

Ensayo expositivo

Vidrios y membranas poliméricas para el tratamiento de agua contaminada

Glasses and polymeric membranes for contaminated water treatment

Erick Camacho-Díaz¹, Carlos A. Poblano-Salas¹, John Henao³, Jorge Corona-Castuera^{1*},
Luis Edmundo Lugo-Uribe², Manuel Gutiérrez-Nava²

¹CIATEQ A. C. Unidad Querétaro

²CIATEQ A. C. Unidad Estado de México

³SECIHTI - CIATEQ A. C. Unidad Querétaro

CIATEQ A. C.: Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, A.C

SECIHTI: Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación

Autor de correspondencia:

*jcorona@ciateq.mx

Recibido:16-12-2023 Aceptado: 11-12-2025 (Artículo Arbitrado)

Resumen

La contaminación del agua representa un problema ambiental complejo que recrudece la escasez de este recurso. Cada año en México se vierten a los cuerpos de agua millones de metros cúbicos de aguas residuales de forma inadecuada o sin tratamiento; únicamente se trata el 53 % y 32 % de las aguas de tipo urbano/rural y de uso industrial, respectivamente. Los contaminantes como colorantes textiles azoicos (CAZ) y metales pesados, se cuentan entre los de mayor peligrosidad. Los CAZ son utilizados en diferentes industrias y son altamente tóxicos y mutagénicos, mientras que los metales pesados se relacionan con daños al sistema nervioso o cáncer. Algunos vidrios tienen capacidad para descomponer los enlaces presentes en los CAZ y eliminar metales pesados en el agua, lo cual los vuelve candidatos para atender problemas de contaminación del agua. Por otro lado, la funcionalización de membranas poliméricas selectivas se vislumbra como un método factible para extraer iones pesados del agua, mientras que mediante la impresión molecular es posible generar membranas poliméricas para absorción específica de moléculas orgánicas contaminantes, que pueden ser una opción interesante para la eliminación de residuos generados de procesos redox empleados para la descomposición de los CAZ.

Palabras clave: Contaminación del agua, colorantes, métodos de limpieza, membranas poliméricas, vidrios metálicos.

Abstract

Water pollution represents a complex environmental problem that exacerbates the scarcity of this resource. Every year millions of cubic meters of untreated or poorly treated residual water are poured into natural water bodies; only 53% and 32% of urban/rural and industrial residual waters, respectively, are properly treated. Azo-based textile colorants (CAZ) and heavy metal ions are among the most dangerous water pollutants. CAZ are employed in different industries and are highly toxic and mutagenic, whereas heavy metal ions are known to cause cancer and damage to the nervous system. Some glasses can efficiently decompose CAZ and remove heavy metal ions from water, this ability makes them good candidates for tackling water contamination issues. On the other hand, functionalization of polymer-based membranes is envisaged as an alternative method for removing heavy metal ions from water, while the fabrication of polymeric membranes by molecular printing can be employed to remove organic residues in water by absorption. Polymeric membranes can therefore be employed for eliminating residues resultant from the decomposition of CAZ, which in turn is promoted by the use of redox processes.

Keywords: Water contamination, dyes, cleaning methods, polymer membranes, metallic glasses.

Introducción

La contaminación de agua por metales pesados y colorantes es una problemática importante que se da en los mantos acuíferos a nivel mundial. En México se ha reportado y documentado ampliamente en diferentes regiones (Mora, et al., 2021). Las descargas de aguas se clasifican en municipales (abastecimiento urbano y rural) y no municipales (industrial princi-

palmente). Según cifras oficiales, solo se trata el 53 % de las aguas municipales y el 32 % de las no municipales. Algunas de las sustancias más complicadas de eliminar en el agua contaminada no municipal son los colorantes y los metales pesados. Ambos contaminantes provienen de numerosas industrias incluidas la textil, minera, metalúrgica, del papel, de la

construcción, de los empaques, alimenticia, etc. La producción mundial de colorantes industriales excede los 10 millones de toneladas con un crecimiento anual entre 3 y 4 % (Liefei Pei, Xiangyun Zhang and Zizhou Yuan., 2022). Para la producción de un kilogramo de colorante se emplean 744 litros de agua, los cuales contienen residuos de colorante y se desechan al medio ambiente (Chen, Z. L., Dong, Y. C., Wang, P., Cui, G., Li, B., 2016). Como ejemplo, en la industria textil, para dar color a 1 kg de algodón se necesitan de 30 a 60 g de colorante y entre 70 y 150 litros de agua; del 10 al 20 % de la tinta se desecha indirectamente al medio ambiente ya que no pueden ser completamente utilizada (Wang, Y. Z., Chen, M. X., Hu, C., Wang, J., 2000). Las tintas están formadas por compuestos orgánicos sustituidos por anillos de polifenileno y sales de metales pesados como plomo, arsénico, cromo, mercurio, entre otros. Estas especies químicas al ser liberadas al medio ambiente producen efectos nocivos debido a su naturaleza tóxica, dificultad de tratamiento y alta cromaticidad.

