueron las membranas óptimas para la serie de membranas modificadas con tamiz molecular de sílice mesoporoso y tamiz molecular de sílice mesoporoso acidificado.

Respecto a la prueba de las propiedades antiincrustantes y como se mencionó anteriormente se realizaron tres pasos que incluyeron: la filtración de agua destilada, solución de leche y agua destilada de manera secuencial. En la [ilustración 22](#) se observa el comportamiento del flujo de permeado para todas las membranas en las tres condiciones evaluadas. Se observa que el flujo disminuyó considerablemente para todas las membranas cuando la solución de leche pasó a través de la configuración sin salida, esto debido al ensuciamiento de la



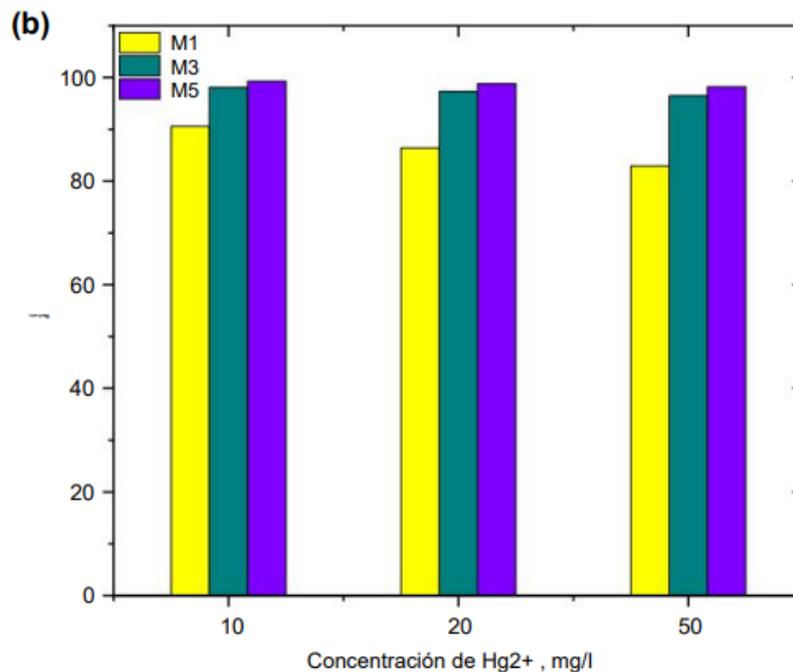
membrana. De igual modo se puede percibir el flujo de permeado máximo para los tres pasos se alcanzó para M5 con 0,1% en peso del tamiz molecular de sílice mesoporoso acidificado (H-KIT-6).



**Ilustración 22.** Comportamiento del flujo frente a las tres condiciones evaluadas. Filtración de agua destilada: 0-60; filtración de leche en polvo: 60-150; Filtración luego de limpiar la membrana: 150-210.

Con relación al rechazo de mercurio, como las membranas M3 y M5 fueron las membranas óptimas para la serie de membranas modificadas con tamiz molecular de sílice mesoporoso y tamiz molecular de sílice mesoporoso acidificado, los autores decidieron compararlas con M1 (membrana con 0% en peso).

El rechazo de mercurio de las membranas mencionadas (M1, M3 y M5) a concentraciones de 10, 20 y 50 mg/l de  $Hg^{2+}$  se muestran en la [ilustración 23](#).



**Ilustración 23.** Resultados del rechazo de mercurio de las membranas.

Como se evidencia en la figura anterior, los rechazos de Hg<sup>2+</sup> para M1, descendieron al aumentar la concentración de mercurio. De igual modo para M3 se observa una ligera reducción del porcentaje de rechazo de Hg<sup>2+</sup> al aumentar la concentración de iones, mientras que M5 mostró datos de rechazo casi constantes a diferentes concentraciones de mercurio y la tendencia decreciente no fue significativa, lo que indica el alto potencial de M5 para el rechazo de mercurio.

Los autores plantearon que con membranas de nanofiltración de polisulfona incrustadas con 0,1% en peso de tamiz molecular de sílice mesoporoso acidificado, se obtuvo el rechazo más alto de iones de metales pesados, entre ellos el mercurio con un 99,27 %.

#### **IV.1.5. Estudio comparativo de los recursos bibliográficos**

Una vez descritos los aspectos fundamentales abordados en los recursos bibliográficos seleccionados, se procederá a comparar las condiciones operativas y los resultados obtenidos en cada uno de ellos.

Con relación a las membranas empleadas, en el artículo #1 se utilizaron membranas de ultrafiltración (UF) mejorada con polímeros, la membrana de UF utilizada se basó en polietersulfona (PES) con un peso molecular nominal de 10,000 Da, y el polímero empleado fue polivinilamina (PVAm). En el artículo #2 también se empleó membranas de ultrafiltración (UF) mejorada con polímeros, la membrana se basó en polietersulfona (PES) con un límite de



peso molecular nominal de 10,000 Da. A diferencia del primer artículo, en este se emplearon tres polímeros en lugar de uno, los cuales fueron: polietilenimina (PEI), polivinilamina (PVam) y poli(ácido acrílico) (PAA). En el artículo #3 se utilizaron membranas de ultrafiltración de polifenilsulfona (PPSU) con nanotubos de carbono de pared múltiple o multicapa (MWCNT) y se agregó a la solución acuosa polietilenimina (PEI) como agente complejante. El peso molecular de la polifenilsulfona era de  $\sim 50,000$  Da. Finalmente, en el artículo #4 y a diferencia de los anteriores se utilizaron membranas de nanofiltración (NF) mejoradas con polímeros, la membrana de NF utilizada se basó en polisulfona (PSF). Además, con el objetivo de mejorar las propiedades hidrofílicas y antiincrustantes de la membranas, se empleó un tamiz molecular de sílice mesoporoso (KIT-6) y dicho tamiz acidificado (H-KIT-6). En el artículo 1, 2 y 3 se empleó cloruro de mercurio (II) ( $\text{HgCl}_2$ ) con una pureza  $\geq 99\%$ , mientras que en el artículo 4 se empleó sulfato de mercurio(II) ( $\text{Hg}^{2+}$ ) con una pureza  $>99,9\%$ .

Respecto a las condiciones de operación empleadas, en el artículo #1, se probaron diversas concentraciones de mercurio y del polímero (ver tabla 8), con un caudal de alimentación de 60 L/h y una presión transmembrana de 0.2 MPa. En el artículo #2, la concentración del mercurio fue de 11 ppm, se probaron varios rangos de concentración de los tres polímeros empleados (0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 % en peso), el caudal fue de 65 L/h y 0.2 MPa de presión transmembrana. En el tercer artículo (#3) las soluciones acuosas de cloruro de mercurio se prepararon en concentraciones de 50 ppm, 0.3 % en peso de los nanotubos de carbono multicapas, a una presión transmembrana de 0.3 MPa. Por último, en el artículo #4, las soluciones acuosas de sulfato de mercurio se prepararon en concentraciones de 10, 20 y 50 mg/l, con 0,1% en peso de tamiz molecular de sílice mesoporoso acidificado y por tratarse de nanofiltración se empleó una presión transmembrana mayor a los demás artículos de 0.4MPa.

El flujo de permeado en base a varias concentraciones de polímeros se evaluó en los artículos 1 y 2. En el artículo #1, con concentraciones en cero de polivinilamina (PVam), el flujo de permeado de mantuvo entre ( $247.3 - 259.2$  L/h $\cdot$ m $^2$ ), al agregar bajas concentraciones (0.11% en peso) de polivinilamina (PVam), el flujo de permeado empezó a disminuir ( $69.4$  L/h $\cdot$ m $^2$ ) y descendió aún más ( $6.4$  L/h $\cdot$ m $^2$ ) al aumentar a 1.02% en peso la concentración del polímero. Siguiendo en esa misma línea, en el artículo #2, de los tres polímeros empleados, la polivinilamina (PVam) permitió obtener mayores resultados de flujo de permeado que cuando



se empleó polietilenimina (PEI) o poli(ácido acrílico) (PAA). En base a los resultados del flujo frente a PVAm, a concentraciones cercanas a cero de polivinilamina (PVAm), el flujo de permeado de mantuvo próximo a  $200 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ , al agregar una concentración de 0.5% en peso de polivinilamina (PVAm), el flujo de permeado empezó a disminuir (cercano a  $140 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ ) y descendió aproximadamente a  $110 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$  al aumentar a 1.0% en peso la concentración de la polivinilamina (PVAm). En ambos artículos se percibió que el flujo de permeado es influido por la presencia de polímeros en la solución de alimentación. Por otro lado, ambos artículos se evaluó el efecto del ensuciamiento sobre el flujo de permeado, en el artículo #1 se realizó el estudio de manera continua durante un período de 6 días, mientras que en el artículo #2 se realizó de manera continua durante un período de 50 horas. Tanto en el artículo #1 como en el #2, se evidenció que la presencia de los polímeros en la solución de alimentación durante ese período de tiempo se acumulaba en las membranas, esto provoca el bloqueo de los poros y el ensuciamiento de las mismas, lo cual a su vez influyó en la disminución gradual del flujo de permeado. Particularmente en el artículo #2, el polímero que arrojó mayor reducción del flujo de permeado frente al ensuciamiento fue poli(ácido acrílico) (PAA).

El flujo de agua pura (PWF) se evaluó únicamente en los artículos 3 y 4. En ambos artículos el estudio se realizó durante 60 min. En el artículo #3 se realizó agregando diversos % en peso de los nanotubos de carbono (CNT), mientras que en el artículo #4 se realizó agregando diversos % en peso del tamiz molecular de sílice mesoporoso (KIT-6) y dicho tamiz acidificado (H-KIT-6). En el artículo #3 al ir incrementando el % en peso de CNT, los valores de flujo de agua pura resultaban ser mejor, obteniéndose el mayor resultado con 0.3% en peso de nanotubos de carbono de pared múltiple o multicapa. Mientras que en el artículo #4, el mayor resultado de flujo de agua pura se obtuvo con 0,1% en peso del tamiz molecular de sílice mesoporoso acidificado (H-KIT-6).

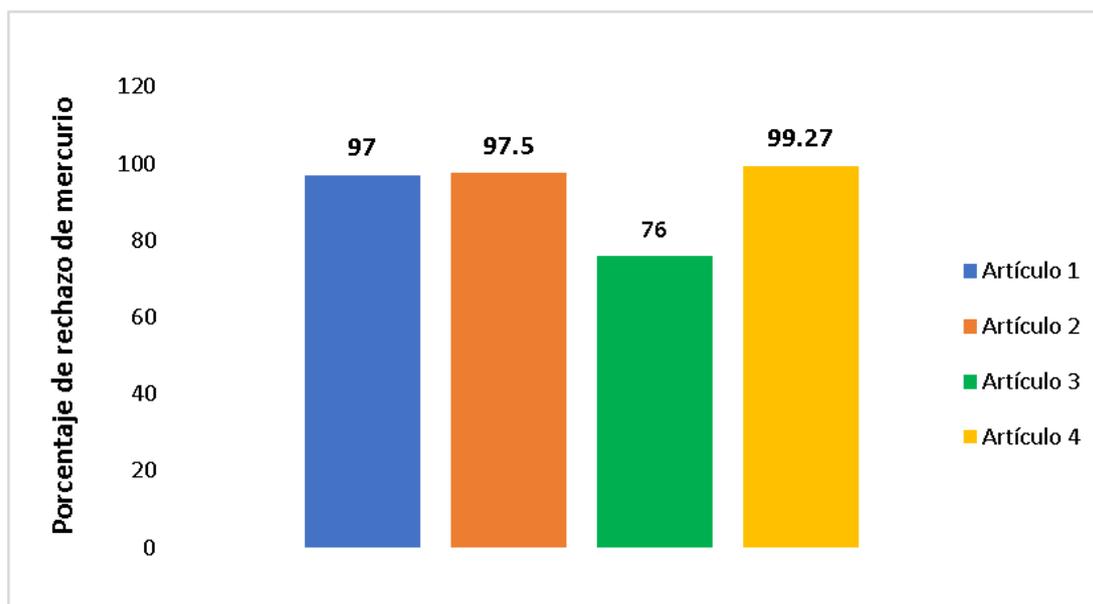
Otro estudio que solo se realizó en los artículos 3 y 4 fueron las propiedades antiincrustantes de las membranas. En el artículo #3 el estudio completo se realizó alrededor de 180 min mientras que en el artículo #4 alrededor de 210 min. Como solución concentrada en el artículo #3 se hizo pasar Albúmina de suero bovino (BSA), mientras que en el #4 se hizo pasar leche en polvo. En los resultados de ambos artículos se observó que el flujo con la solución concentrada fue menor que el flujo de agua pura (PWF), e incluso menor al PWF después de la limpieza de las membranas. Esto se asocia al efecto de mayor tamaño de las moléculas de BSA y la leche



en polvo, las cuales no pudieron pasar fácilmente a través de los poros de la membrana y causaron que estas se incrustaran en la superficie de esta.

Con relación al rechazo de mercurio, esta prueba se realizó en los cuatro artículos. En el artículo 1 se probó en ausencia de concentraciones del polímero Polivinilamina (PVam), en esa condición la membrana de UF no podía retener el mercurio de manera eficiente, y se obtuvieron rechazos entre 9 y 20 % aproximadamente, al introducir concentraciones (bajas o altas) de Polivinilamina (PVam) en la solución de alimentación, los porcentajes de rechazo aumentaron entre 95 y 99%. En el artículo #2, el rechazo de mercurio al emplear los tres polímeros fue muy elevado, sin embargo, se obtuvo mayor rechazo (>95%) cuando se utilizó Polivinilamina (PVam) como aglutinante. En el artículo #3, los mejores resultados de rechazo se obtuvieron con la membrana que contenía 0.3% en peso de nanotubos de carbono de pared múltiple o multicapa, alcanzando alrededor de un 76% de rechazo de mercurio. Por último, en el artículo #4, con membranas de nanofiltración de polisulfona incrustadas con 0,1% en peso de tamiz molecular de sílice mesoporoso acidificado, se obtuvo el rechazo más alto de mercurio con un 99,27 %.

Por último, graficando los resultados más altos de rechazo de mercurio logrados en cada uno de los artículos analizados, se obtiene la [ilustración 24](#). Es importante destacar que para los artículos en los cuales el rechazo de mercurio se indicó en un rango, se calculó el promedio para fines de lograr una mejor representación gráfica y comparación entre cada uno de ellos.



**Ilustración 24.** Coeficiente de rechazo de mercurio en base a los diferentes métodos y condiciones empleadas.



La eliminación de mercurio mediante membranas de nanofiltración de polisulfona incrustadas con 0,1% en peso de tamiz molecular de sílice mesoporoso acidificado (H-KIT-6), a una presión transmembrana de 0.4 MPa (empleado en el artículo #4) obtiene el valor máximo de rechazo con un 99.27%. En base a los resultados y los procesos de membrana empleados en los artículos analizados, se podría concluir que la nanofiltración es el proceso de membrana dirigido por la presión más adecuado para la eliminación de mercurio en medios acuosos.

## IV.2. Análisis de los recursos bibliográficos relacionados al Plomo

A continuación, en la [tabla 11](#) se muestran los artículos seleccionados para el Plomo, junto a ellos se encuentra la referencia bibliográfica.

**Tabla 11.** Artículos científicos seleccionados relacionados al plomo.

Título del artículo seleccionados	Referencia bibliográfica
1. Separación selectiva de Pb del agua dura mediante un proceso semicontinuo de ultrafiltración mejorada con polímeros (PEUF).	Cañizares, P. et. al. (2006)
2. Eliminación de iones de metales pesados por nanofiltración.	Al-Rashdi, B. et. al. (2013)
3. Influencia de las variables operativas en la remoción de iones de metales pesados de soluciones acuosas por nanofiltración.	Gherasim, C. et. al. (2014)
4. Membranas de ultrafiltración mixtas de polifenilsulfona/nanotubos de carbono de pared múltiple: fabricación, caracterización y eliminación de metales pesados $Pb^{2+}$ , $Hg^{2+}$ y $Cd^{2+}$ de soluciones acuosas.	Chandrashekhar Nayak, M. et. al. (2020)

### IV.2.1. Artículo #1. “Separación selectiva de Pb del agua dura mediante un proceso semicontinuo de ultrafiltración mejorada con polímeros (PEUF) ”.

#### IV.2.1.1. Metodología empleada

En este estudio los autores realizaron un proceso semicontinuo de ultrafiltración mejorada con polímeros (PEUF) para la recuperación selectiva de plomo de efluentes acuosos en los que hay presente concentraciones muy altas de calcio. Sin embargo, se realizaron experimentos



previos en modo de operación de recirculación total para demostrar la viabilidad técnica del proceso. Dichos experimentos previos serán los descritos en este apartado.

Para esta investigación se emplearon membranas cerámicas M5 (óxido de circonio) con un peso molecular de corte (MWCO) de 10,000 Da. Las soluciones de alimentación fueron preparadas con poli(ácido acrílico) (PAA) al 35% en agua y un peso molecular de 250,000 Da.

