



REMEDIACIÓN DE EFLUENTES Y REVALORIZACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EMERGENTES CON VALOR AGREGADO MEDIANTE TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

Lopez, Manuel

Facultad de Ingeniería Química UNL / INCAPE (UNL - CONICET)

Directora: Gutierrez, Laura Beatriz
Codirectora: Bosko, María Laura

Área: Ingeniería

Palabras clave: Electrodialisis, 4-Nitrofenol, Separación.

INTRODUCCIÓN

La Electrodialisis (ED) es una técnica de separación y/o purificación orientada a especies iónicas en corrientes líquidas, lograda mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Se presenta como una tecnología ambiental de avanzada ya que involucra tratamientos sencillos e inoocuos, aplicables a diversos procesos industriales [Bernardes, A.M., 2014; Biaowen, W., 2020].

Esta técnica se lleva a cabo en celdas electroquímicas, constituidas por diversos compartimentos, separados entre sí mediante membranas de intercambio iónico, de carácter aniónico o catiónico. La condición fundamental necesaria para aplicar ED es que el compuesto de interés se encuentre en forma iónica en las condiciones de trabajo.

En esta oportunidad, se estudió la separación de 4-Nitrofenol (4NF), compuesto utilizado mayoritariamente en la industria como precursor de fármacos, fungicidas y pesticidas, así como también en la industria de colorantes.

OBJETIVOS

El objetivo principal es la separación mediante electrodialisis de 4NF presente en fase acuosa, evaluando los rendimientos mediante el análisis de la eficiencia eléctrica y el consumo eléctrico total. Para ello, en una primera etapa, se varió la corriente eléctrica aplicada a la celda partiendo de concentraciones teóricas iniciales del contaminante de 50 ppm.

Título del proyecto: "DESARROLLO DE MATERIALES ADSORBENTES Y CATALÍTICOS EFICIENTES PARA MITIGAR LA POLUCION DE CONTAMINANTES".

Instrumento: PICT 2018-2850.

Año convocatoria: 2018

Organismo financiador: ANPCyT

Directora: Gutierrez, Laura Beatriz



METODOLOGÍA

Las membranas de intercambio utilizadas para el pasaje de las distintas especies iónicas se dividen en membranas catiónicas (MCs) y membranas aniónicas (MAs). Las MCs permiten el pasaje selectivo de especies iónicas con carga formal positiva, mientras que las MAs son atravesadas sólo por especies con carga formal negativa.

El 4NF en condiciones básicas ($\text{pH} > 7,5$) posee carga formal negativa (-1). En la siguiente figura, se muestra la disposición de compartimientos y membranas adoptada para la celda de electrodiálisis:

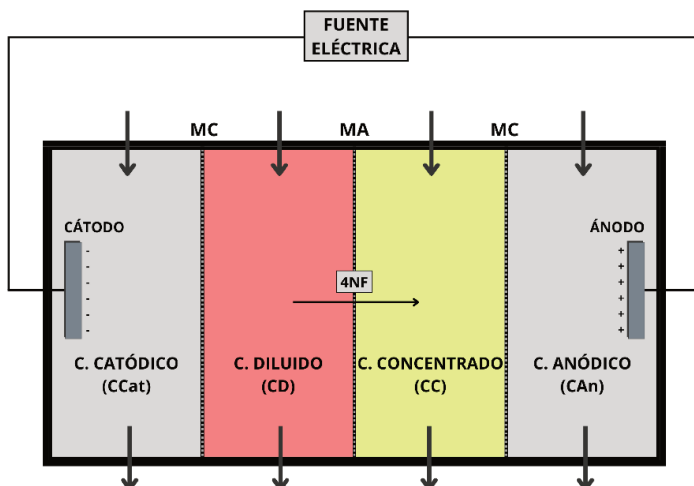


Figura 1. Esquema representativo de la celda electroquímica empleada en los ensayos experimentales.

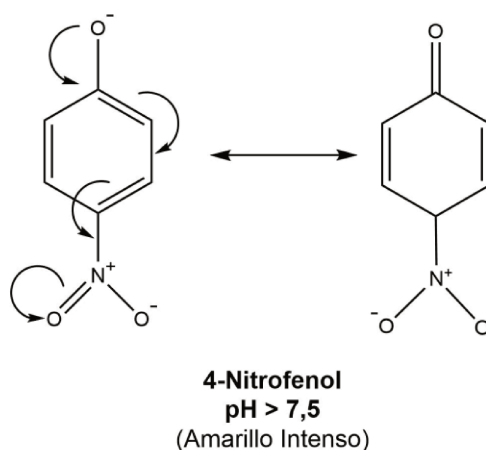


Figura 2. Representación molecular del 4NF en su forma iónica.

El 4NF se encuentra inicialmente en el compartimiento diluido (CD). Al aplicarse corriente eléctrica a la celda y a medida que transcurre el ensayo se produce el pasaje del compuesto mencionado a través de la MA hacia el compartimiento concentrado (CC). Además, se seleccionó NaOH como electrolito soporte para el CD y CC, a fin de lograr valores de conductividades eléctricas convenientes y trabajar en condiciones básicas, de manera que el 4NF se encuentre en su forma iónica.