En México, la mala calidad del agua limita su aprovechamiento, el 22.7 % del agua se encuentra contaminada o fuertemente contaminada, el 33.2 % del agua tiene calidad aceptable, mientras que el 44.1 % se considera de buena o excelente calidad. Existen regiones en el país que presentan el problema de contaminación por colorantes. En particular, las que cuentan con actividad industrial textil intensa como Hidalgo, Querétaro y Aguascalientes. Dado que México es uno de los principales productores de mezclilla en el mundo, la contaminación de cuerpos de agua resultante de esta actividad económica y sus consecuencias deben ser atendidas con el fin de minimizar el impacto al medio ambiente (Valadez, B., 2012). Actualmente, los centros públicos de investigación de la SECIHTI se encuentran trabajando de forma coordinada en el desarrollo de soluciones para atender problemáticas relacionadas con el aprovechamiento y tratamiento del agua en nuestro país.

Existen materiales avanzados (metálicos, cerámicos y poliméricos) que son prometedores para el tratamiento de agua contaminada con colorantes y metales pesados. Los vidrios metálicos, VM, han demostrado capacidad para degradar colorantes específicos en medio acuoso mediante reacciones redox avanzadas (Wang, J.-Q., et al., 2012), ya que presentan una alta capacidad de intercambio iónico y un

potencial elevado de complejación química. Se sabe que los VM sufren fenómenos de intercambio iónico que llevan a la liberación de iones metálicos hacia el agua (Liefei Pei, Xiangyun Zhang and Zizhou Yuan., 2022). Esto es considerado una problemática para el saneamiento de agua, por lo que se vuelve atractivo el uso combinado de materiales para la remoción de este tipo de iones, como, por ejemplo, las membranas poliméricas selectivas. Los compuestos de tipo éter corona, EC, han mostrado capacidad de complejar y extraer iones metálicos de soluciones orgánicas (Koshima, H. and H. Onishi., 1985). Estudios recientes describen la funcionalización de polímeros con EC para la absorción de iones de metales pesados (Pandele, A.M., et al., 2022). En tratamiento de agua se han estudiado EC soportados en sílice o almidón para eliminar Cd, Zn, Ni y Cu (Pandele, A.M., et al., 2022). Por otro lado, se ha reportado el uso de impresión molecular para generar membranas poliméricas que absorban contaminantes orgánicos específicos en aplicaciones de tratamiento de agua (Gornik, T., et al., 2021). En este trabajo se describen generalidades y reportes de la literatura de diversos materiales empleados para la remoción de diferentes colorantes y metales pesados en agua.

Definición: Vidrios

Un vidrio es un material sólido, no cristalino, que se produce a partir del enfriamiento rápido de un líquido (Mauro, J. C., Zanotto, E. D., & Lousteau, J., 2014). Los vidrios pueden ser producidos a partir de una variedad de materiales, incluyendo aleaciones metálicas conocidos como vidrios metálicos o a partir de óxidos metálicos y no metálicos conocidos como vidrios cerámicos (Wright, A. C., 1996). La falta de ordenamiento en la estructura atómica de los vidrios (Figura 1) da lugar a propiedades mecánicas, químicas, magnéticas, y ópticas únicas que los diferencian de los materiales cristalinos (Greaves, G. N., & Sen, S., 2015). Algunas de estas propiedades incluyen la capacidad de reflejar o transmitir la luz, la capacidad de ser pulidos y modelados en diversas formas, propiedades magnéticamente blandas, o la resistencia a la corrosión y a la abrasión (Mauro, J. C., Zanotto, E. D., & Lousteau, J., 2014). Estas propiedades únicas hacen que los vidrios sean ampliamente utilizados en aplicaciones como la fabricación de ventanas, lentes, espejos, envases, fibra óptica, superficies anti-des-

gaste, capsulas de apantallamiento electromagnético, entre otros (Wright, A. C., 1996).