En los experimentos de UF en modo de recirculación total se estudió la influencia de la presión transmembrana y el valor del pH sobre el flujo de permeado. Cada experimento se llevó a cabo a un valor de pH dentro del rango de 2 a 8, con una presión transmembrana variable (1 a 4 bar) y una temperatura de 50 °C.

Se realizaron pruebas empleando soluciones con un solo ion metálico, conteniendo: 20 ppm de calcio o 100 ppm de plomo. Se redujo el rango de pH de operación de 2 a 6 para establecer el valor de pH apropiado para operar en pruebas posteriores. Esto se efectuó con el fin de conocer el rechazo de ambos metales cuando las soluciones solo contienen iones metálicos de uno de ellos. Esta prueba se realizó solo a una presión transmembrana de 4 bar.

Asimismo, y siguiendo con esa misma línea, se repitió la prueba anterior, solo que esta vez la solución de alimentación contenía de manera simultánea los dos iones metálicos: calcio y plomo. La concentración era de 10 ppm de calcio y 50 ppm de plomo. En este caso, el valor de pH máximo de trabajo fue 7 para evitar la precipitación de hidróxidos metálicos a valores de pH ligeramente básicos.

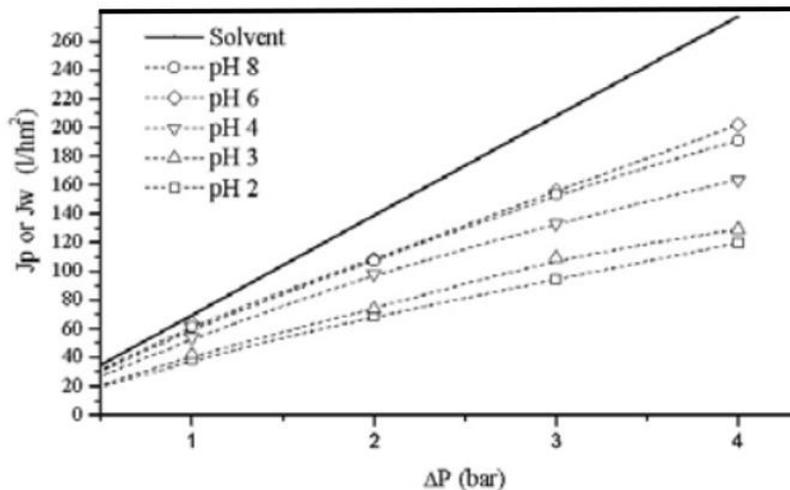
#### **IV.2.1.2. Resultados obtenidos**

La [ilustración 25](#) indica la influencia de la presión transmembrana y el valor del pH sobre el flujo de permeado. La línea continua muestra como referencia el flujo de permeado para solvente puro (agua osmotizada). Se observa que con soluciones de PAA, hay una disminución en el flujo de permeado en comparación con el logrado para el solvente puro. Esta disminución se debe al aumento de la viscosidad de las soluciones de PAA en contraste con el agua pura.

De igual modo se ilustra el aumento en el flujo de permeado a razón que incrementa el pH entre 2 y 6. Sin embargo, a pH 8, los flujos de permeado disminuyen ligeramente. Los autores explican que estos fenómenos pueden explicarse analizando el efecto del pH sobre el grado de disociación de los grupos carboxílicos y la estructura conformacional del poli(ácido acrílico)

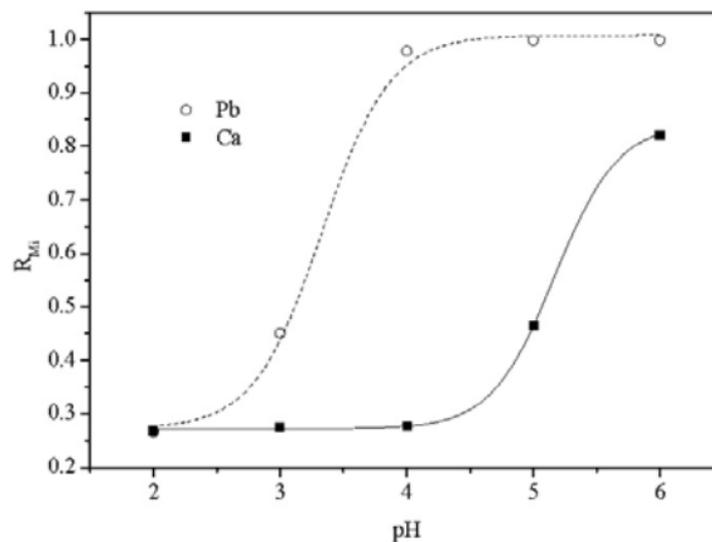


(PAA). Respecto al efecto de la presión transmembrana, a medida que ésta aumentaba, incrementaba el flujo de permeado.



**Ilustración 25.** Influencia de la presión transmembrana y el valor de pH en el flujo de permeado.

La [ilustración 26](#) muestra el progreso de los coeficientes de rechazo de metales con el pH con un solo ion metálico. En esta se observa como a pH 6, el coeficiente de rechazo de plomo es de alrededor del 99.9%. Esto prueba que el poli(ácido acrílico) (PAA) tiene una alta afinidad por el plomo. A medida que disminuye el valor de pH, el coeficiente de rechazo de plomo permanece constante.



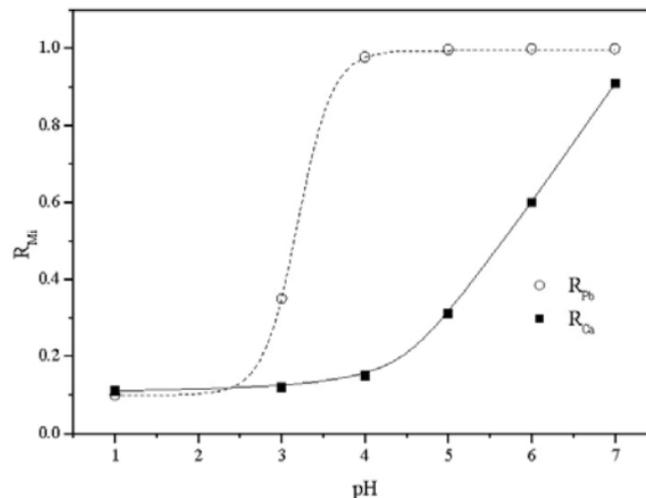
**Ilustración 26.** Influencia del valor de pH en los coeficientes de rechazo de plomo con un solo ion metálico.

Los coeficientes de rechazo para ambos iones metálicos se muestran en la [ilustración 27](#). Con valores de pH entre 4 y 7, los coeficientes obtenidos de rechazo de plomo fueron altos (>95%). A pH 4 se produce la mayor diferencia entre los coeficientes de rechazo de calcio y plomo (15% y 97%, respectivamente). Por esta razón, el valor de pH óptimo para la etapa de



separación selectiva es 4 ya que la formación del complejo PAA-Ca está casi roto más el PAA-Pb aún se mantiene estable y con altos valores de rechazo.

Es evidente en base a los resultados obtenidos que, el proceso PEUF con PAA es una técnica viable para la retención y posterior separación selectiva de iones de plomo de efluentes industriales acuosos que contengan o no altas concentraciones de calcio.



**Ilustración 27.** Influencia del pH en los coeficientes de rechazo de plomo con ambos iones metálicos.

De todas las condiciones evaluadas, el mayor porcentaje de rechazo de plomo se obtuvo con un solo ion metálico en la solución de alimentación, obteniéndose alrededor de 99.9% a pH= 6 ; presión= 4 bar y una concentración de 100 ppm de plomo.

#### **IV.2.2. Artículo #2. “Eliminación de iones de metales pesados por nanofiltración”.**

##### **IV.2.2.1. Metodología empleada**

En esta investigación los autores evaluaron la retención de cinco soluciones metálicas (Cd(II), As(III), Cu(II), Mn(II), Pb(II)) utilizando una membrana comercial de nanofiltración NF270. La membrana empleada fue de poliamida a base de piperazina semiaromática con una capa de soporte de polisulfona microporosa. En este apartado solo se tomarán los datos relacionados al plomo.

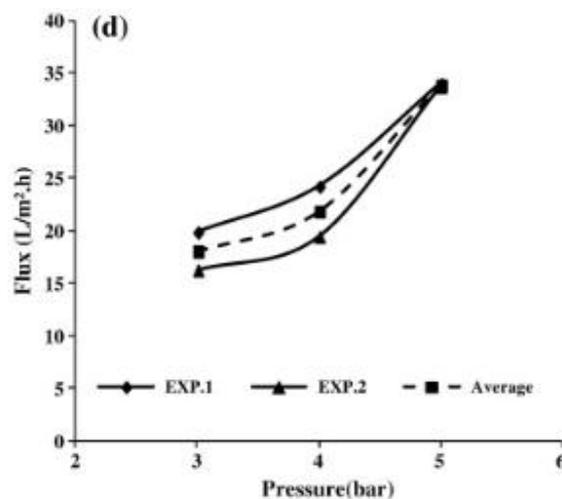
Además, los autores examinaron el efecto de la presión, el pH de la alimentación y la concentración de metal sobre el flujo de permeado y los rechazos de metal. Los valores se variaron en el siguiente rango: presión (3–5 bar), pH (1,50–5) y concentración de alimentación inicial (100–2000 mg/L). Los experimentos de filtración por membrana se llevaron a cabo a temperatura ambiente que osciló entre 22 y 25 °C. En todos los experimentos se recogieron 50 g del permeado.



#### IV.2.2.2. Resultados obtenidos

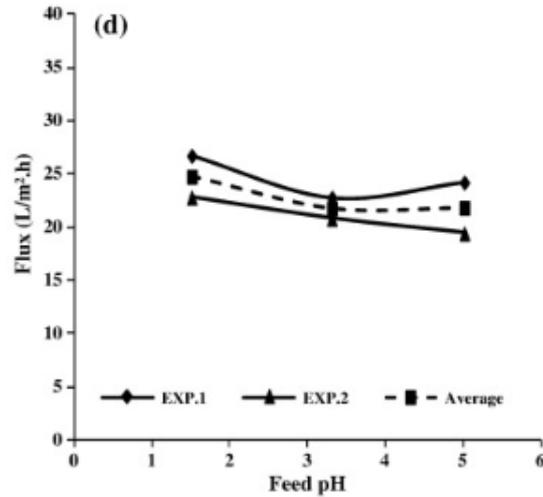
##### IV.2.2.2.1. Influencia de la presión, pH y concentración sobre el flujo de permeado.

En la [ilustración 28](#) se observan los flujos de permeado de la membrana NF270, en función de la presión para soluciones de 1000 mg/L plomo. Se puede apreciar como el flujo de permeado aumentó al incrementar la presión, alcanzando a 5 bar un flujo de permeado de 33.8 L/m<sup>2</sup>h. Sin embargo, este aumento del flujo no fue lineal con el aumento de la presión, lo cual se atribuyó a la presencia de una cantidad de concentración de polarización.



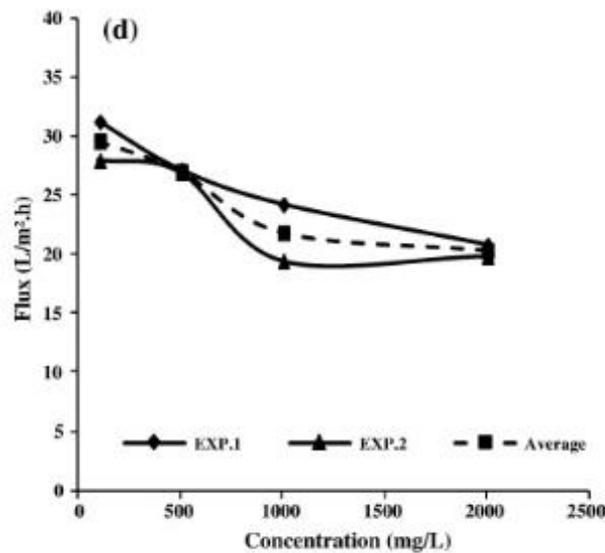
**Ilustración 28.** Influencia de la presión sobre el flujo de permeado de la membrana NF270. (condiciones experimentales: pH = 5).

Continuando con el efecto del pH, la [ilustración 29](#) muestra el flujo de permeado con relación al pH de la alimentación para soluciones de 1000 mg/L plomo. El pH al que una molécula tiene carga eléctrica neta cero, se denomina punto isoeléctrico. El punto isoeléctrico (IEP) de la membrana NF270 se encuentra entre 3.3–4. Se observa en la ilustración que, en este rango de pH, el flujo de permeado fue menor (18.1 L/m<sup>2</sup>h), incluso se mantuvo constante (21.8 L/m<sup>2</sup>h), al incrementar el pH de 4 a 5, mientras que, a un pH menor a ese rango (pH=1.5), se alcanzó un flujo de permeado más elevado de 24,8 L/m<sup>2</sup>.



**Ilustración 29.** Influencia del pH de alimentación sobre el flujo de permeado de la membrana NF270 (condiciones experimentales: presión = 4 bar).

Respecto al efecto de la concentración del metal (100 a 2000 mg/L) sobre el flujo de permeado de NF270, este se muestra en la [ilustración 30](#). Es notable que el flujo de permeado disminuye con el aumento de la concentración del metal investigado. Los autores explicaron que esto podría deberse a la disminución de las dimensiones efectivas de los poros de la membrana a causa de la adsorción o depósito de soluto en la superficie de la membrana, así como también, al aumento de la presión osmótica. Con una concentración de 100 mg/L de plomo se obtiene un flujo de 29.6 L/m<sup>2</sup> h mientras que con una concentración de 2000 mg/L de plomo resulta un flujo menor de 20.3 L/m<sup>2</sup> h.



**Ilustración 30.** Influencia de la concentración sobre el flujo de permeado de la membrana NF270 (Condiciones experimentales: pH = 5 ± 0,2, presión = 4 bar).



En la [tabla 12](#) se muestra un resumen de los resultados obtenidos en flujo de permeado en función de los diversos parámetros evaluados.

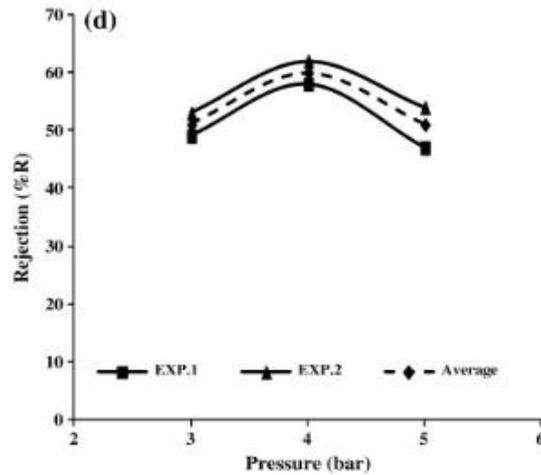
**Tabla 12.** Resumen de los flujos de permeado en función de los diversos parámetros evaluados.

Parámetros		Flujo (L/m <sup>2</sup> · h)
Presión (bar)	3	18.1
	4	21.8
	5	33.8
pH de la alimentación	1.5	24,8
	3.3	21.8
	5	21.8
Concentración (mg/L)	100	29.6
	500	27,0
	1000	21.8
	2000	20.3

#### IV.2.2.2.2. Influencia de la presión, pH y concentración sobre el rechazo del metal (Plomo).

El transporte convectivo y la polarización de la concentración juegan un papel importante sobre el flujo de permeado y el porcentaje de retención del metal. La polarización de la concentración al incrementar con el aumento de la presión da como resultado una disminución de la retención del metal. No obstante, el transporte convectivo ocasiona una reacción adversa, en otras palabras, incrementa la retención del metal.

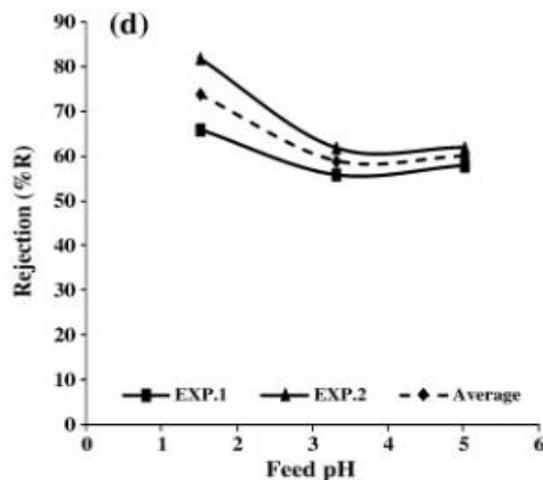
Con el aumento de la presión, el rechazo de plomo aumentó o disminuyó ligeramente. Tal y como se muestra en la [ilustración 31](#), cuando la presión se aumentó de 3 a 4 bar, los rechazos de plomo aumentaron, sin embargo, cuando la presión incrementó a 5 bar entonces el rechazo disminuyó. Los rechazos promedio Pb fueron de 54 %.



**Ilustración 31.** Influencia de la presión sobre el rechazo de plomo usando membrana NF270. (Condiciones experimentales: concentración de metal = 1000 mg/L, pH = 5 ± 0,2).