La función de los compartimientos anódico (CAn) y catódico (CCat) es evitar el contacto del 4NF con el cátodo y ánodo [José, C., 2021]. Si no se realizara una división entre el CCat y el CD, y entre el CC y el CAn, podrían darse reacciones indeseadas del 4NF o se podría degradar. Esta división se logra mediante MCs, que impiden el pasaje del 4NF. Es importante que las soluciones correspondientes a estos compartimientos no representen la resistencia eléctrica dominante en el proceso. En cada ensayo, se partió de soluciones iguales para el CAn y CCat. Se empleó sulfato de sodio como electrolito soporte.

Fueron realizados ensayos experimentales de 6 horas de duración a corriente eléctrica constante (método galvanostático), a lo largo de los cuales se extrajeron muestras sucesivas del CC y del CD. También se efectuaron sucesivas mediciones de pH y conductividad de todos los compartimientos. Con el objetivo de determinar la eficiencia y consumo eléctrico total, se registró en forma continua el potencial aplicado a la celda. El área de permeación de las membranas de intercambio utilizadas fue de $9,62 \text{ cm}^2$. El volumen de cada compartimiento fue de 250 ml y cada uno contó con recirculación continua.

Para determinar la concentración de 4NF en las muestras, se empleó espectroscopía ultravioleta – visible (UV-Vis). Se realizaron barridos de longitudes de onda para determinar la longitud correspondiente al pico de absorción máxima.

Una vez determinada y seleccionada, se confeccionó una curva de calibrado relacionando absorbancia con concentración para soluciones patrones de 0,5 a 20 ppm con pH = 10.

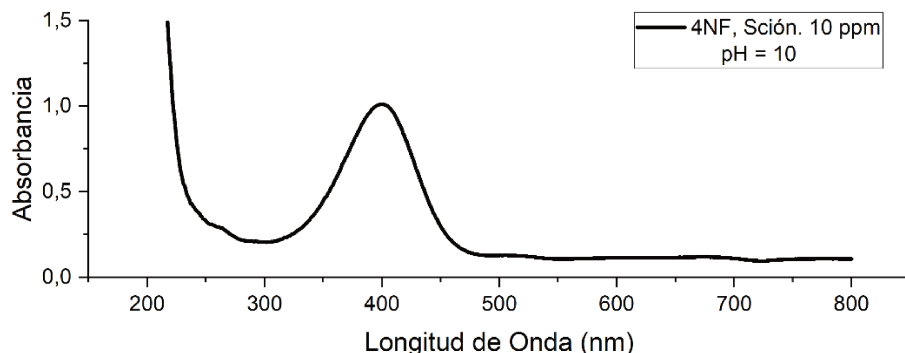


Figura 3. Barrido de longitudes de onda para una solución de 10 ppm de 4NF en solución buffer (pH = 10). Se observa un máximo en el espectro de absorción para 400 nm.

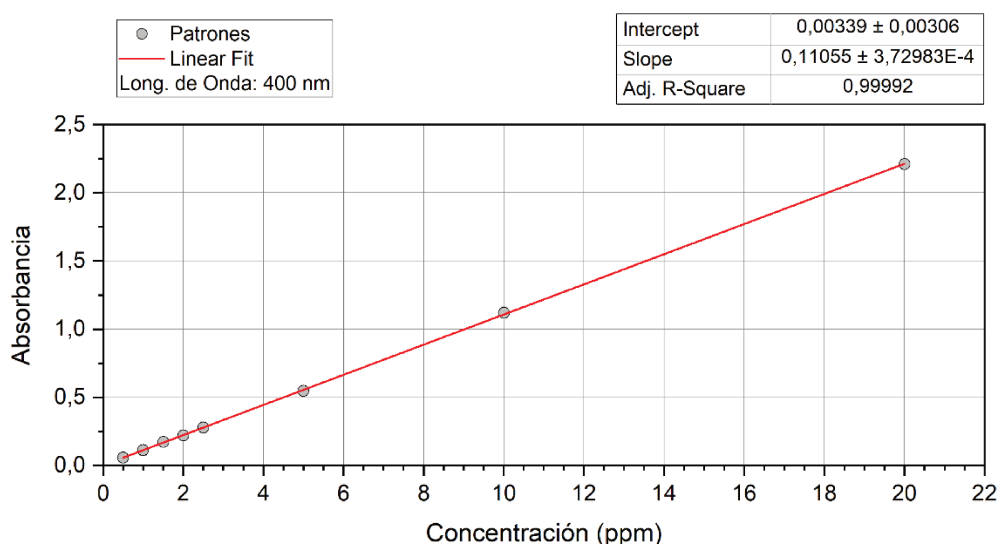


Figura 4. Curva de calibrado para el 4NF en solución básica.

RESULTADOS

Se presentan los resultados correspondientes a tres ensayos experimentales, partiendo de las concentraciones mencionadas en la Tabla 1. Se varió la corriente aplicada a la celda y se obtuvieron las concentraciones esquematizadas en la Fig. 4.