Conceptos sobre la formación de vidrio

Se considera que un vidrio es un líquido que ha perdido su capacidad de fluir, donde los átomos quedan atrapados en una disposición desordenada y aleatoria debido a la extracción rápida de calor (Zanotto, E. D., 2000).

Los cambios que ocurren en un líquido a medida que se enfría se pueden entender al observar el cambio en su volumen específico en función de la temperatura (Figura 2). A medida que se reduce la temperatura, el volumen comienza a disminuir linealmente. En el punto de congelación (solidificación T_m), existen dos posibilidades: (i) cristalización y (ii) sobre enfriamiento, en cuyo caso el material permanece en estado líquido por debajo de T_m . El proceso de cristalización se manifiesta por un cambio abrupto en el volumen en T_m , mientras que la formación de vidrio se caracteriza por un cambio gradual en la pendiente (G. P. Kothiyal, A. Ananthanarayanan, G. K. Dey, 2011). La región en la que ocurre el cambio de

pendiente se denomina transición vítrea. La temperatura de transición vítrea T_g depende de la velocidad de enfriamiento del líquido sobre enfriado. Cuanto más lenta sea la velocidad de enfriamiento, mayor será la región en la que el líquido puede ser sobre enfriado y, por lo tanto, menor será la temperatura de transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea representa el punto a partir del cual se pasa del estado sólido al estado líquido viscoso o viceversa en un vidrio. La formación de vidrio es un proceso cinético. Es por esto que, para su fabricación, el control del proceso de enfriamiento es importante para evitar la cristalización, como se ejemplifica en el diagrama de transformación tiempo-temperatura (TTT) mostrado en la Figura 3.

La viscosidad en un material fundido juega un papel importante en qué tan rápido puede formarse o no el vidrio, por lo que diferentes combinaciones de elementos en un material fundido tendrán un diagrama TTT diferente. En otras palabras, la tasa de enfriamiento requerida para cierta combinación de óxidos

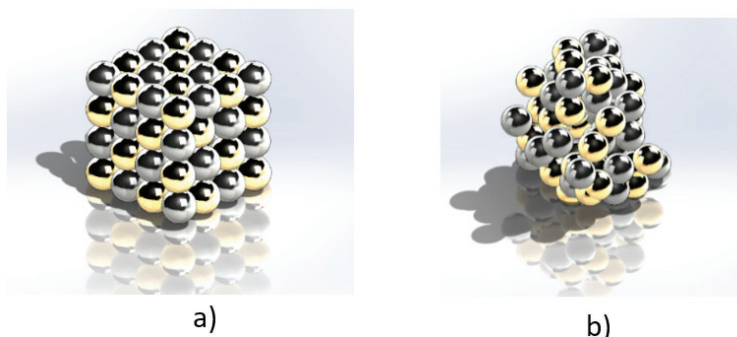


Figura 1. Esquema general del ordenamiento atómico, a) en un material cristalino, b) desorden atómico en un vidrio.

Fuente: Elaboración propia.

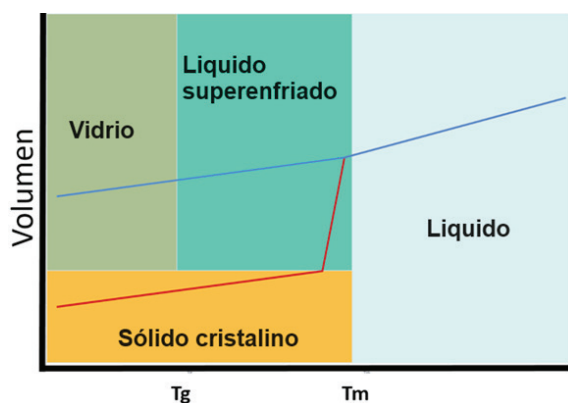


Figura 2. Esquema de la variación del volumen específico de un material fundido en función de la temperatura cuando se realiza a baja (línea roja) o a alta tasa de enfriamiento.

Fuente: Elaboración propia.