La [ilustración 32](#) presenta los efectos del pH de la alimentación en los rechazos de Pb. A medida que aumentaba el pH, los rechazos de plomo disminuían. Usando una concentración de nivel de 1000 mg/L a pH = 1,50 y 4 bar de presión, el rechazo promedio de plomo fue de 74 %, mientras que a pH= 5, el rechazo fue de 59%.

Los autores indicaron que la disminución de la eliminación a razón que incrementa el pH puede asociarse a la carga de la membrana. Como se indicó en párrafos anteriores, el punto isoeléctrico (IEP) de NF270 está en el rango de 3.3–4. Por encima de pH= 4 la membrana está cargada negativamente y por debajo de pH = 4 está cargada positivamente. A pH = 1,50 la membrana es positiva; por consiguiente, la retención de estos cationes sería mayor debido a la repulsión de carga. Por otro lado, excediendo el pH = 5 la membrana se vuelve negativa; por lo tanto, los cationes traspasarían más fácilmente la membrana y la retención del metal sería menor.

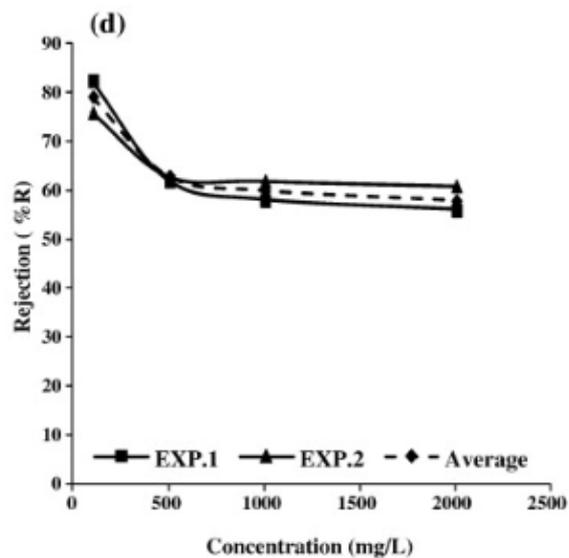


**Ilustración 32.** Influencia del pH de la alimentación sobre el rechazo de plomo usando membrana NF270.



El rechazo del plomo a diferentes concentraciones de alimentación (100–2000 mg/L) se muestra en la [ilustración 33](#). A bajas concentración el rechazo de plomo fue mayor, mientras que, una vez incrementaba la concentración de la solución metálica, el rechazo disminuía.

Para los iones de plomo, a  $\text{pH} = 5 \pm 0.2$ ; presión= 4 bar, el rechazo a 100 mg/L fue de 79 % y a 2000 mg/L el rechazo fue de 58 % tal y como se observa en la ilustración 31.



**Ilustración 33.** *Influencia de la concentración inicial sobre el rechazo de plomo usando membrana NF270.*

De todas las condiciones evaluadas, el mayor porcentaje de rechazo de plomo fue de 79% a  $\text{pH} = 5 \pm 0.2$ ; presión= 4 bar y concentración de 100 mg/L.

### IV.2.3. Artículo #3. “Influencia de variables operativas en la remoción de iones de metales pesados de soluciones acuosas por nanofiltración”.

#### IV.2.3.1. Metodología empleada

En este estudio los autores evaluaron la influencia de diversas variables operativas en la remoción de metales pesados de una solución acuosa. Para ello, se empleó una membrana de nanofiltración (NF) tubular comercialmente disponible, denominada AFC 80. Esta membrana AFC 80 tiene una capa superior de poliamida aromática sobre sustrato de polisulfona. Los experimentos de filtración por membrana se llevaron a cabo a temperatura constante de  $25 \pm 0,5$  °C.

Las distintas condiciones experimentales empleadas durante las pruebas de esta investigación se resumen en la [tabla 13](#).



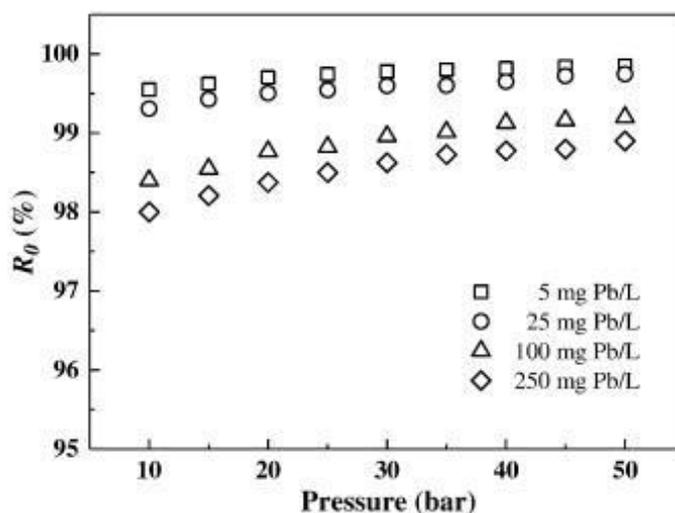
**Tabla 13.** Condiciones experimentales empleadas.

VARIABLES OPERATIVAS EVALUADAS	CONCENTRACIÓN (mg Pb/L)	pH DE LA ALIMENTACIÓN	Presión (bar)
Influencia del pH	50	3–5.8	25
Influencia de la presión y la concentración de alimentación	5–250	5.8 ± 0,1	10–50

#### IV.2.3.2. Resultados obtenidos

##### IV.2.3.2.1. Influencia de la presión aplicada sobre el flujo del permeado y el rechazo del plomo.

El incremento en la presión de operación provocó un aumento tanto para el flujo de permeado como para el rechazo del plomo. Se encontró tal y como se muestra en la [ilustración 34](#), que el rechazo máximo observado de iones de plomo era superior al 99 % para la solución de alimentación que contenía 100 mg Pb/L a una presión de 35 bar en adelante, y superior al 98 % incluso a presiones muy bajas para soluciones de alimentación relativamente concentradas que contenían 250 mg Pb/L.



**Ilustración 34.** Efecto de la presión de operación sobre el rechazo de iones Pb(II) por la membrana AFC 80.

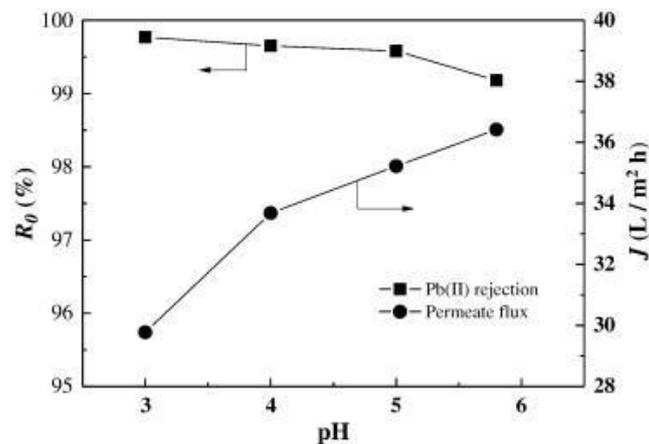
##### IV.2.3.2.2. Influencia del pH sobre el flujo de permeado y el rechazo del plomo.

En la [ilustración 35](#) se presenta el efecto del pH sobre el flujo de permeado y sobre el rechazo de iones de plomo por la membrana AFC 80. Se observa como el rechazo de plomo fue muy alto en todo el rango de pH analizado y disminuía ligeramente con el aumento de este. El aumento en el rechazo de plomo con la disminución del pH se debe a la repulsión mutua entre



la membrana cargada positivamente y los iones  $Pb^{2+}$  en la solución acuosa. Esta carga positiva de la membrana AFC 80 aumenta al disminuir el pH por debajo del punto isoeléctrico (IEP), el cual se encuentra a pH 5.7.

Siguiendo en esa misma línea, se encontró que efecto del pH sobre el flujo de permeado es contrario al rechazo, observándose que el flujo aumentaba con el aumento del pH, lográndose el flujo más alto a pH =5.8. En el punto isoeléctrico de la membrana (pH=5.7), el rechazo de plomo es el más bajo mientras que, el flujo de permeado es el más alto.



**Ilustración 35.** Efecto del pH sobre el rechazo de iones Pb(II) y sobre el flujo de permeado de la membrana AFC80.

#### IV.2.3.2.3. Influencia de la concentración sobre el flujo de permeado y el rechazo del plomo.

El rechazo de iones de plomo de las soluciones de alimentación con una concentración de metal que varía de 5 a 250 mg Pb/L a diferentes presiones aplicadas se muestra en la [ilustración 36](#). A bajas concentraciones el rechazo de plomo fue mayor, en tanto que, al incrementar la concentración de la solución metálica, el rechazo disminuía. Se lograron valores de rechazo observados muy altos (> 98%) para todas las concentraciones estudiadas. Incluso a una presión baja de 10 bar, y una concentración 250 mg Pb/L, el rechazo de metales fue > 98 %, lo que indica que la membrana tiene muy buenas propiedades de separación.

Los valores del flujo de permeado a varias concentraciones de alimentación se observan en la [ilustración 37](#). Se observó que el flujo de permeado presenta una dependencia lineal de la concentración con una tendencia ligeramente descendente.



La variación del flujo y el rechazo con las concentraciones de alimentación pueden explicarse por un incremento en la presión osmótica al aumentar la concentración de alimentación; este efecto osmótico acarrea posteriormente a una disminución del flujo de permeado y, por consiguiente, el rechazo también disminuye a medida que pasa menos disolvente a través de la membrana.

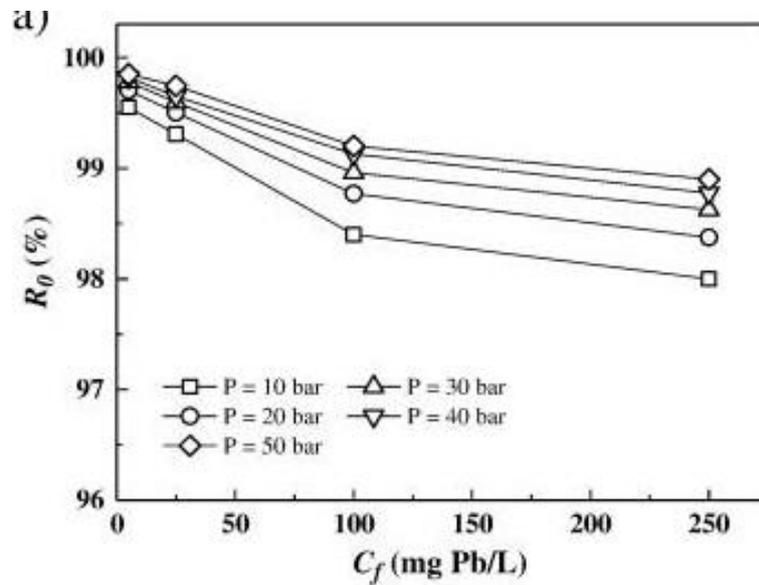


Ilustración 36. Efecto de la concentración de alimentación sobre el rechazo de iones Pb(II) de la membrana AFC 80.

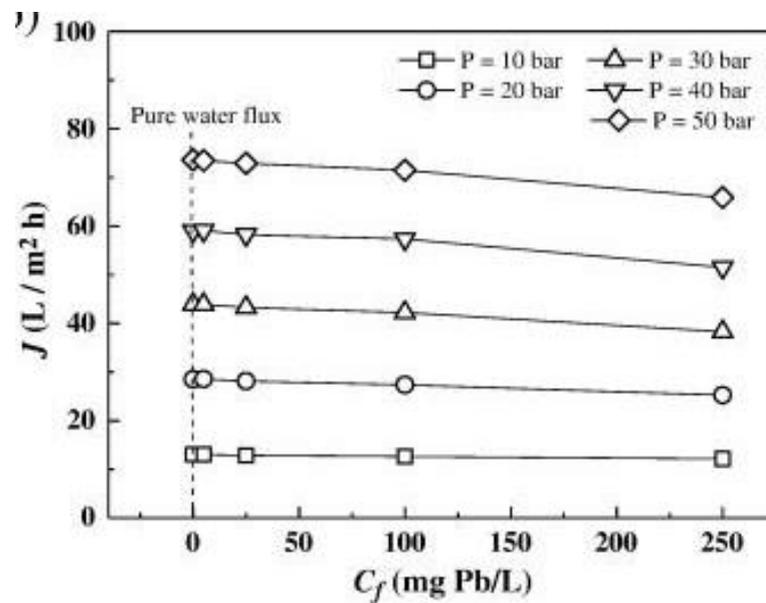


Ilustración 37. Efecto de la concentración de alimentación sobre el flujo de permeado de la membrana AFC 80.



#### **IV.2.4. Artículo #4. “Membranas de ultrafiltración mixtas de polifenilsulfona/nanotubos de carbono de pared múltiple: fabricación, caracterización y eliminación de metales pesados $Pb^{2+}$ , $Hg^{2+}$ y $Cd^{2+}$ de soluciones acuosas”.**

##### **IV.2.4.1. Metodología empleada**

Este artículo es el mismo descrito en el [apartado IV.1.3.1](#) de este trabajo fin de máster. A diferencia de que en esta parte se tomarán en cuenta los datos relacionados al plomo.

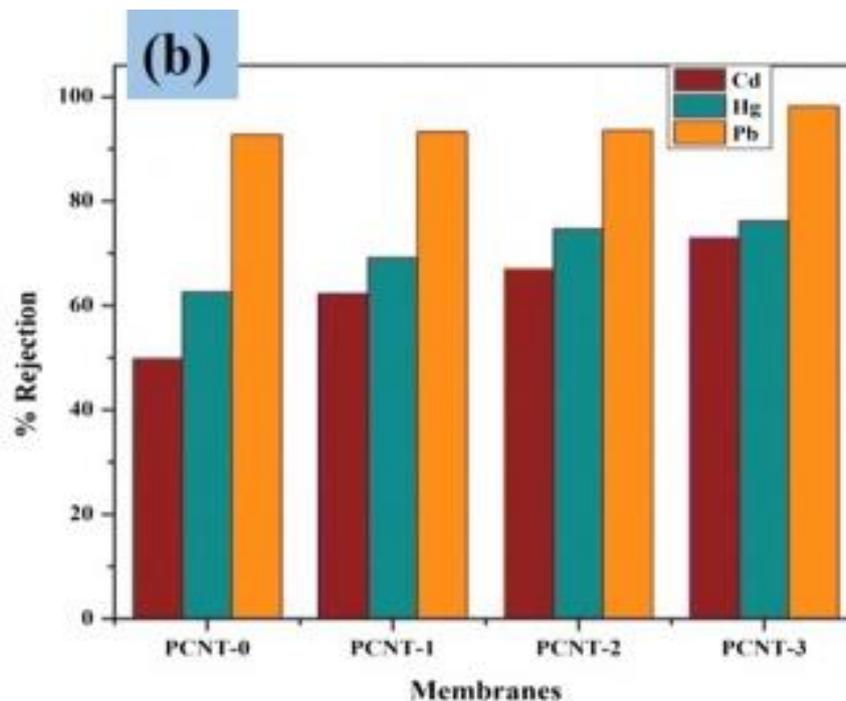
En esta investigación se fabricaron membranas planas de ultrafiltración de matriz mixta de polifenilsulfona (PPSU) con nanotubos de carbono de pared múltiple o multicapa (MWCNT) /Polivinilpirrolidona (PVP) /N-metil-2-pirrolidona (NMP), mediante un proceso de inversión de fase.

Para examinar el coeficiente de rechazo de plomo se empleó nitrato de plomo (II) con una pureza  $\geq 99,0$  %. Las soluciones acuosas de nitrato de plomo junto a nitrato de cadmio se prepararon en 500 ppm, a esta solución acuosa se le adicionó 1% en peso de agente complejante polietilenimina (PEI). Estas soluciones acuosas fueron agitadas por 5 días continuos a una presión transmembrana de 0.3 MPa y una temperatura 25 °C, esto con el objetivo de tener las interacciones apropiadas entre los iones metálicos y el agente complejante.

##### **IV.2.4.2. Resultados obtenidos**

Tal y como se visualiza en el [apartado IV.1.3.2](#), el incremento en el % en peso de los nanotubos de carbono de pared múltiple o multicapa en la matriz polimérica, causó una mejora notable en el flujo. A mayor % en peso mayor fue el flujo obtenido, como es el caso de las membranas con 0.3% en peso, que proporcionaron el mejor resultado (10 min= 500 L/m<sup>2</sup>h; 60 min= 415 L/m<sup>2</sup>h).

El resultado de rechazo de plomo (Pb) en las membranas, se muestra en la [ilustración 38](#).



**Ilustración 38.** Resultados del rechazo de plomo de las membranas.

Los resultados de la investigación mostraron que los coeficientes de eliminación de iones metálicos mejoraron gradualmente al aumentar el % en peso de los nanotubos de carbono. Los mejores resultados de rechazo se obtuvieron con la membrana con 0.3% en peso (PCNT-3) alcanzando alrededor de un 98 % para los iones plomo.