Tabla 1. Condiciones seleccionadas para los ensayos experimentales realizados.

Corriente Eléctrica Aplicada (mA)	4NF (ppm)	NaOH (ppm)		Na ₂ SO ₄ (ppm)
	CD	CD	CC	CAn, CCat
5	50	50	50	100
6	50	50	50	100
7	50	50	50	100

Se representan en la Fig. 5, las evoluciones de las concentraciones en el compartimiento concentrado (CC) a lo largo de los ensayos experimentales realizados. Las evoluciones de las concentraciones de 4NF en el CC son similares cualitativamente. Se obtuvieron mayores valores de concentración final en el CC para los ensayos realizados a 6 mA y 7 mA.

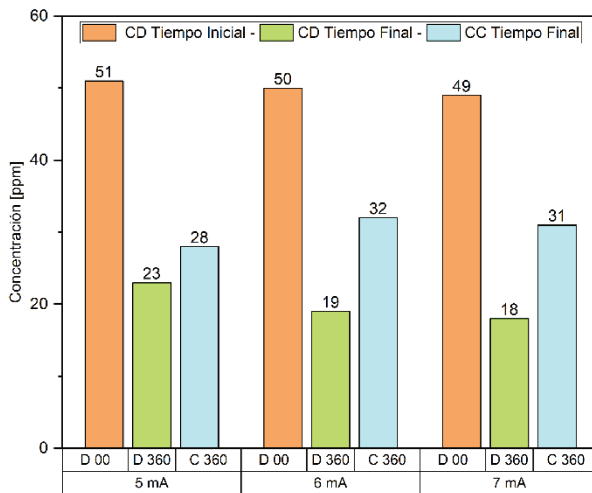


Figura 5. Concentraciones iniciales y finales de 4NF en los compartimentos de interés.

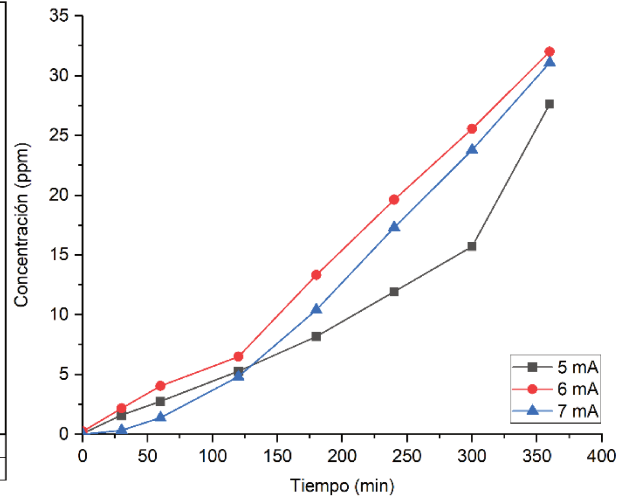


Figura 6. Concentraciones de 4NF en el CC en función del tiempo.

Con el aumento de la corriente aplicada, se nota un aumento del consumo eléctrico total, mientras que, en términos de la eficiencia eléctrica, el valor máximo se logró al trabajar con una corriente constante de 6 mA (Tabla 2). La eficiencia eléctrica (Ecuación 1) se define como la relación entre la energía empleada para el transporte del ion de interés (4NF) y el consumo total de energía.

$$CE = \frac{F \sum n_{4NF} z_{4NF}}{N \int_0^t I(t) dt} \quad (1)$$

Donde F es la constante de Faraday, n los moles de 4NF, z la carga del ion, N los pares de celdas e I la corriente (A).

Tabla 2. Consumos y eficiencias eléctricas obtenidas en los ensayos experimentales.

Corriente de trabajo (mA)	Consumo eléctrico (kW.h/kg)	Eficiencia eléctrica (%)
5	209,1	3,66
6	244,3	4,29
7	331,8	3,57

CONCLUSIONES

Con base en los valores obtenidos, se puede afirmar que no existe degradación o acumulación en la membrana del analito estudiado. Como es de esperarse, a mayores valores de corriente, se logra una mayor separación, a expensas de un mayor consumo eléctrico. Se propone aumentar la concentración del electrolito soporte en el CC y CD, buscando las condiciones óptimas, ya que el ion oxidrilo compite con el 4NF por el pasaje a través de la membrana.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Bernardes, A.M., Rodrigues, M.a.S., Ferreira, J.Z., 2014. Electrodialysis and Water Reuse, Springer, Berlin, Heidelberg.

José, C., Briand, L.E., Michlig, N., Repetti, M.R., Benedetich, C., Cornaglia, L.M., Bosko, M.L., 2021. Isolation of ibuprofen enantiomers and racemic esters through electrodialysis. Journal of Membrane Science, 618 118-714.

Biaowen, W., Jiancong, P., Jun, F., Caidi, C., Shijun, L., Yigang, Y., Xiuhua, L. 2020. Highly conductive and permselective anion exchange membranes for electrodialysis desalination with series-connected dications appending flexible hydrophobic tails, Desalination, 474 114-184.