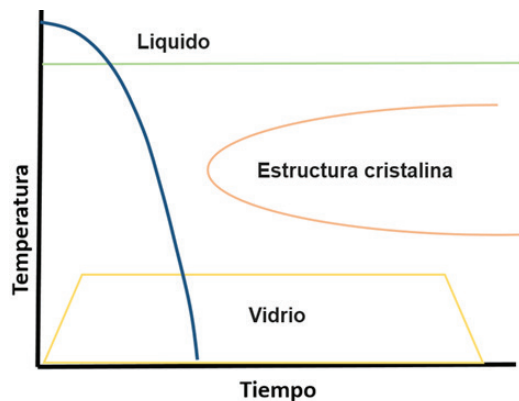


Figura 3. Diagrama TTT en donde se representa de forma esquemática la región de temperatura vs tiempo para producir vidrio. Fuera de esta región se obtendrá un sólido cristalino.

Fuente: Elaboración propia.

metálicos será diferente en comparación a la requerida para cierta combinación de elementos metálicos. Por ejemplo, para los vidrios cerámicos base silicato o base borato éstas se encuentran en el rango entre 1×10^{-3} hasta 1×10^0 Kelvin por segundo (K/s), mientras que otros tipos de vidrios como los metálicos las tasas de enfriamiento están en el rango entre 1×10^3 hasta 1×10^6 K/s.

Técnicas para la fabricación de vidrios

Se han desarrollado diferentes técnicas que pueden lograr distintas tasas de enfriamiento. Una de las técnicas más antiguas conocidas es la de “fundido y enfriado rápido” técnicamente conocido como temple en gas o en líquido, que consiste en fundir una combinación de óxidos metálicos o no metálicos o metales y posteriormente enfriar en un medio gaseoso o líquido para formar el sólido no cristalino. Por ejemplo, las botellas de consumo de bebidas son vidrios cerámicos que convencionalmente se producen a través del soplado de gotas de vidrio en un molde. Los vidrios cerámicos no requieren tasas de enfriamiento extremadamente altas, por tanto, el medio gaseoso del soplado en conjunto con el medio sólido del molde es suficiente para la extracción del calor y formación de vidrio. Sin embargo, para otras composiciones de vidrios cerámicos o metálicos se requieren otro tipo de medios de enfriamiento tales como agua, nitrógeno líquido o incluso una combinación con superficies sólidas de alta extracción de calor. Es por esto que, han surgido procesos alternativos tales como: i) melt spinning (temple giratorio), ii) evaporación (condensación de vapor) y iii) el atomizado, Figura 4.

Uso de vidrios en el tratamiento de aguas contaminadas

En años recientes se ha incrementado el interés por estudiar los vidrios como materiales para la limpieza de agua contaminada. Este interés se fundamenta en la disponibilidad de sitios reactivos para la formación de enlaces atómicos y moleculares que son propios de la estructura atómica desordenada en los vidrios. En la literatura se distinguen 2 tipos de vidrios que han sido estudiados para el tratamiento de aguas residuales, estos son los vidrios cerámicos (base óxidos) y los vidrios metálicos.

Los vidrios a base de óxidos, como el vidrio de sílice (SiO_2), se han estudiado en aplicaciones relacionadas con el agua, como filtración, adsorción, remoción de contaminantes y desinfección. Los vidrios a base de óxidos se utilizan comúnmente en la fabricación de medios filtrantes y materiales adsorbentes. Estos vidrios se caracterizan por su alta superficie específica, lo que les permite adsorber eficientemente contaminantes orgánicos e inorgánicos. Además, estos vidrios pueden ser modificados químicamente para mejorar su capacidad de adsorción selectiva de contaminantes específicos. Algunos estudios han demostrado que pueden ser efectivos en la remoción de sustancias orgánicas, metales pesados, nutrientes y compuestos químicos indeseables del agua (Liu, Y., Li, Q., Liu, C., Chen, J., & Qu, J., 2011). Los vidrios a base de óxidos también han demostrado ser prometedores en la desalinización del agua (Darmawan, A., et al., 2017). Abdelghany, et al., (2022) reportaron la modificación del biovidrio 46S5.2, normalmente empleado en aplicaciones biomédicas, mediante la