#### **IV.2.5. Estudio comparativo de los recursos bibliográficos**

Con respecto a las membranas empleadas, en el artículo #1 se utilizaron membranas de ultrafiltración (UF) mejorada con polímeros, específicamente membranas cerámicas M5 (óxido de circonio) con un peso molecular nominal de 10000 Da, el polímero empleado fue poli(ácido acrílico)(PAA). En el artículo #2 se utilizaron membranas comerciales de nanofiltración NF270, de poliamida a base de piperazina semiaromática con una capa de soporte de polisulfona microporosa. En el artículo #3 se emplearon membranas comerciales de nanofiltración (NF) AFC 80, con una capa superior de poliamida aromática sobre sustrato de polisulfona. Finalmente, en el artículo #4 se utilizaron membranas de ultrafiltración de polifenilsulfona (PPSU) con nanotubos de carbono de pared múltiple o multicapa (MWCNT).

En los tres primeros artículos (1, 2, 3) se evaluó el efecto del pH sobre el coeficiente de rechazo y el flujo de permeado. En el artículo #1 se observó que el flujo de permeado incrementó cuando el pH se fue aumentando entre 2 y 6. Sin embargo, a pH 8, los flujos de permeado



disminuyeron ligeramente. En el artículo #2, ocurrió el efecto inverso, con un rango de pH entre 3.3-4, siendo este el punto isoeléctrico de la membrana NF270, se logró un flujo de permeado de 18.1 L/m<sup>2</sup>h, el cual se elevó a 24,8 L/m<sup>2</sup>h cuando se empleó un pH menor a ese rango (pH=1.5). En el artículo #3 el flujo de permeado incrementó con el aumento del pH, lográndose el flujo más alto (36 L/m<sup>2</sup>h ) a pH=5.8, siendo el punto isoeléctrico de la membrana AFC 80 (pH=5.7). Respecto al efecto del pH sobre el coeficiente de rechazo, en el artículo #1, el rechazo del plomo aumentó con el incremento del pH. No obstante, en el artículo #2 y #3, el rechazo de plomo disminuía con el aumento del pH. Esta disminución de la eliminación a medida que aumentaba el pH fue asociada por los autores a la carga de la membrana.

Otro aspecto que se evaluó en los tres primeros artículos fue la influencia de la presión sobre el flujo de permeado. En los tres artículos el resultado fue semejante: a medida que aumentaba la presión transmembrana, incrementaba el flujo de permeado. Respecto a la incidencia que juega la presión en el rechazo del metal, esta variable se evaluó sólo en los artículos #2 y #3, ya que en el artículo #1 se fijó a 4 bar. En el artículo #2, el rechazo de plomo aumentó o disminuyó ligeramente con el aumento de la presión, cuando la presión se aumentó de 3 a 4 bar, los rechazos de plomo aumentaron, sin embargo, cuando la presión incrementó a 5 bar entonces el rechazo disminuyó. En el artículo #3, el incremento en la presión provocó un aumento en el rechazo del plomo.

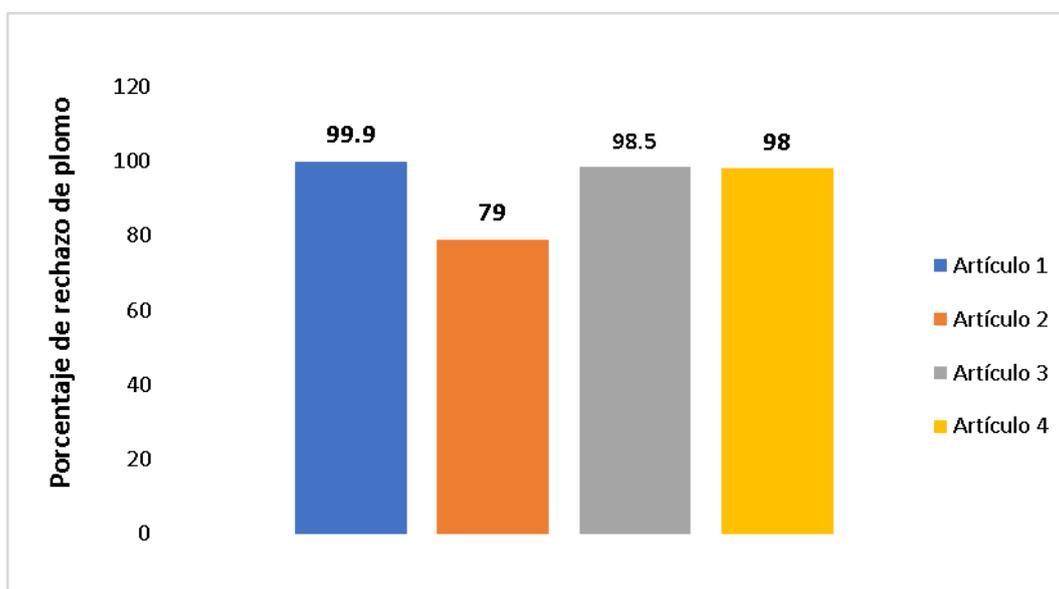
La influencia de la concentración del metal sobre el flujo de permeado fue otra de las variables que se evaluó en los artículos #2 y #3. En ambos artículos el resultado fue similar: el flujo de permeado descendió con el aumento de la concentración del plomo. Los autores explicaron que esto podría deberse a la disminución de las dimensiones efectivas de los poros de la membrana a causa de la adsorción o depósito de soluto en la superficie de la misma, así como también, al incremento de la presión osmótica. Respecto al efecto de la concentración sobre el rechazo del metal, esta se varió en los artículos #2 y #3, ya que en el artículo #1 se fijó a 100 mg Pb/L. En ambos artículos (#2 y #3) se obtuvo que a bajas concentraciones el rechazo de plomo fue mayor, mientras que a medida que aumentaba la concentración de la solución metálica, el rechazo disminuía.

Debido a que en el artículo #4 no se realizaron estudios similares a los puntualizados arriba, se describirán los resultados obtenidos en el mismo. Se obtuvo que el incremento en el % en



peso de los nanotubos de carbono de pared múltiple o multicapa en la matriz polimérica, causó una mejora notable tanto en el coeficiente de rechazo como el flujo de permeado. A mayor % en peso mayor fue el flujo obtenido, como es el caso de las membranas con 0.3% en peso, que proporcionaron el mejor resultado (Durante 10 min= 500 L/m<sup>2</sup>h; Durante 60 min= 415 L/m<sup>2</sup>h). De igual modo, los mejores resultados de rechazo de plomo se obtuvieron con la membrana con 0.3% en peso de los nanotubos de carbono, a una presión transmembrana de 0.3 MPa y una temperatura 25 °C, alcanzando alrededor de un 98 %.

Reuniendo los mayores resultados de rechazo de plomo obtenidos en los cuatro artículos evaluados juntos a condiciones similares de operación empleadas, se obtiene lo siguiente: En el artículo #1, pH= 6, presión= 4 bar, concentración del metal= 100 ppm de plomo, se obtuvo un rechazo de 99.9%. En el artículo #2, pH= 5 ± 0.2; presión= 4 bar y concentración de 100 mg Pb/L, el mayor porcentaje de rechazo de plomo fue de 79%. En el artículo #3, a pH= 5.8 ± 0.1, presión= 10 bar, concentración del metal= 100 mg Pb/L, se obtuvo un rechazo de 98.5%. Finalmente, en el artículo #4, con una presión de 0.3Mpa =3 bar y 0.3% en peso de nanotubos de carbono, se rechazó un 98% de iones de plomo. Viendo estos resultados de manera gráfica, se encuentra la [ilustración 39](#).



**Ilustración 39.** Coeficiente de rechazo de plomo en base a los diferentes métodos y condiciones empleadas.

La eliminación de plomo mediante membranas de ultrafiltración (UF) mejorada con polímeros, con membranas cerámicas M5 (óxido de circonio) y poli(ácido acrílico)(PAA) como polímero empleado, a pH= 6, presión= 4 bar y concentración del metal= 100 ppm de plomo (empleado en el artículo #1) obtiene el valor máximo de rechazo con un 99.9%.



### IV.3. Análisis de los recursos bibliográficos relacionados al diclofenaco

A continuación, en la [tabla 14](#) se muestran los artículos seleccionados para el diclofenaco, junto a ellos se encuentra la referencia bibliográfica.

**Tabla 14.** Artículos científicos seleccionados relacionados al diclofenaco.

Título del artículo seleccionados	Referencia bibliográfica
1. Aplicación de nanofiltración para la remoción de carbamazepina, diclofenaco e ibuprofeno de fuentes de agua potable.	Vergili, I. et. al. (2013)
2. Evaluación del potencial de la nanofiltración y la ósmosis inversa para la eliminación de productos farmacéuticos tóxicos del agua.	Licona, K. et. al. (2018)
3. Un estudio sobre el comportamiento, interacción y rechazo de Paracetamol, Diclofenaco e Ibuprofeno (PhACs) de aguas residuales mediante membranas de nanofiltración.	Bareera, M. et. al. (2020)
4. Eliminación de una mezcla de productos farmacéuticos sulfametoxazol y diclofenaco de corrientes de agua por una membrana de nanofiltración de poliamida.	Gomes, D. et. al. (2020)

#### IV.3.1. Artículo #1. “Aplicación de nanofiltración para la remoción de carbamazepina, diclofenaco e ibuprofeno de fuentes de agua potable”.

##### IV.3.1.1. Metodología empleada

El objetivo principal de este estudio fue investigar el desempeño de una membrana de nanofiltración para la eliminación de tres compuestos activos farmacéuticos (PhAC), entre ellos el diclofenaco. La pureza de todos los phAC empleados era del  $\geq 99\%$ .

En esta investigación se utilizó una membrana comercial de nanofiltración (NF) FM NP010, hecha de polietersulfona hidrófila (PES), con un límite de peso molecular (MWCO) de 1,000 Da. El punto isoeléctrico de la membrana FM NP010 se hallaba cercano a  $\text{pH} = 4$ , por lo tanto, estaba cargado negativamente. Durante todos los experimentos, la presión transmembrana se mantuvo constante a 12 bares,  $\text{pH} = 8$  y temperatura =  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .



El soluto, en este caso el fármaco, puede ser rechazado en las membranas de nanofiltración por tres mecanismos: exclusión por tamaño, exclusión de carga e interacciones fisicoquímicas entre el soluto y la membrana. Conocer las propiedades fisicoquímicas de cada fármaco es fundamental para describir y pronosticar los mecanismos de eliminación por parte de las membranas NF.

Los productos farmacéuticos se cargarán negativamente a valores de  $\text{pH} > \text{pKa}$  y positivamente en el caso contrario ( $\text{pH} < \text{pKa}$ ).

#### **IV.3.1.2. Resultados obtenidos**

Al contrastar el pKa del diclofenaco ( $\text{pKa} = 4.15$ ) con el pH ajustado en este experimento ( $\text{pH} = 8$ ), se observa que el  $\text{pH} > \text{pKa}$ , por ende, el diclofenaco se cargó negativamente.

Al estar la membrana cargada negativamente, se esperaban valores de rechazo más altos de los PhAC con la misma carga debido a las interacciones electrostáticas, lo cual queda en evidencia con el diclofenaco.

Los valores de rechazo de diclofenaco con membrana de nanofiltración (NF) FM NP010 alcanzaron un 61% a pH 8 y 12 bares de presión transmembrana.

#### **IV.3.2. Artículo #2. “Evaluación del potencial de la nanofiltración y la ósmosis inversa para la eliminación de productos farmacéuticos tóxicos del agua”.**

##### **IV.3.2.1. Metodología empleada**

En esta investigación los autores contrastan a distintos valores de pH y de presión el coeficiente de rechazo de algunos compuestos activos farmacéuticos (PhAC). Para esto toman en cuenta una membrana de nanofiltración y una de ósmosis inversa, con el propósito de identificar el procesos de membrana más apropiado para la retención de fármacos, entre ellos el diclofenaco.

El diclofenaco y los demás productos farmacéuticos seleccionados para este estudio (ibuprofeno, acetaminofeno, dipirona, cafeína) eran de alta pureza ( $>99\%$ ).

En esta investigación se emplearon dos membranas comerciales de NF (NF90) y RO (BW30). Las propiedades de estas membranas se detallan en la [tabla 15](#).



**Tabla 15.** *Propiedades de las membranas empleadas.*

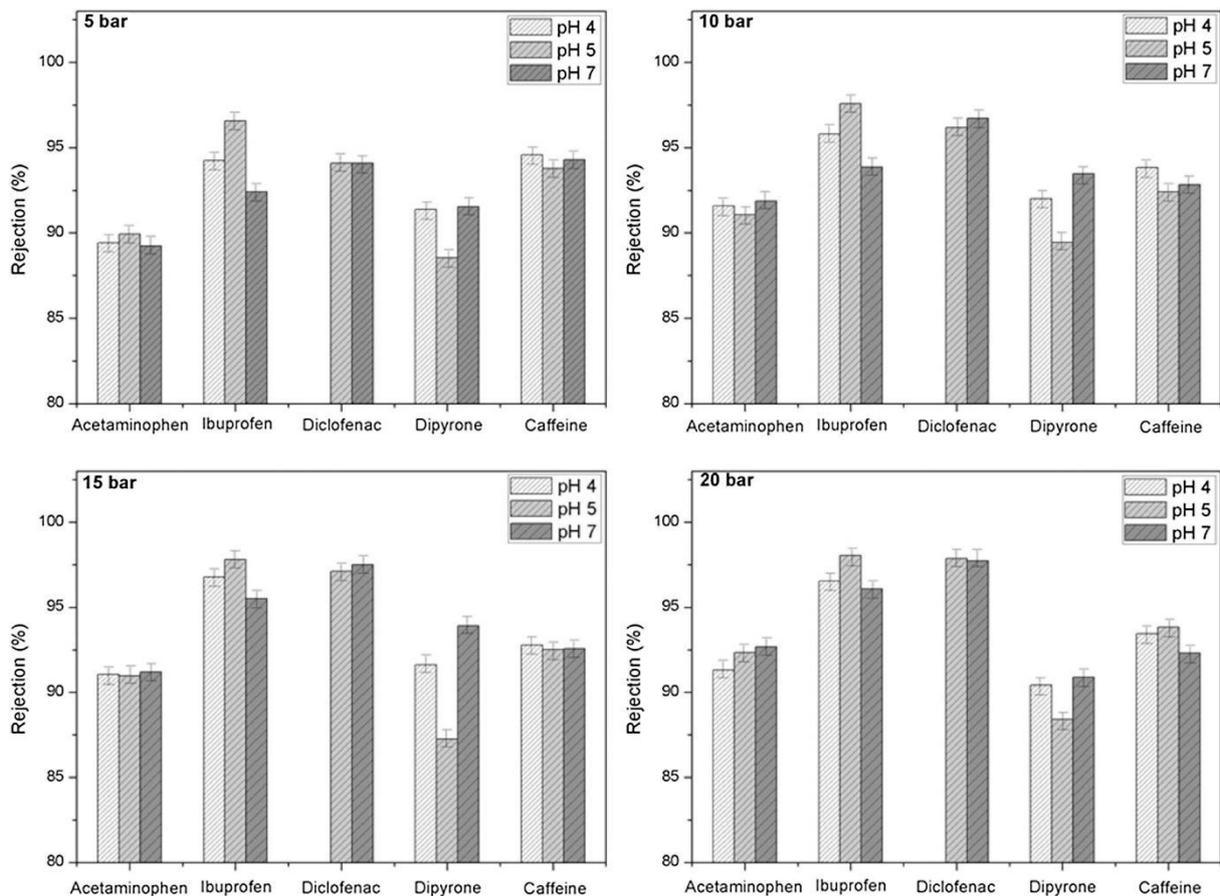
<b>Características</b>	<b>NF90</b>	<b>BW30</b>
MWCO (Da)	200–400	-
Máx. temperatura °C	45	45
Rangos de pH	3–10	2–11
Radio medio de poro (nm)	0,34–0,68	–
Rechazo salino	85–95 % NaCl >97 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,5%NaCl
Material de la capa de piel	Poliamida aromática	Poliamida aromática

Para evaluar el desempeño de las membranas en el rechazo de los PhAC a diversos pH y presión, estos se variaron de la siguiente manera: pH de alimentación (4, 5 y 7); presión de operación (5, 10, 15 y 20 bar). La temperatura de la solución de alimentación se mantuvo constante a  $23 \pm 0.5$  °C para todos los experimentos.

#### **IV.3.2.2. Resultados obtenidos**

En la [ilustración 40<sup>1</sup>](#) se muestran los coeficientes de rechazo del diclofenaco con la membrana de nanofiltración NF90. Se obtuvieron mayores rechazos de diclofenaco (>97%) a una presión de 20 bar y pH 5. De igual modo se percibe que, a todas las presiones evaluadas, el pH de la alimentación no tuvo una influencia significativa en el rechazo de diclofenaco de la membrana NF90.