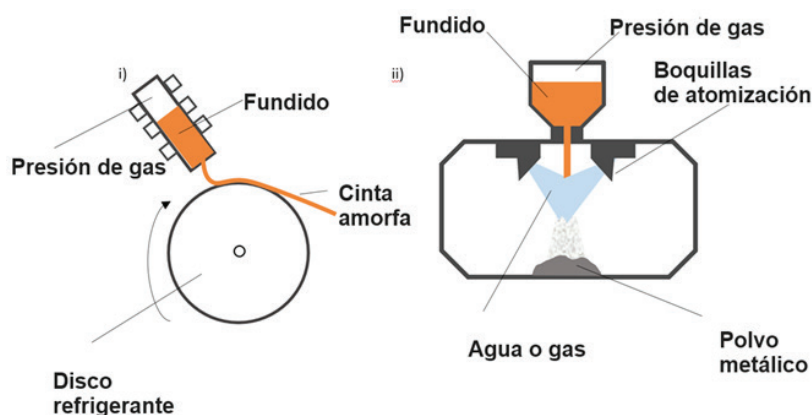


Figura 4. Esquema de algunos de los procesos de fabricación de vidrios
Fuente: Elaboración propia.

adición de nanopartículas de plata para la eliminación de azul de metileno en agua, así como para la eliminación de patógenos. Se reportó un desempeño razonable del vidrio para la eliminación del colorante para bajas concentraciones, no así cuando el contenido del material orgánico se incrementa (A.M., Abdelghany, A.H., Oraby, M., Abdelbaky., 2022).

Por otra parte, una aproximación para la remoción de iones de metales pesados en agua fue la producción de un vidrio cerámico a partir de residuos industriales y urbanos propuesta por García et al., (2019). En el vidrio se estudió la presencia de una bio-película y su efecto sobre la capacidad de este para la remoción de los iones metálicos de la solución. El uso de este material probó ser efectivo en la remoción de cadmio y plomo de agua contaminada con ambos iones. Sodeinde, et al., (2021) reportaron la fabricación de un vidrio base SiO_2 a partir de material de desecho también para la remoción de tinta cristal violeta, plomo y cadmio. Los autores describen el proceso de fabricación y caracterización del cerámico, así como la mejora en la eficiencia de remoción con incrementos en la temperatura, concentración de cerámico y tiempo de contacto. El mecanismo de limpieza (Figura 5) es atribuido a un modelo de adsorción en multicapas para los iones pesados y la tinta. Se reportó una reducción del 89.7 % en la demanda química de oxígeno en el agua de desecho.

Este mecanismo fue también reportado por Miran-da et al., (2018) quienes realizaron el desarrollo de un material basado en sílica no cristalina obtenida a partir

de desechos de una planta geotérmica de generación de electricidad. Los autores lograron tratar exitosamente un efluente de un proceso de galvanizado que contenía iones monovalentes y bivalentes de metales pesados como plata, cadmio, zinc, cobre, níquel y plomo. Las eficiencias de remoción más elevadas se registraron para la plata (61.19 %), cadmio (96.28 %) y zinc (98 %); aunque las eficiencias de remoción de iones pesados se reportaron entre un 40-80 %.

A principios de los 90's los vidrios metálicos comenzaron a usarse en aplicaciones para catálisis (Baiker, A., 1990). En estudios recientes, se ha reportado el uso de vidrios metálicos para tratar agua contaminada, observándose una mayor reactividad que la encontrada en materiales cristalinos (Si, J., Gu, J., Luan, H., Yao, K., 2020). Debido a que los vidrios metálicos no presentan límites de grano, poseen una superficie regular u homogénea que permite una dispersión uniforme de reactantes, lo que provoca tener un ambiente químico homogéneo con una alta reactividad promovida por una alta concentración de átomos de coordinación no saturados en la superficie (Koirala, I., 2018). Los vidrios metálicos para este tipo de aplicaciones se dividen en 3 grupos: 1) base hierro, que son los más usados en tratamiento de aguas debido a la naturaleza no tóxica del metal base, a su bajo costo y a que son agentes reductores eficaces para la oxidación de sustancias contaminantes; 2) base aluminio y magnesio, los cuales son mucho más reactivos que los base hierro (Zhao, Y., et al., 2019); 3) base cobre y base níquel, los cuales presentan velocidades de lixiviación reducidas comparadas con los primeros dos grupos; es decir, después de reaccionar con el contaminante la cantidad de iones metálicos liberados en el agua es menor, lo cual los hace atractivos para disminuir efectos colaterales en los procesos de limpieza (Yang, X., et al., 2021). Los vidrios metálicos del grupo 2 y 3 son usados en menor proporción para estas aplicaciones debido al elevado costo comparado con el del hierro.

El proceso de limpieza de colorantes con el uso de vidrios metálicos se divide en etapas de decoloración, mineralización y lixiviación. En la primera etapa se da la destrucción de grupos cromóforos presentes en los colorantes como $\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$ y $-\text{N}=\text{O}$. La eficiencia de decoloración de los vidrios metálicos se reporta cercana al 100 %. Jia et al., (2019), reportaron el

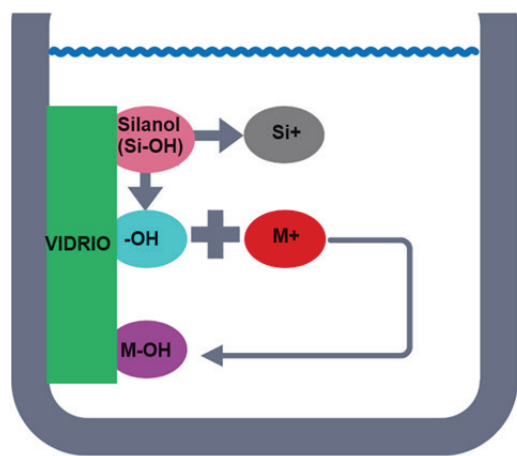


Figura 5. Esquema del mecanismo de limpieza de agua por adsorción de iones en vidrios cerámicos (Ejemplo de un vidrio base Si con afinidad a iones de plomo y cobre, M^+).

Fuente: Elaboración propia.

uso de un vidrio metálico base hierro ($\text{Fe}_{83}\text{Si}_2\text{B}_{11}\text{P}_3\text{C1}$) para la remoción de azul de metileno, rodamina B y naranja de metilo en agua. La decoloración del agua en todos los casos se dio en menos de 30 minutos en contacto con el vidrio metálico. La velocidad de remoción de color más elevada se dio con el azul de metileno (grupo amino), seguida del naranja de metilo (enlaces tipo azo) y la más lenta fue observada para el caso de la rodamina B (que contiene grupos fenilamino y carbonilo).

Otro vidrio metálico ha sido empleado para la decoloración de naranja de metilo con eficiencias muy elevadas y tiempos de reacción no mayores a una hora ($\text{Fe}_{76}\text{B}_{12}\text{Si}_9\text{Y}_3$) (Xie, S., Huang, P., Kruzic, J. J., Zeng, X., Qian, H., 2016). El naranja de metilo se descompone con la siguiente secuencia: N-dimetilanilina, N-dimetil-p-fenilendiamina + sulfonamida y ácido benzensulfónico, el cual finalmente se degrada en forma de agua y bióxido de carbono. La etapa de mineralización se caracteriza por la mineralización o descomposición de los colorantes (basados en moléculas poliméricas) en moléculas pequeñas como CO_2 , H_2O o sales inorgánicas. El grado de mineralización se conoce al determinar el contenido de carbono orgánico total (TOC) en la solución, ya que la remoción completa del color no implica que los contaminantes sean completamente removidos del agua. Durante la reacción del vidrio metálico con el agua contaminada de colorantes se da la liberación de iones metálicos hacia el agua, lo cual provoca una polución secundaria y reduce la posibilidad de reutilizar el vidrio metálico para el proceso de limpieza.

El proceso de lixiviación por su parte se refiere a la liberación de iones metálicos al agua debido al contacto del vidrio metálico con los elementos contaminantes. Esto puede ser tomado como contaminación secundaria del agua. Existen dos fuentes de iones metálicos, la primera proviene de la misma estructura del colorante, la cual al ser destruida libera dichos iones; la segunda fuente es el mismo vidrio metálico, el cual libera iones durante el proceso de limpieza debido a la oxidación que sufre en ciertas zonas. Es complicado evitar la liberación de iones metálicos a partir de los colorantes, por lo que el diseño del vidrio metálico es fundamental para minimizar la liberación de iones durante el proceso de limpieza. Por lo tanto, se prefieren vidrios basados en elemen-

tos que no representan un riesgo para el ambiente como el Fe, Si y B, también se usan adiciones de Ni y Nb para incrementar la resistencia a la corrosión del vidrio y evitar la liberación de iones (Liang, S., et al., 2017). Sin embargo, algunos autores consideran que la presencia de iones en la solución es necesaria para favorecer la eficiencia del proceso de limpieza (Jia, Z., et al., 2018), lo cual es un tema que abre la discusión y permitirá encaminar esfuerzos para entender con más detalle dichas interacciones.