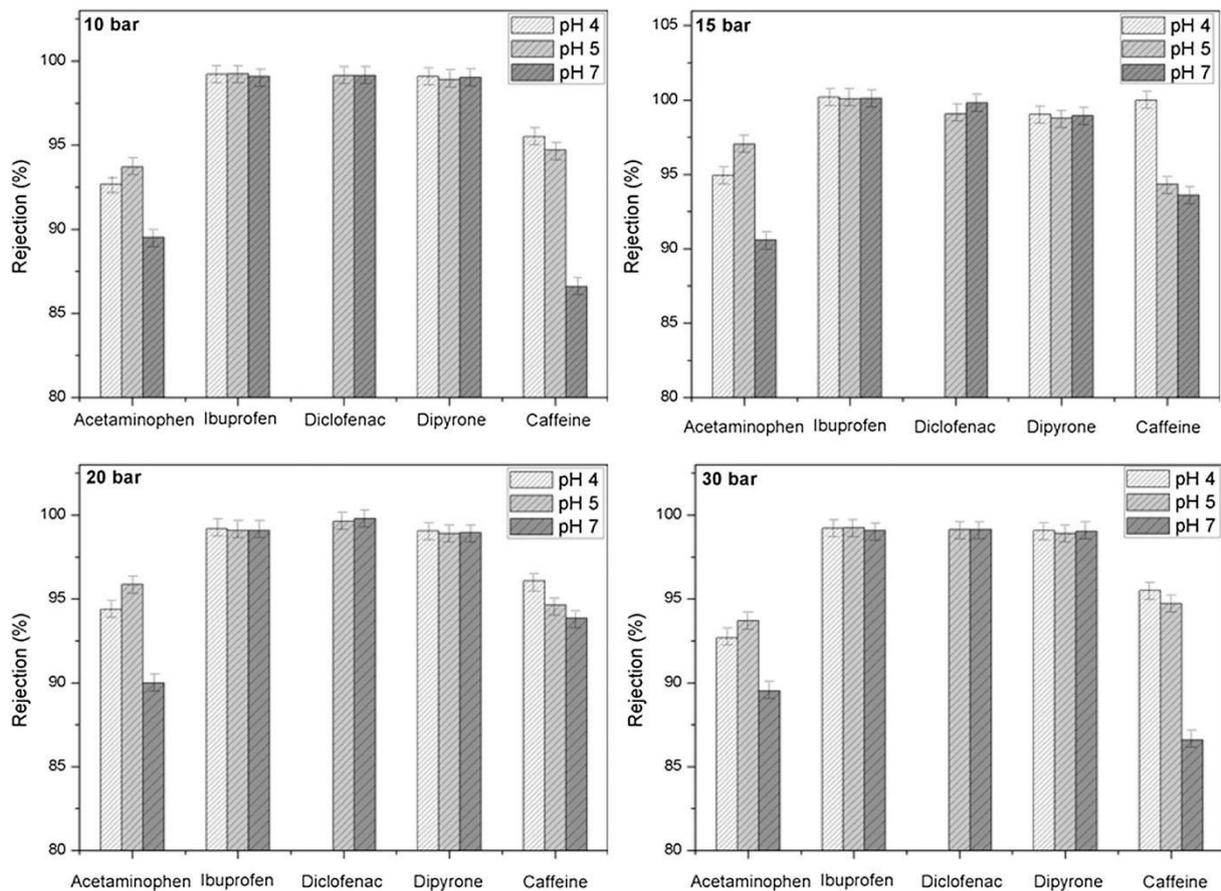
<sup>1</sup> En las ilustración 40 y 41 se percibe una ausencia de datos correspondiente al pH 4 del diclofenaco. Esto se debe a que cuando se ejecutó el estudio, se adicionó HCl para ajustar el pH, lo cual provocó que se degradara el diclofenaco, impidiendo la realización del experimento en esas condiciones.



**Ilustración 40.** Rechazo del diclofenaco y demás PhAC estudiados en función del pH con membrana NF90. Presión de operación de 5, 10, 15 y 20 bar.

Respecto a los resultados arrojados con la membrana de ósmosis inversa (BW30), estos se muestran en la [ilustración 41](#). De igual manera con esta membrana e independientemente de la presión empleada, el pH tuvo poca influencia en el porcentaje de rechazo de diclofenaco obtenido. El rechazo del diclofenaco y los otros compuestos PhACs (ibuprofeno, dipirona) a través de la membrana BW30 fue superior al 98%, obteniéndose el mejor resultado de rechazo de diclofenaco (99.9%) a una presión de 15 bar y un pH 7.

Las propiedades hidrofóbicas o hidrofílicas y electrostáticas de los compuestos tienen menor incidencia en la membrana de ósmosis inversa que en la membrana de nanofiltración, esto explica el incremento del coeficiente de rechazo de la membrana de ósmosis inversa con relación a la de nanofiltración.



**Ilustración 41.** Rechazo del diclofenaco y demás PhAC estudiados en función del pH con membrana BW30. Presión de operación de 5, 10, 15 y 20 bar.

### IV.3.3. Artículo #3. “Un estudio sobre el comportamiento, interacción y rechazo de Paracetamol, Diclofenaco e Ibuprofeno (PhACs) de aguas residuales mediante membranas de nanofiltración”.

#### IV.3.3.1. Metodología empleada

En este estudio se probó la efectividad de dos membranas de nanofiltración en la remoción de fármacos de aguas residuales. Esto con el fin de evaluar cuál membrana es la más apropiada para la eliminación de diclofenaco. Posterior a que se conociera la membrana con mejores resultados, los artífices evalúan los rechazos de diclofenaco con esa membrana a diferentes pH (3, 6–7 y 12). Para todos los experimentos, la presión se fijó en 8 bar.

Los dos tipos de membranas de nanofiltración que se emplearon fueron: NF50 y NF10. La sal sódica de diclofenaco empleada contaba con una pureza del 98 %. La [tabla 16](#) muestra las características de ambas membranas empleadas.



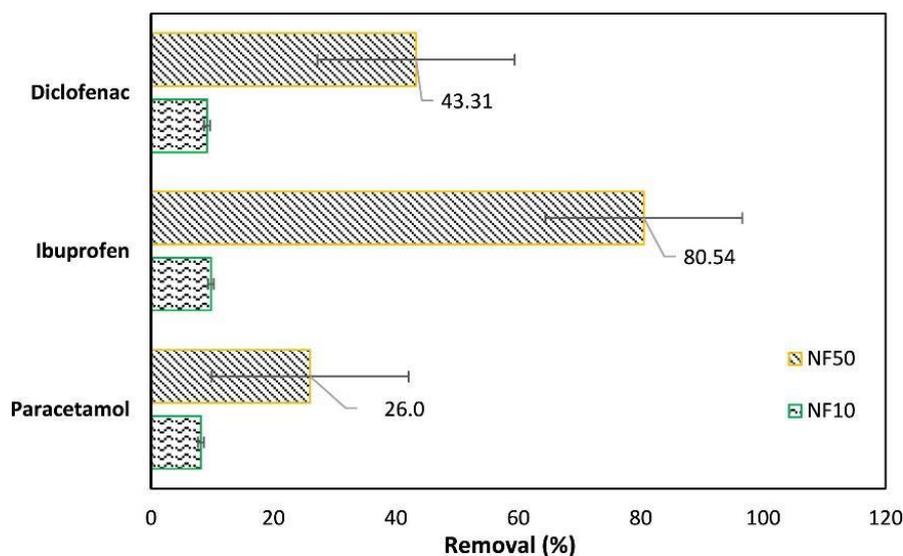
**Tabla 16.** Características de las membranas empleadas.

<b>Características</b>	<b>NF50</b>	<b>NF10</b>
Polímero de membrana	Polietersulfona sulfonada	Polietersulfona sulfonada
Corte de peso molecular	1000 Dalton	3000 Dalton
Presión máxima aplicada	41 barras	41 barras
Temperatura máxima de funcionamiento	45 °C	45 °C
Concentración máxima de cloro para limpieza	0,1 g L <sup>-1</sup>	0,1 g L <sup>-1</sup>
Rango de pH operativo	2–12	2–12
Rango de pH de limpieza	1–12	1–12

#### **IV.3.3.2. Resultados obtenidos**

En la [ilustración 42](#) se puede observar el contraste de las dos membranas en la remoción de los PhAC. Se percibe que, para los tres fármacos, incluido el diclofenaco, la membrana que obtuvo los resultados más favorables se corresponde con la NF50. La membrana NF50 contaba con un peso molecular de corte menor (1000 Dalton) y logró un 43.3% de rechazo de diclofenaco, en tanto que la membrana NF10, con 3000 Dalton, es decir, un mayor peso molecular de corte facilitó por debajo del 10% de rechazo para los tres fármacos evaluados, con un 9.1% de rechazo para el diclofenaco.

Los resultados descritos arriba se debieron a lo siguiente: El peso molecular de corte representa el tamaño de poro de la membrana. Ya que la membrana NF50 tenía una dimensión de poro más pequeña con relación a la de la membrana NF10, esta última no pudo interactuar con las moléculas del diclofenaco, debido a que la solución de alimentación pasó de un extremo a otro muy rápido.



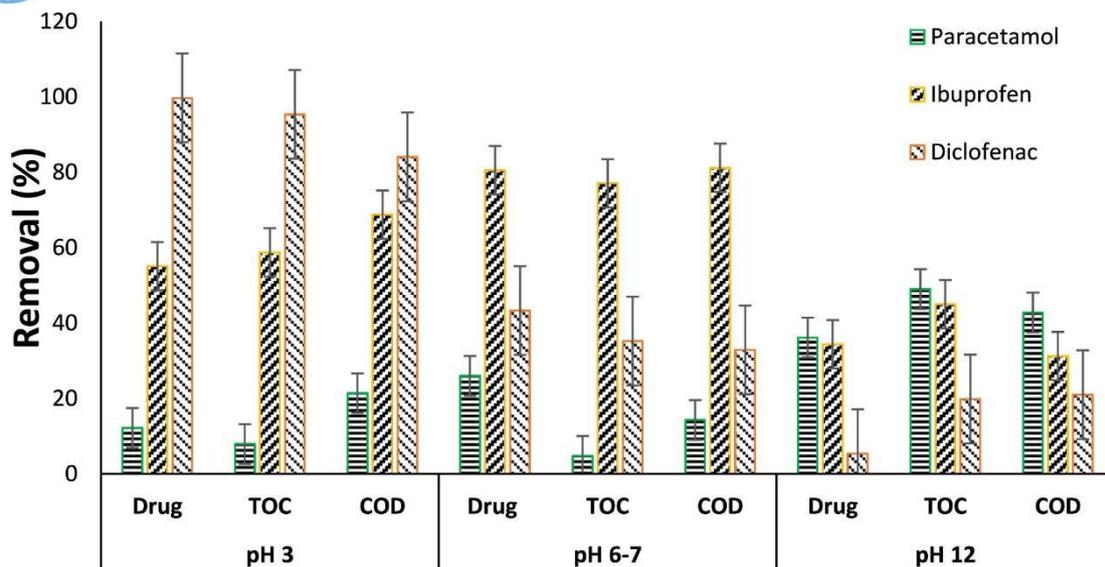
**Ilustración 42.** Eliminación porcentual de diclofenaco con dos tipos de membranas de nanofiltración.

Como se mencionó anteriormente, para el experimento de eliminación de los fármacos solo se tomó en cuenta la membrana NF50. Además, se realizaron las pruebas de carbono orgánico total (TOC) y de demanda química de oxígeno (COD).

En la [ilustración 43](#) se muestran los resultados obtenidos en función de diversos pH. Se percibe como el pH tiene una gran influencia en la eliminación de los fármacos, lo cual se asocia a la relación entre el pH de la solución y el pKa del compuesto. Las membranas cargadas negativamente, como es el caso, rechazan por interacciones electrostáticas los fármacos cargados (positiva o negativamente). Como se mencionó anteriormente, los productos farmacéuticos se cargarán negativamente a valores de  $\text{pH} > \text{pKa}$  y positivamente en el caso contrario ( $\text{pH} < \text{pKa}$ ).

Evaluando los rangos de pH estudiados en este artículo, el diclofenaco se cargó negativamente a pH 6–7 y 12 ya que estos valores de pH son mayores a su pKa (un valor de 4.15 tal y como se observa en la [tabla 2](#)). No obstante, a pH 3 se cargó positivamente.

Se observa en la ilustración que cuanto menor (más ácido) fue el pH, mayor fue el rechazo de diclofenaco logrado. El rechazo por medio de la membrana de nanofiltración NF50 obtuvo un 99,74 % de eliminación de diclofenaco a pH 3.



*Ilustración 43. Efecto del pH sobre el rechazo del diclofenaco con la membrana NF50.*

#### **IV.3.4. Artículo #4. “Eliminación de una mezcla de productos farmacéuticos sulfametoxazol y diclofenaco de corrientes de agua por una membrana de nanofiltración de poliamida”.**

##### **IV.3.4.1. Metodología empleada**

Los autores investigaron el rendimiento de una membrana de nanofiltración (NF) para la eliminación de dos de los PhAC más detectados en aguas residuales, entre ellos el diclofenaco.

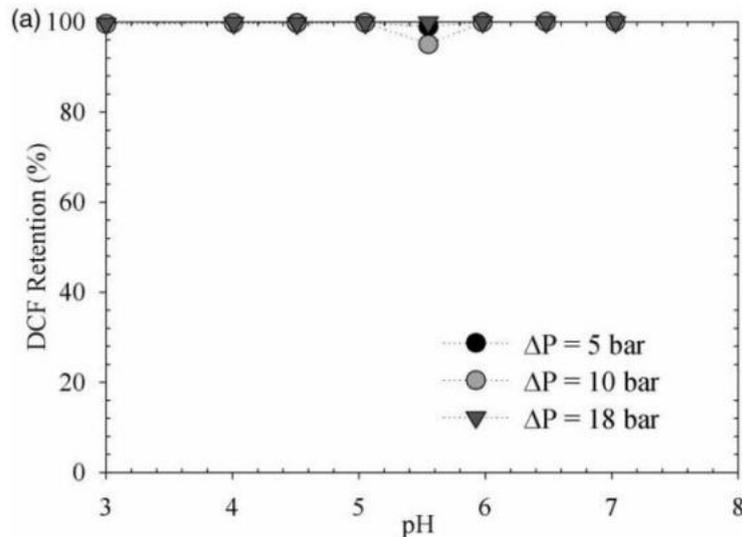
Se empleó una membrana de nanofiltración de hoja plana comercial TS80, con una capa superior de poliamida aromática reticulada. El peso molecular de corte (MWCO) de esta membrana está entre 100 y 200 Da y el pH de operación debe estar entre 2 y 11 para evitar su deterioro. La sal sódica de diclofenaco empleada contaba con una alta pureza de >98%.

Para evaluar la efectividad de la membrana en el rechazo del diclofenaco a diversos pH y presión, estos se variaron de la siguiente manera: pH de alimentación (de 3 a 8); presión de operación (5 a 18 bar). La temperatura de la solución de alimentación se mantuvo entre 16 y 20 °C para todos los experimentos.



#### IV.3.4.2. Resultados obtenidos

En la [ilustración 44](#) se observa el efecto del pH y la presión en la retención del diclofenaco. Se puede ver un rechazo muy alto (alrededor del 100 %), el cual fue muy poco afectado por el pH. Como se percibe en la ilustración, el rechazo disminuyó ligeramente a pH 5.5 y presión 10 bar, sin embargo, a medida que estas dos variables fueron aumentando, el rechazo también incrementaba.



**Ilustración 44.** Rechazo del diclofenaco con la membrana TS80 a diversos pH y presiones.

Como se mencionó anteriormente, la retención del diclofenaco por nanofiltración dependiendo del pH se puede explicar por: mecanismos de exclusión por tamaño e interacciones hidrofóbicas y electrostáticas.

En este estudio el diclofenaco obtuvo rechazos altos a pH neutros, debido a que este soluto es sustancialmente más grande que el tamaño del poro de la membrana TS80, y predomina el mecanismo de exclusión por tamaño. A pH altos (básicos), predominan las interacciones electrostáticas entre la superficie de la membrana y las moléculas del diclofenaco, ya que ambas tienen carga negativa, y no se producen interacciones hidrofóbicas.