En una investigación realizada por Yan et al., (2020) se empleó un vidrio $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ para tratar agua contaminada con iones cobre (Cu^{2+}). La concentración inicial de cobre fue de 500 mg/L, mientras que la de vidrio metálico de 2 g/L; en un tiempo de reacción de 60 minutos, la concentración de iones bajó a 1 mg/L y la solución cambió de color abruptamente de verde intenso a incolora. Los iones cobre, reaccionaron con el vidrio metálico precipitando sobre la superficie del vidrio metálico en forma de cobre metálico. El cobre metálico precipitado sobre la superficie del vidrio, en forma de listón, tenía una apariencia porosa con crecimiento perpendicular a la superficie, por lo que había un fácil acceso de los iones cobre hacia la intercara sólido-líquido, donde se llevan a cabo las reacciones químicas de interés. A partir de estos estudios se han propuesto 2 mecanismos de degradación: i) reducción directa; ii) oxidación avanzada o tipo fento.

En el primer mecanismo (Figura 6a), se emplea un vidrio metálico base hierro. Generalmente, estos tienen un potencial de reducción negativo que, al entrar en contacto con los contaminantes, lleva a la

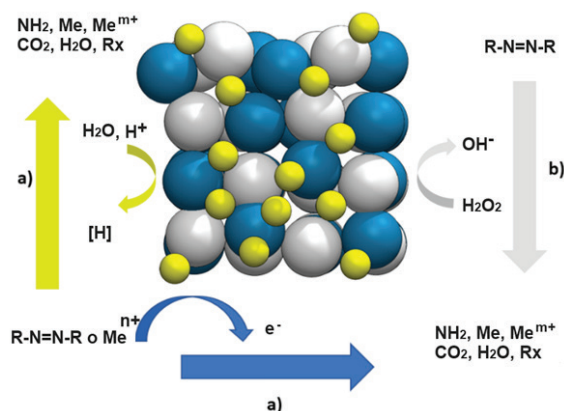


Figura 6. Esquema de los mecanismos de degradación de los vidrios metálicos: a) reducción directa; b) oxidación avanzada.

Fuente: Elaboración propia.

pedida de electrones y a la formación de Fe^{2+} o Fe^{3+} . Los electrones generados son capturados por los compuestos orgánicos o sales de metales pesados en el agua lo que permite reducirlos o degradarlos. Además, el Fe continuamente reacciona con H_2O y el H^+ formando átomos activos de hidrogeno que son encargados de romper los dobles enlaces ($\text{N}=\text{N}$) en las moléculas orgánicas presentes en el agua como contaminantes. Por otra parte, en el proceso de oxidación avanzada (Figura 6b) el Fe^{2+} reacciona con H_2O_2 para formar iones $-\text{OH}$ que rápidamente pueden oxidar y descomponer los contaminantes orgánicos en CO_2 , H_2O y moléculas orgánicas más pequeñas. Este proceso puede realizarse de manera natural o artificial con un incremento en la temperatura o por el uso de radiación. Se ha reportado que tanto la temperatura como la radiación incrementan la eficiencia del proceso de oxidación avanzada (Wang, X., Pan, Y., Zhu, Z., Wu, J., 2014).

Definición: membranas poliméricas

Una membrana es un material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos a través de ella. En una membrana polimérica se tiene la posibilidad de ejercer cierto control sobre las configuraciones moleculares de los polímeros, incidiendo en la permeabilidad y selectividad de la membrana; los polímeros pueden adoptar con facilidad diferentes formas físicas y su gran variedad permite escoger aquellos más interesantes para diseñar una membrana determinada. Por lo tanto, las propiedades de una membrana dependerán básicamente de la naturaleza física y química del polímero y del método de preparación de la membrana.

Uso de membranas poliméricas para la limpieza de agua

Existen diversos polímeros empleados para este fin y con diferentes enfoques. Por ejemplo, Shi et al., (2023) desarrollaron una membrana a partir de la modificación sinérgica de difluoruro de polivinilideno y dióxido de titanio para la limpieza de contaminantes orgánicos (ácido húmico, albúmina de suero bovino y aceite). La membrana se preparó con 0.8 g de polvo de difluoruro de polivinilideno en 34 g de solvente DMF en agitación magnética a 60°C y 30 min de desaireación al vacío. Los resultados indican que la adición de dióxido de titanio incrementa la capacidad hidrofílica de la membrana, facilitando el proceso de filtrado y a su vez causando repulsión hacia los contaminantes. Adicionalmente, el porcentaje de separación es cercano al 90 % aun después de 10 ciclos. Por otro lado, Ying et al., (2023) buscaban una membrana con la capacidad de separar aceite del agua. Lograron sintetizar una membrana de nano fibras de celulosa super hidrofóbica de alta durabilidad y reutilización, lo cual fue posible mediante la impregnación de las fibras de celulosa con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, NaOH y ácido esteárico en diferentes concentraciones y tiempos, para después darle un tratamiento térmico a 60°C durante 1h. Los autores también separaron aceite utilizando la repulsión de la membrana hacia el agua obteniendo una eficiencia mayor al 80 % aun después de 7 ciclos.