#### IV.3.5. Estudio comparativo de los recursos bibliográficos

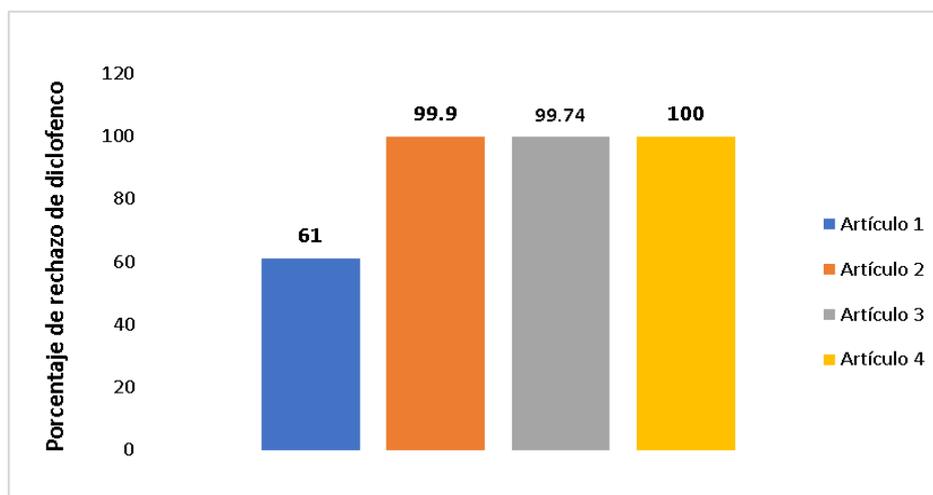
Con relación a las membranas empleadas, en el artículo #1 se empleó una membrana comercial de nanofiltración (NF) FM NP010, hecha de polietersulfona hidrófila (PES), con un límite de peso molecular (MWCO) de 1,000 Dalton (Da.). En el artículo #2 se utilizaron dos membranas comerciales para evaluar cuál brindaba mejores resultados: una de nanofiltración (NF90) con un límite de peso molecular de 200 – 400 Da y otra de ósmosis inversa (BW30), ambas de Poliamida aromática. En el tercer artículo (#3), luego probar previamente dos



membranas, escogieron la de resultados más favorables, siendo esta: una membrana comercial de nanofiltración NF50, hecha de polietersulfona sulfonada, con un peso molecular de corte de 1,000 Da. Finalmente, en el artículo #4, se empleó una membrana de nanofiltración de hoja plana comercial TS80, con una capa superior de poliamida aromática reticulada y un MWCO que se encontraba entre 100 y 200 Da.

Respecto la influencia de algunas variables sobre el coeficiente de rechazo del diclofenaco y las condiciones de operación ajustadas para estos experimentos, en el artículo #1 se fijó un pH en 8, una presión transmembrana en 12 bares y una temperatura de  $25 \pm 1$  °C. Al contrastar el pKa del diclofenaco ( $pK_a = 4.15$ ) con el pH ajustado en este experimento, se observó que el  $pH > pK_a$ , por lo tanto, el diclofenaco adquirió carga negativa. Ya que el diclofenaco y la membrana tenían la misma carga, y debido a las interacciones electrostáticas se obtuvieron rechazos moderados, los más altos en comparación con los otros fármacos presentes. En los tres artículos restantes (#2, #3 y #4) se evaluó la influencia del pH y la presión. En el artículo #2 se variaron de la siguiente manera: pH de alimentación (4, 5 y 7); presión de operación (5, 10, 15 y 20 bar). La temperatura de la solución de alimentación se mantuvo constante a  $23 \pm 0.5$  °C. Se percibió que, a todas las presiones evaluadas, el pH de la alimentación no tuvo una influencia significativa en el rechazo de diclofenaco con ninguna de las membranas (NF90, BW30). En el artículo #3 el pH se varió entre 3, 6-7 y 12; la presión se fijó en 8 bar, a temperatura ambiente. Se observó que cuanto menor (más ácido) fue el pH, mayor fue el rechazo de diclofenaco obtenido. Por último, en el artículo #4 el pH de alimentación se varió de 3 a 8; presión de operación de 5 a 18 bar y la temperatura de la solución de alimentación se mantuvo entre 16 y 20 °C. Se pudo ver un rechazo muy alto de diclofenaco en todos los pH evaluados.

Reuniendo los resultados más altos de rechazo de diclofenaco obtenidos en los cuatro artículos analizados juntos a las condiciones de operación, se obtiene lo siguiente: En el artículo #1,  $pH = 8$ , presión = 12 bar, se obtuvo un rechazo de 61%. En el artículo #2, con la membrana de ósmosis inversa BW30;  $pH = 7$ ; presión = 15 bar, el mayor porcentaje de rechazo de diclofenaco fue de 99.9%. En el artículo #3, a  $pH = 3$ , presión = 8 bar, se obtuvo un rechazo de 99.74%. Finalmente, en el artículo #4, en todas las condiciones evaluadas los resultados de rechazos fueron muy favorables. Se ha seleccionado una presión de 5 bar, pH neutro = 7, logrando alcanzar con estos valores un rechazo de diclofenaco alrededor de 100%. Observando estos resultados de manera gráfica, se encuentra la [ilustración 45](#).



**Ilustración 45.** Coeficiente de rechazo de diclofenaco en base a los diferentes métodos y condiciones empleadas.

La eliminación de diclofenaco mediante membrana de nanofiltración de hoja plana comercial TS80, con una capa superior de poliamida aromática reticulada, a pH= 7 y presión= 5 bar (empleado en el artículo #4) obtiene el valor máximo de rechazo con un 100 %, seguido de un 99.9%. al emplear una membrana de ósmosis inversa (BW30) de Poliamida aromática.

#### **IV.4. Análisis de los recursos bibliográficos relacionados al ibuprofeno.**

A continuación, en la [tabla 17](#) se muestran los artículos seleccionados para el ibuprofeno, junto a ellos se encuentra la referencia bibliográfica.

**Tabla 17.** Artículos científicos seleccionados relacionados al ibuprofeno.

<b>Título del artículo seleccionados</b>	<b>Referencia bibliográfica</b>
1. Aplicación de nanofiltración para la remoción de carbamazepina, diclofenaco e ibuprofeno de fuentes de agua potable	Vergili, I. et. al. (2013)
2. Influencia de la sal inorgánica en la retención de ibuprofeno por nanofiltración	Tongxin, R. et. al. (2017)
3. Evaluación del potencial de la nanofiltración y la ósmosis inversa para la eliminación de productos farmacéuticos tóxicos del agua	Licona, K. et. al. (2018)
4. Un estudio sobre el comportamiento, interacción y rechazo de Paracetamol, Diclofenaco e Ibuprofeno (PhACs) de aguas residuales mediante membranas de nanofiltración	Bareera, M. et. al. (2020)



#### **IV.4.1. Artículo #1. “Aplicación de nanofiltración para la remoción de carbamazepina, diclofenaco e ibuprofeno de fuentes de agua potable”.**

##### **IV.4.1.1. Metodología empleada**

Este artículo es el mismo descrito en el [apartado IV.3.1.1](#) de este trabajo fin de máster. A diferencia de que en esta parte se tomarán en cuenta los datos relacionados al ibuprofeno.

En este estudio se empleó una membrana comercial de nanofiltración (NF) FM NP010, hecha de polietersulfona hidrófila (PES), con un límite de peso molecular (MWCO) de 1,000 Da. La presión transmembrana se mantuvo constante a 12 bares, pH = 8 y temperatura =  $25 \pm 1$  °C. durante todos los experimentos.

##### **IV.4.1.2. Resultados obtenidos**

Dado que el pH de la alimentación (pH= 8) es superior al pKa del ibuprofeno (pKa= 4.91), el fármaco adquiere carga negativa.

Ya que el tanto la membrana como el ibuprofeno tienen carga negativa, era de esperarse que se obtuvieran valores de rechazo más altos de los PhAC con la misma carga, esto debido a las interacciones electrostáticas.

Con una membrana de nanofiltración (NF) FM NP010 a pH 8 y 12 bares de presión transmembrana se obtuvo un 55% de eliminación de ibuprofeno.

#### **IV.4.2. Artículo #2. “Influencia de la sal inorgánica en la retención de ibuprofeno por nanofiltración”.**

##### **IV.4.2.1. Metodología empleada**

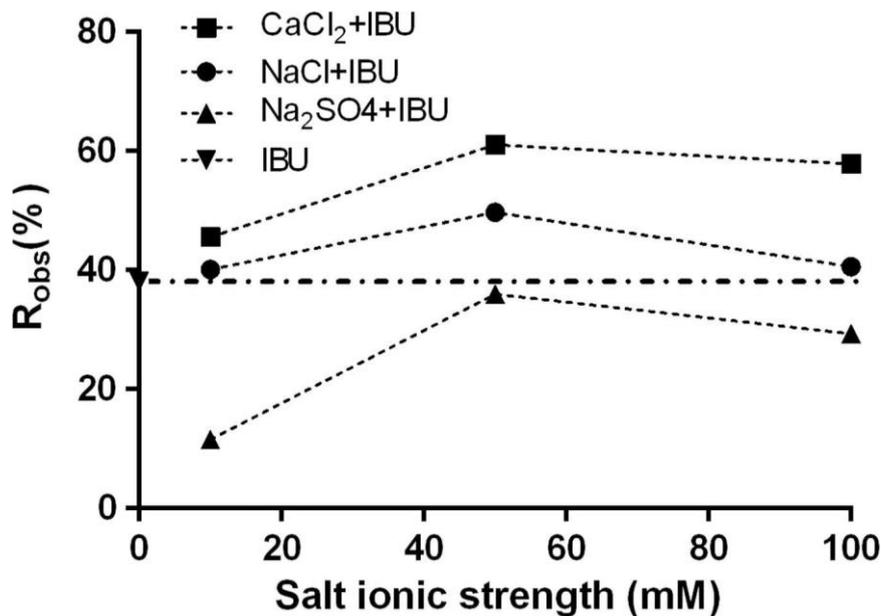
En esta investigación los autores probaron la retención de ibuprofeno por una membrana de nanofiltración tomando en cuenta la influencia de tres diferentes sales y diversas concentraciones. Las tres sales seleccionadas fueron: cloruro de sodio (NaCl), sulfato de disodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ). La concentración de sal varió entre 10, 50 y 100 mM de fuerza iónica (IS).

Se utilizó una membrana de nanofiltración (NF) de hoja plana Desal 5 DK, con una superficie de poliamida sobre soporte de poliéster-polisulfona. Esta membrana poseía un límite de peso molecular (MWCO) de 150–300 Da. y estaba cargada negativamente a pH superior a 4. El ibuprofeno utilizado era de pureza  $\geq 98$  %.



#### IV.4.2.2. Resultados obtenidos

En la [ilustración 46](#) se muestra el rechazo del ibuprofeno tanto de manera independiente como junto a las tres sales. En cuanto a las sales:  $\text{CaCl}_2$  permitió la retención más alta (60 %) a una fuerza iónica de 50 mM, continuo de  $\text{NaCl}$  con un rechazo de 50%. Por otro lado, las retenciones más bajas de Ibuprofeno se obtuvieron con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en primer lugar con un 38%, y el ibuprofeno sin sal como el segundo valor más bajo (40%).



**Ilustración 46.** Influencia de tres diferentes sales y concentraciones sobre el rechazo de ibuprofeno.

Los autores explican que  $\text{CaCl}_2$  proporciona la mayor retención de ibuprofeno, principalmente debido a la interacción específica de calcio-ibuprofeno-membrana. El calcio juega un papel como agente puente que forma complejos de moléculas de ibuprofeno de mayor tamaño y menor difusividad, por lo cual, la permeabilidad del ibuprofeno a través de la membrana se reduce cuando éste se encuentra en unión con  $\text{CaCl}_2$  y aumenta el coeficiente de rechazo. A diferencia del calcio, con las sales de sodio ( $\text{NaCl}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), no se espera que estas ejerzan ningún agente puente.



### IV.4.3. Artículo #3. “Evaluación del potencial de la nanofiltración y la ósmosis inversa para la eliminación de productos farmacéuticos tóxicos del agua”.

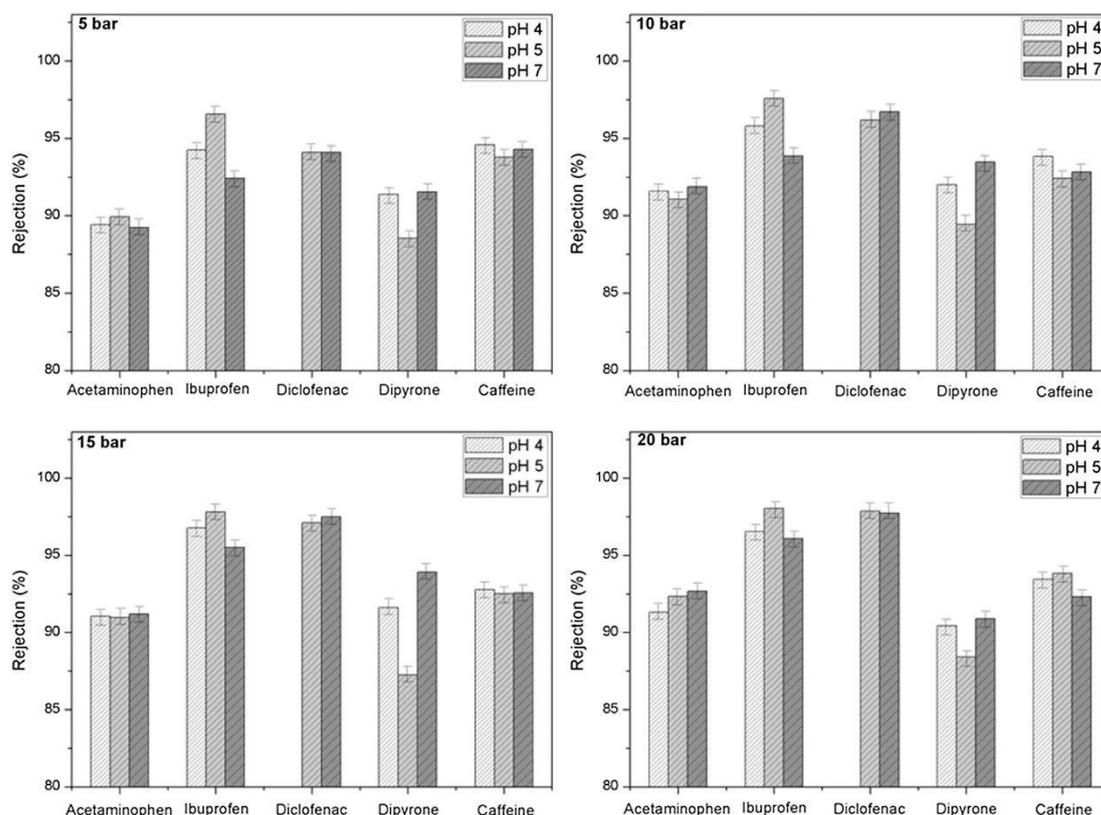
#### IV.4.3.1. Metodología empleada

Este artículo es el mismo descrito en el [apartado IV.3.2.1](#) de este trabajo fin de máster. En esta parte se tomarán en cuenta únicamente los datos relacionados al ibuprofeno.

En estos experimentos utilizaron dos membranas comerciales de nanofiltración NF (NF90) y ósmosis inversa RO (BW30), ambas de poliamida aromática. El resto de sus propiedades se detallan en la [tabla 15](#). Se evaluó el efecto de diversos pH (4,5,7) y presiones (5, 10, 15 y 20 bar) sobre el rechazo del ibuprofeno y otros PhAC.

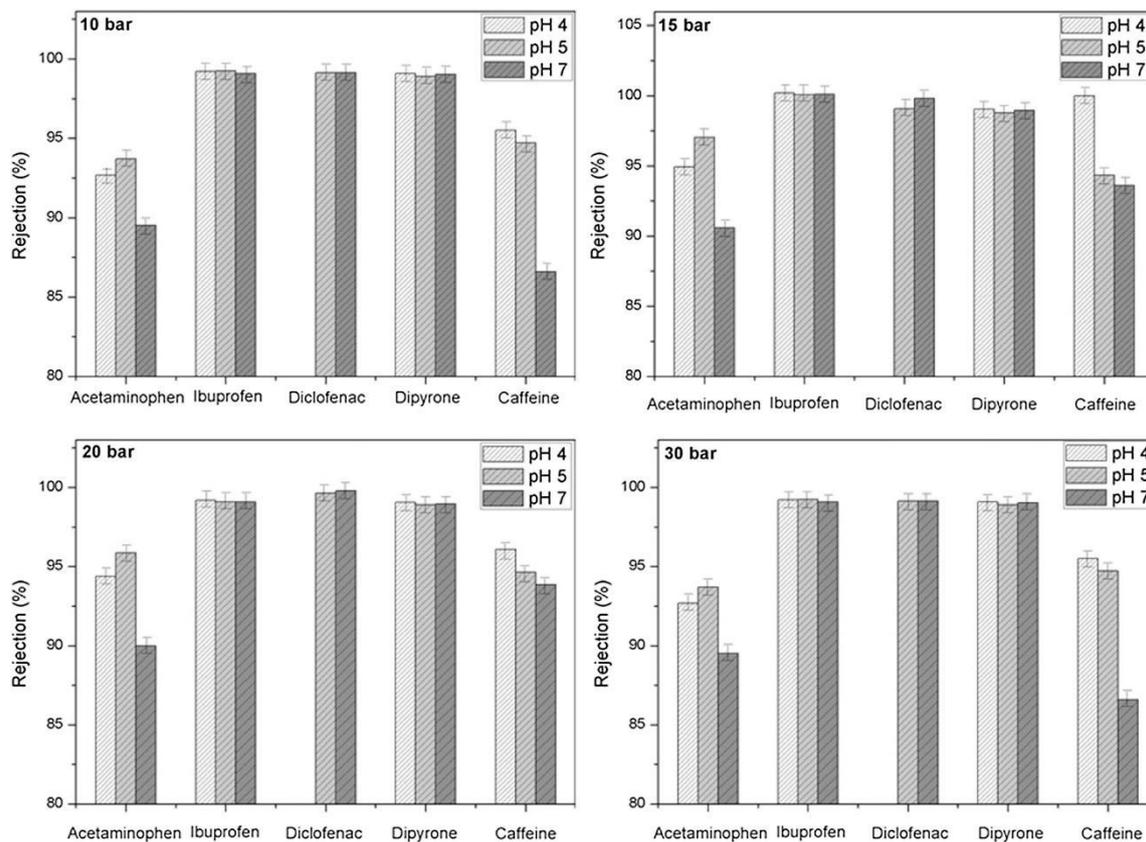
#### IV.4.3.2. Resultados obtenidos

En la [ilustración 47](#) se muestran los porcentajes de rechazo del ibuprofeno con la membrana de nanofiltración NF90. Se obtuvieron mayores rechazos de este fármaco (>98%) a una presión de 20 bar y pH 5.



**Ilustración 47.** Rechazo del ibuprofeno y demás PhAC estudiados en función del pH con membrana NF90.

Por otro lado, en la [ilustración 48](#) se muestran los resultados obtenidos con la membrana de ósmosis inversa (BW30). El mayor rechazo de ibuprofeno a través de la membrana BW30 alcanzó un 99.9% a una presión de 15 bar y un pH de 5.



**Ilustración 48.** Rechazo de ibuprofeno y demás PhAC estudiados en función del pH con membrana BW30.

Por otro lado, en las ilustraciones se percibe que en el caso de las membranas NF90, el rechazo del ibuprofeno aumenta a pH 4 y 5, mientras que a pH 7 disminuye. Sin embargo, con las membranas BW30 el pH tuvo muy poca influencia en los valores de eliminación.

#### **IV.4.4. Artículo #4. “Un estudio sobre el comportamiento, interacción y rechazo de Paracetamol, Diclofenaco e Ibuprofeno (PhACs) de aguas residuales mediante membranas de nanofiltración”.**

##### **IV.4.4.1. Metodología empleada**

Este artículo es el mismo descrito en el [apartado IV.3.3.1](#) de este trabajo fin de máster. En este caso se tomarán en cuenta exclusivamente los datos relacionados al ibuprofeno.

En esta investigación se probaron dos membranas de nanofiltración para evaluar cual es la más apropiada para la eliminación de ibuprofeno, estas fueron: NF50 y NF10. Las características de ambas membranas se encuentran en la [tabla 16](#).

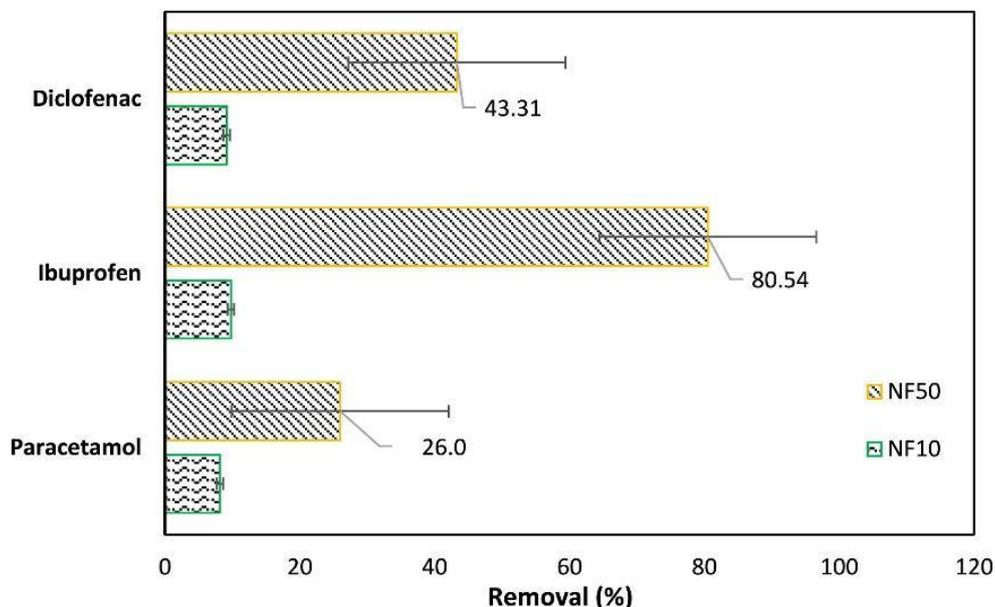


#### IV.4.4.2. Resultados obtenidos

La comparación de ambas membranas en la eliminación de los fármacos se muestra en la [ilustración 49](#).

Se observa que la NF50 fue la membrana que proporcionó mejores rechazos de ibuprofeno y los demás fármacos. La membrana NF50 contaba con un peso molecular de corte menor (1000 Dalton) y logró un 80.54% de rechazo de ibuprofeno, a diferencia de la membrana NF10, que, con 3000 Dalton, es decir, un mayor peso molecular de corte facilitó un 9.7 % de rechazo para el ibuprofeno.

La dimensión de los poros de la membrana NF50 era inferior en contraste con la NF10, es por esto que esta última membrana no pudo interactuar con las moléculas del diclofenaco, debido a que la solución de alimentación cruzó muy rápido de un extremo a otro.



**Ilustración 49.** Eliminación porcentual de ibuprofeno con dos tipos de membranas de nanofiltración.

Los autores escogieron la membrana que proporcionó los mejores resultados y analizaron el efecto de diferentes pH (3, 6-7 y 12) sobre el rechazo del ibuprofeno. La membrana que se utilizó fue una membrana de nanofiltración NF50 hecha de Polietersulfona sulfonada, con un peso molecular de corte de 1,000 dalton.

En la [ilustración 50](#) se observa que los mejores resultados de rechazo del ibuprofeno (80.5%) se obtuvieron a pH neutro, esto se debió ya que a pH neutro el ibuprofeno es hidrofóbico y fue rechazado por el mecanismo de exclusión. A pH 3 el ibuprofeno tiene carga positiva (partiendo de que  $pH < su\ pKa$ ) lo que provocó la reducción de las tasas de eliminación, ya que la repulsión electrostática entre el ibuprofeno y la superficie de la membrana fue mínima



debido a las cargas opuestas. Finalmente se observa que a pH más altos (pH= 12), el porcentaje de rechazo del ibuprofeno disminuyó considerablemente, lo cual se asocia a que a este pH el ibuprofeno dejó de ser hidrofóbico y pasó a ser hidrofílico.

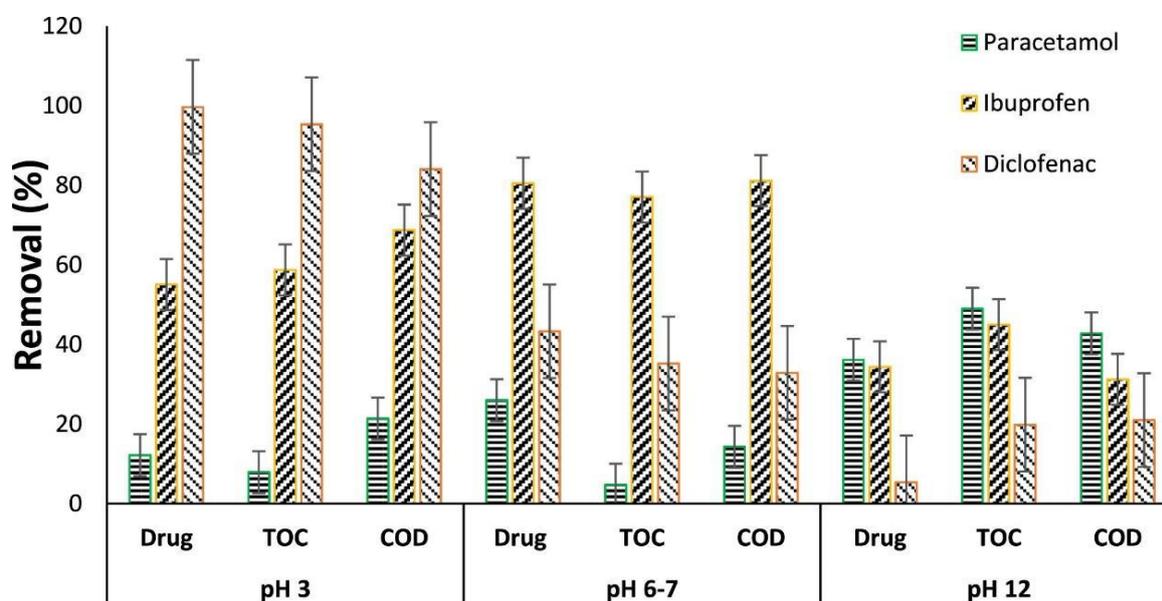


Ilustración 50. Efecto del pH sobre el rechazo del ibuprofeno con la membrana NF50.

#### IV.4.5. Estudio comparativo de los recursos bibliográficos

Respecto a las membranas empleadas, en el artículo #1 se empleó una membrana comercial de nanofiltración (NF) FM NP010, hecha de polietersulfona hidrófila (PES), con un límite de peso molecular (MWCO) de 1,000 Da. En el segundo artículo (#2) se utilizó una membrana de nanofiltración (NF) de hoja plana Desal 5 DK, con una superficie de poliamida sobre soporte de poliéster-polisulfona y un límite de peso molecular (MWCO) de 150–300 Da. En el artículo #3 se utilizaron dos membranas comerciales para evaluar cuál brindaba mejores resultados: una de nanofiltración (NF90) con un límite de peso molecular de 200 – 400 Da y otra de ósmosis inversa (BW30), ambas de Poliamida aromática. Por último, en el artículo #4 emplearon una membrana comercial de nanofiltración NF50, hecha de polietersulfona sulfonada, con un peso molecular de corte de 1,000 Da.

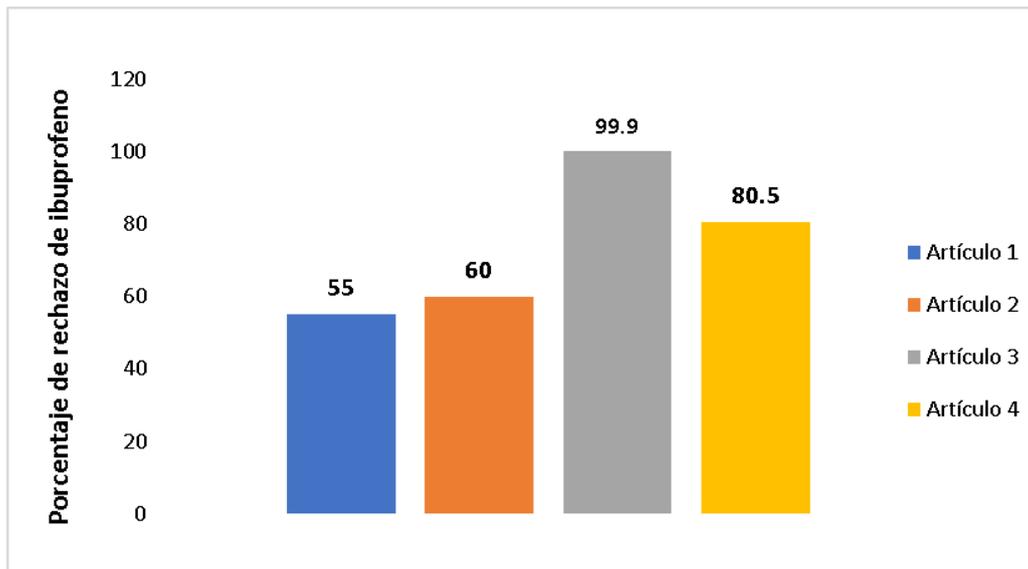
Con relación a los aspectos evaluados que influyen en el porcentaje de rechazo del ibuprofeno y las condiciones de operación variadas en estos experimentos, en el artículo #1 se estableció el pH en 8, la presión transmembrana = 12 bar; temperatura de  $25 \pm 1$  °C. Cuando se comparó el pKa del ibuprofeno (pKa= 4.91) con el pH de la alimentación, se percibió que el  $\text{pH} > \text{pKa}$ , por



lo que, el ibuprofeno se cargó negativamente. En vista de que el ibuprofeno y la membrana tenían cargas similares, se obtuvieron rechazos ligeramente moderados. En los artículos #3 y #4 se evaluó la influencia del pH y la presión. En el artículo #3, el pH de alimentación se varió entre 4, 5 y 7; presión de operación entre 5, 10, 15 y 20 bar y la temperatura de la solución de alimentación se mantuvo constante a  $23 \pm 0.5$  °C. Se observó que, en el caso de las membranas NF90, el rechazo del ibuprofeno aumentó a pH 4 y 5, mientras que a pH 7 disminuyó. Sin embargo, con las membranas BW30 el pH tuvo muy poca influencia en los valores de eliminación. En el artículo # 4 el pH se varió entre 3, 6-7 y 12; la presión se fijó en 8 bar, a temperatura ambiente. En este artículo los resultados más altos de rechazo del ibuprofeno se obtuvieron a pH neutro (6-7), esto se debió ya que a pH neutro el ibuprofeno es hidrofóbico y fue rechazado por el mecanismo de exclusión.

Debido a que en el artículo #2 no se realizaron estudios tan similares a los puntualizados arriba, se describirán las condiciones de operación y los resultados obtenidos en el mismo. En este artículo se evaluó la influencia de tres diferentes sales (cloruro de sodio (NaCl), sulfato de disodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) y diversas concentraciones (10, 50 y 100 mM de fuerza iónica). Los resultados más altos se obtuvieron a una fuerza iónica de 50 mM.  $\text{CaCl}_2$  permitió la retención más alta (60%), seguido de NaCl con un 50%, luego el ibuprofeno en ausencia de sal con un 40% y el rechazo más bajo (38%) se alcanzó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Al reunir los resultados más elevados de rechazo de ibuprofeno alcanzados en los cuatro artículos, acompañados a las condiciones de operación, se obtiene lo siguiente: En el artículo #1, pH= 8, presión= 12 bar, se obtuvo un rechazo de 55%. En el artículo #2, a una fuerza iónica de 50 mM y en unión con sal de cloruro de calcio de logró un 60%. En el artículo #3, con la membrana de ósmosis inversa BW30; pH= 5; presión= 15 bar, el mayor porcentaje de rechazo de ibuprofeno fue de 99.9%. Finalmente, en el artículo #4, a pH neutro= 6-7, presión= 8 bar, se obtuvo un rechazo de 80.5%. Analizando estos resultados de manera gráfica, se encuentra la [ilustración 51](#).



**Ilustración 51.** *Coeficiente de rechazo de ibuprofeno en base a los diferentes métodos y condiciones empleadas.*

La eliminación de ibuprofeno mediante membrana de ósmosis inversa (BW30), de poliamida aromática, pH= 5; presión= 15 bar (empleado en el artículo #3) obtiene el valor máximo de rechazo con un 99.9%, seguido de un 80.5%. al emplear una membrana comercial de nanofiltración NF50.



## V CONCLUSIONES

1. Para los cuatro agentes contaminantes estudiados (mercurio, plomo, diclofenaco e ibuprofeno), se han identificado las causas que determinan su presencia en el medio ambiente y sus efectos en los seres vivos.
2. Se ha descrito de una manera global, pero sintética, las distintas tecnologías que se emplean habitualmente para la eliminación de estos agentes contaminantes del medio ambiente.
3. Se ha profundizado en el conocimiento de los fundamentos teóricos y aplicados del uso de los distintos tipos de tecnología de membrana como proceso de separación.
4. En la eliminación de mercurio mediante ultrafiltración mejorada con la adición de polímeros se emplearon membranas de polietersulfona nativas (peso molecular de corte de 10,000 Da.) y modificadas con nanotubos de carbono (peso molecular  $\sim$  50, 000 Da.). Tanto el flujo de agua como el flujo de permeado disminuyen con el incremento de la concentración del polímero en disolución (siendo la polivinilamina la que conduce a las menores reducciones de flujo), produciéndose un ensuciamiento de la membrana, que es mayor en el caso del polímero poliácido acrílico. En el caso de las membrana de polifenilsulfona modificada con nanotubos de carbono, en el que se utiliza polietilenimina como polímero en la disolución, los mayores flujos se obtienen cuando la membrana contiene el mayor porcentaje de nanotubos de carbono empleado, un 0.3% en peso. Por lo que se refiere a los rechazos, los mejores resultados se obtienen con la membrana de polietersulfona sin modificar y polivinilamina como polímero en la disolución (97.5% de rechazo), siendo mucho menor el rechazo obtenido en la membrana modificada con nanotubos de carbono y utilizando polietilenimina como polímero en la disolución (76%).
5. En el caso la eliminación de mercurio mediante nanofiltración utilizando la membrana de polisulfona modificada con sílice mesoporoso acidificado mediante la introducción en su superficie de grupos ácidos  $\text{SO}_3\text{H}$ , y  $-\text{OH}$  (unidos a naftaleno) (H-KIT-6), los mejores flujos de permeado y rechazos de mercurio se obtuvieron a una presión transmembrana de 0.4



MPa para porcentajes de 0.1% en peso de H-KIT-6, con valores de 30.2 kg/m<sup>2</sup>·h y 99.27%, respectivamente.

6. En los estudios de eliminación de plomo mediante ultrafiltración mejorada con la adición de polímeros se emplearon membranas cerámicas de óxido de zirconio con un peso molecular nominal de 10,000 Da. y membranas de polifenilsulfona modificadas con nanotubos de carbono utilizando ácido poliacrílico y polietilenimina, respectivamente como polímeros en la disolución.

En el primer caso, los mejores valores de flujo de permeado y de rechazo de plomo se obtuvieron a pH 6, con valores de 190 L/(m<sup>2</sup>·h) y 99.9%, respectivamente.

En el segundo caso, al igual que ocurría en el caso del mercurio, los mayores flujos y rechazos se obtienen cuando la membrana contiene el mayor porcentaje de nanotubos de carbono (un 0.3% en peso) alcanzando valores de 500 L/(m<sup>2</sup>·h) y 98%, respectivamente.

7. En el caso la eliminación de plomo mediante nanofiltración se emplearon las membranas comerciales NF270, membrana de poliamida a base de piperazina semiaromática sobre soporte de polisulfona, y AFC80 membrana de poliamida aromática, igualmente sobre soporte de polisulfona.

Cuando se utiliza la membrana NF270, se aprecia una mínima influencia del pH en el flujo de permeado, a los valores de pH estudiados (pH 1.5 a pH 5.0), con valores que oscilan entre 25 y 22 L/(m<sup>2</sup>·h), pero un aumento significativo del rechazo de plomo al disminuir el pH, siendo este máximo a pH 1.5 (74%).

Cuando se utiliza la membrana AFC80, la variación de pH entre valores de 3 y 6, tiene una mínima influencia en el rechazo de plomo, que disminuye de 99.7% a 99.2%, y una ligera influencia en el flujo de permeado, que aumenta de 95.7 L/(m<sup>2</sup>·h) a 98.5 L/(m<sup>2</sup>·h).

8. En los trabajos analizados para la eliminación de diclofenaco se utilizaron tanto la ósmosis inversa, empleando una membrana BW30 de poliamida aromática, como la nanofiltración, empleando las membranas FM NP010 de polietersulfona (peso molecular de corte 1000



Da), NF90 (peso molecular de corte entre 200 y 400 Da) de poliamida aromática, NF50 (peso molecular de corte 1000 Da) y NF10 (peso molecular de corte 3000 Da), ambas de polietersulfona sulfonada y TS80 de poliamida aromática (peso molecular de corte entre 100 y 200 Da).

9. Los valores más altos de rechazo de diclofenaco se obtuvieron mediante la membrana de nanofiltración TS80 (100%), la membrana de ósmosis inversa BW30 (99.9%), la membrana de nanofiltración NF50 (99.74%), a pH 3 y NF90 (97%). Las membranas con pesos moleculares de corte iguales o superiores a 1000 condujeron a rechazos de diclofenaco mucho menores, FM NP010 (61%), y NF10 (9.1%), no siendo apropiadas para la eliminación de este agente contaminante.
  
10. En el estudio de la eliminación de ibuprofeno se analizaron trabajos que utilizaban igualmente tanto la ósmosis inversa, empleando una membrana BW30 de poliamida aromática, como la nanofiltración, empleando las membranas FM NP010 de polietersulfona (peso molecular de corte 1000 Da), Desal 5 DK (peso molecular de corte entre 150–300 Da) y NF90 (peso molecular de corte entre 200 y 400 Da), ambas de poliamida aromática, y NF50 (peso molecular de corte 1000 Da) y NF10 (peso molecular de corte 3000 Da), ambas de polietersulfona sulfonada.
  
11. Los valores más altos de eliminación de ibuprofeno se obtuvieron mediante la membrana de ósmosis inversa BW30 (99.9%) y la de nanofiltración NF90 (98.5%), mientras que el resto de las membranas proporcionaron coeficientes de rechazo mucho menores, 80.5% la membrana NF50, 55% la membrana FM NP010, 40% la membrana Desal 5K (60% en presencia de cloruro de calcio) y 9.7% la membrana NF10. Al igual que en el caso de diclofenaco, las membranas con pesos moleculares de corte iguales o superiores a 1000 condujeron a los rechazos más bajos, siendo destacable. Es de destacar, no obstante, el bajo rechazo de la membrana Desal 5K a pesar de tener un peso molecular de corte entre 150–300 Da.



## VI REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fernández Cirelli, A. (2012). El agua: un recurso esencial. *Química Viva*. 11: 147-170.
- [2] Lenntech. (2017). Metales Pesados. Lenntech. Recuperado el 26 de marzo de 2022 de: <http://www.lenntech.es/metalespesados.htm>
- [3] Ramírez, A. (2008). Intoxicación ocupacional por mercurio. *Anales de la Facultad de Medicina*. 69: 46-51. Recuperado el 26 de marzo de 2022 de: [http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1025-55832008000100010&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1025-55832008000100010&lng=es&tlng=es).
- [4] Organización Mundial de la Salud. (31 de marzo de 2017). El mercurio y la salud. Recuperado el 26 de marzo de 2022 de: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health#>
- [5] Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. (junio 2005). Evaluación mundial sobre el mercurio. Recuperado 26 de marzo de 2022 de: <https://saludsindanio.org/sites/default/files/documents-files/1401/Evaluacion Mundial Mercurio.pdf>
- [6] Schober, S.; Sinks, T.; Jones, R.; Bolger, P.; McDowell, M.; Osterloh, J.; Garrett, S.; Canady, R.; Dillon, C.; Joseph, C.; Mahaffey, K. (2003). Methylmercury Exposure in US Children and Women of Childbearing Age, 1999-2000. Submitted for publication to the *Journal of the American Medical Association* in year 2002.
- [7] USA ATSDR. (1999). Toxicological profile for mercury. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, USA.
- [8] Posada, M.; Arroyave, M. (2006). Efectos del mercurio sobre algunas plantas acuáticas tropicales. *Revista EIA*, 6: 57-67. Recuperado el 26 de marzo de 2022 de: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1794-12372006000200006&lng=en&tlng=es](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1794-12372006000200006&lng=en&tlng=es).
- [9] Ortega García, J. (2003). Hospitales sostenibles (II). Mercurio: exposición pediátrica. Efectos adversos en la salud humana y medidas preventivas. *Revista Española de Pediatría*. 59:274-291.
- [10] Lyon, I. (1993). Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. 58.



- [11] Environmental Fact Sheet. (2019). Mercury: Sources, Transport, Deposition and Impacts. NHDES. Recuperado 27 de marzo de 2022 de: <https://www.des.nh.gov/sites/g/files/ehbemt341/files/documents/2020-01/ard-28.pdf>
- [12] Poma, P. (2008). Intoxicación por plomo en humanos. Anales de la Facultad de Medicina. 69: 120-126.
- [13] Lenntech. (s.f). Propiedades químicas del Plomo - Efectos del Plomo sobre la salud - efectos ambientales del Plomo. Recuperado 31 de marzo 2022 de: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/pb.htm#ixzz7VicncKP6>
- [14] Burger, M.; Pose, D. (2010). Plomo, Salud y Ambiente. Organización panamericana de la salud. Recuperado 28 de marzo de 2022 de: <https://www.paho.org/uru/dmdocuments/plomo%20salud%20y%20ambiente.pdf>
- [15] Hardisson, A.; Revert, C.; Gutiérrez, A.; Martín, R.; Rubio, C.; Lozano, G. (2004). El plomo como contaminante alimentario. Revista de Toxicología. 21: 72-80.
- [16] ARTSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (1993). Toxicological profile for lead. U.S. Department of Health and Human Services.
- [17] PNUMA (2010). Revisión final de la información científica sobre el plomo. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Subdivisión de Productos Químicos. Recuperado 28 de marzo de 2022 de: <https://www.unenvironment.org/es/node/24587>
- [18] García Álvarez, D. (2006). Efectos fisiológicos y compartimentación radicular en plantas de Zea Mays L. expuestas a la toxicidad por plomo. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona.
- [19] Mishra, A.; Choudhari, M. (1998). Amelioration of lead and mercury effects on germination and rice seedling growth by antioxidants. Biología Plantarum. 41: 469-473.
- [20] Ortega, M. (2014). Niveles de plomo y mercurio en muestras de carne de pescado importado y local. Pediatría. 47: 51-54.
- [21] Ministerio de Medio Ambiente. (2006). Efecto del Plomo en las aves: Estudios Experimentales. Recuperado 29 de marzo de 2022 de: [https://www.miteco.gob.es/es/biodiversidad/temas/conservacion-de-especies-amenazadas/cap1\\_6\\_tcm30-195352.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/biodiversidad/temas/conservacion-de-especies-amenazadas/cap1_6_tcm30-195352.pdf)



- [22] International Programme on Chemical Safety (IPCS). (1995). Inorganic lead. World Health Organization. EHC 165. Recuperado 30 de marzo de 2022 de: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/37241/9241571659-eng.pdf?sequence=1>
- [23] Castro-Pastrana, L.; Cerro-López, M.; Toledo-Wall, M.; Gómez-Oliván, L.; Saldívar-Santiago, M. (2021). Analysis of pharmaceuticals in wastewater of three hospitals in the city of Puebla, Mexico. *Ingeniería del agua*. 25: 59-73.
- [24] Correia, A.; Marcano, L. (2016). Presencia y remoción de analgésicos antiinflamatorios no esteroideos en una planta de tratamiento de agua residuales en Venezuela. *Ingeniería y Sociedad UC*. 11: 08-21.
- [25] Feng, L.; Van Hullebusch, E.; Rodrigo, M.; Esposito, G.; Oturan, M. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review, *Chemical Engineering Journal*. 228: 944-964.
- [26] Bareera, M.; Buscio, V.; Ustun Odabasi, S.; Buyukgungor, H. (2020). "A study on behavior, interaction and rejection of Paracetamol, Diclofenac and Ibuprofen (PhACs) from wastewater by nanofiltration membranes" *Environmental Technology & Innovation*. 18.
- [27] Cortacans Torre, J. 2013. Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos convencionales en su eliminación. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid.
- [28] Oliveira, T.; Al Aukidy, M.; Verlicchi, P. (2017). Presencia de Contaminantes Comunes y Productos Farmacéuticos en Efluentes Hospitalarios. En: Verlicchi, P. (eds) *Aguas residuales hospitalarias*. El Manual de Química Ambiental. 60.
- [29] De la Osada García, J. (2017). Contaminantes emergentes y cadena alimentaria. Productos farmacéuticos, de cuidado personal y drogas de abuso. Academia de farmacia Reino de Aragón.
- [30] Kümmerer, K. (2010). Status and Potential of "Green Pharmacy". In *Pharmaceuticals in the environment : Results of an EEA-Workshop (EEA Technical Report)*. European Environment Agency. 1: 22-23.



- [31] Castro-Pastrana, L.; López-Luna, M.; Baños-Medina, M.; Torres-García, B. (2015). Eco farmacovigilancia en México: perspectivas para su implementación. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*. 46: 16-40.
- [32] Schwaiger, J.; Ferling, H.; Mallow, U.; Wintermayr, H.; Negele, R. (2004). Efectos tóxicos del fármaco antiinflamatorio no esteroideo diclofenaco. Parte I: alteraciones histopatológicas y bioacumulación en trucha arcoíris. *Toxicología acuática*. 68: 141 – 150.
- [33] Lobo Alonso, M.; Frejo Moya, M.; Díaz Plaza, M.; García Lobo, J. (2012). Valoración ecotoxicológica de algunos de los principales grupos terapéuticos encontrados en depósitos SIGRE de oficinas de farmacia. *Revista De Salud Ambiental*. 12: 137-150.
- [34] Fonseca Couto, C.; Celina Lange, L.; Santos Amaral, M. (2018). A critical review on membrane separation processes applied to remove pharmaceutically active compounds from water and wastewater. *Journal of Water Process Engineering*. 26: 156-175.
- [35] Fernández Vázquez, A. (2021). Ibuprofeno en el medio acuático: daños para el ecosistema, daños para la salud humana. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Recuperado 01 de abril de 2022 de: [http://portal.uned.es/portal/page?\\_pageid=93,71446334&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL](http://portal.uned.es/portal/page?_pageid=93,71446334&_dad=portal&_schema=PORTAL)
- [36] Flippin, J.; Huggett, D.; Foran, C. (2007). Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes*. *Aquatic Toxicology*. 81: 73-78.
- [37] Kočanová, V.; Cuhorka, J.; Dušek, L.; Mikulášek, P. (2017). Application of nanofiltration for removal of zinc from industrial wastewater. *Desalination and Water Treatment*. 75. 342-347.
- [38] Sarria-Villa, R.; Gallo-Corredor, J.; Benítez-Benítez, R. (2020). Technologies to remove heavy metals present in waters. Chrome and Mercury case. *Journal de Ciencia e Ingeniería*. 12: 94-109.
- [39] Abdullah, N. et al. (2019). Recent trends in removal of heavy metals from water/wastewater by membrane technologies. *Revista de química industrial e ingeniería*. 76: 17-38.
- [40] Polo, J.; Torrecillas, A. (2005). *Tratamientos físicos y químicos de aguas residuales*. Valencia: Editorial Universitat Politècnica de Valencia.



[41] Caviedes Rubio, D.; Muñoz Calderón, R.; Perdomo Gualtero, A.; Rodríguez Acosta, D.; Sandoval Rojas, I. (2015). Treatments for Removal of Heavy Metals Commonly Found in Industrial Wastewater. *Revista Ingeniería y Región*. 13 :73-90.

[42] Patiño, Y.; Díaz, E.; Ordóñez, S. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 5: 1-20.

[43] Metcalf & Eddy. (2014). *Wastewater engineering: treatment and resource recovery*, 5th edn. McGraw-Hill Education, New York.

[44] Cevallos-Mendoza, J.; Amorim, C.; Rodríguez-Díaz, J.; Montenegro, M. (2022). "Removal of Contaminants from Water by Membrane Filtration: A Review" *Membranes*. 12: 570.

[45] Strathmann, H.; (2000). *Membranes and Membrane Separation Processes*, 4. Concentration Polarization and Membrane Fouling. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry || Membrane Separation Processes*. 22: 513-525.

[46] Palacio, L.; Prádanos, P.; Hernández, A. (2014). Procesos de separación: membranas en el día a día. *Revista de Ciencias*. 4: 5-10.

[47] Mulder, M. (2003). *Basic Principles of Membrane Technology* (2nd ed.). Kluwer Academic Publishers.

[48] Guizard, C. (1999). Clasificación de las membranas y de los procesos que las utilizan. Cuaderno FIRP S452B. Universidad de los Andes. Recuperado el 20 de abril del 2022 de: <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/07/S452B.pdf>

[49] Rezakazemi, M.; Khajeh, A.; Mesbah, M. (2018). Filtración por Membrana de Aguas Residuales de la Producción de Gas y Petróleo. *Environmental Chemistry Letters*. 16: 367–388

[50] Llanos López, J. (2010). Recuperación selectiva de metales pesados mediante ultrafiltración apoyada con polímeros. Recuperado el 20 de abril del 2022 de: <https://ruidera.uclm.es/xmlui/handle/10578/2798#:~:text=Dentro%20de%20las%20tecnolo g%C3%ADas%20de,con%20pol%C3%ADmeros%20solubles%20en%20agua>

[51] Lara Borrero, J. (2002). Eliminación de nutrientes mediante procesos de membrana. Recuperado el 20 de abril del 2022 de: [https://oa.upm.es/358/1/JAIME ANDRES LARA BORRERO.pdf](https://oa.upm.es/358/1/JAIME_ANDRES_LARA_BORRERO.pdf)



[52] López Gómez, F. et. al. (2014). Utilización de nanotubos de carbono para la eliminación de metales tóxicos en aguas. Recuperado el 22 de abril del 2022 de: <http://www.conama11.vsf.es/conama10/download/files/conama2014/CT%202014/1896711012.pdf>

[53] Tetra Laval Group. (s.f.). Tecnología de filtración. Recuperado el 23 de abril del 2022 de: <https://www.tetrapak.com/es-es/solutions/processing/main-technology-area/membrane-filtration/technology>

[54] Carbotecnia. (2022). ¿Qué es la nanofiltración? Recuperado el 23 de abril del 2022 de: <https://www.carbotecnia.info/aprendizaje/filtracion-de-agua-liquidos/que-es-nanofiltracion/>

[55] Ding, Q., Hu, X. (2019). Mesoporous Materials as Catalyst support for Wastewater Treatment. Recuperado el 1 de agosto del 2022 de: [https://www.researchgate.net/publication/338504632\\_Mesoporous\\_Materials\\_as\\_Catalyst\\_support\\_for\\_Wastewater\\_Treatment](https://www.researchgate.net/publication/338504632_Mesoporous_Materials_as_Catalyst_support_for_Wastewater_Treatment)

[56] Abdullah, N.; Yusof, N.; Lau, W.; Jaafar, J.; Ismail, A. (2019). Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 76: 17-38.