Las membranas más reportadas para limpieza de agua son las basadas en polisulfonas y celulosa. Diversas modificaciones se han realizado a las mismas (adiciones de éteres corona, grafeno, etc.) con el fin de orientar sus capacidades de separación o establecer una selectividad definida para algún contaminante (Figura 7).

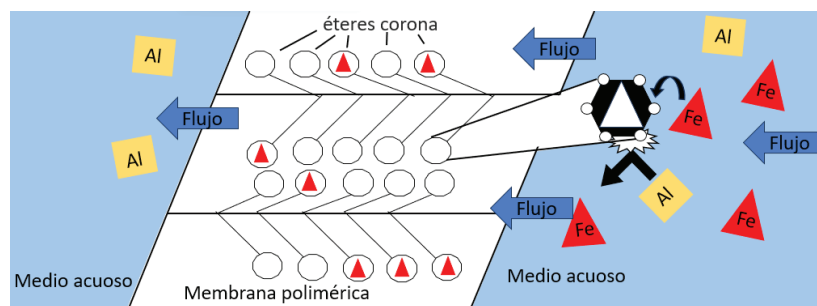


Figura 7. Ejemplo de la selectividad de las membranas poliméricas funcionalizadas con éteres corona.
Fuente: Elaboración propia.

Pandele et al., (2022), en un trabajo enfocado en el desarrollo de membranas capaces de retener metales pesados, lograron crear una membrana base polisulfona modificada con óxido de grafeno y funcionalizada con éter 4-aminobenzo-15-corona (4AB15C5). El óxido de grafeno presentaba grupos amino en su superficie, mismos que requirieron ser modificados con cloruro cianúrico para su posterior funcionalización. La adición de 4AB15C5 incrementó la estabilidad térmica del óxido de grafeno. Los autores lograron demostrar que la membrana modificada mejora hasta 3 veces la capacidad de retención de iones Cu^{2+} .

En otro trabajo, Yang et al., (2019) desarrollaron una membrana de intercambio catiónico (CEM) con una mayor selectividad a los iones Li^+ y K^+ durante un proceso de electrodialisis, dicha membrana estaba basada en polisulfona sulfonada (SPS) modificada superficialmente con polietilenimina (PEI) y codeposición de 4-aminobenzo-12-corona-4 (4AB12C4) y dopamina. Por otra parte, Li et al., (2021) utilizaron un método diferente para la inserción de éteres corona. El proceso parte de una polisulfona funcionalizada con grupos clorometilos, ocasionando que la inserción del 4AB12C4 sea in-situ. Además, optimizaron las condiciones de la electrodialisis para obtener mejores resultados de selectividad hacia los iones Li^+ . También se deben de tener en consideración trabajos similares con 4AB12C4 en polisulfonas modificadas para la selectividad de iones Li^+ , en los que se incluyen estudios de dinámica de absorción y ciclos de regeneración de adsorción con resultados de hasta un 90% de remoción de Li^+ para 10 ciclos de regeneración (Yi, H., et al., 2020). Por último, existen trabajos que reportan que las membranas obtenidas por la ruta de la polisulfona clorada muestran eficiencia elevada relacionada con su porosidad y un buen factor de separación para algunos isótopos del litio (Pei, H., et al., 2018).

Abdulazeez et al., (2023) estudiaron la relación entre el tamaño de los éteres corona y los enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares sobre la capacidad de difusión de iones Li^+ y Mg^{2+} . Los autores mencionan que usando los éteres 12-corona-4, 15-corona-5 y 18-corona-6 en una membrana de acetato celulosa, estos muestran una mayor difusión para iones de Li^+ y una mayor atracción para iones Mg^{2+} , respectivamente.

Finalmente, en otro estudio para la descontaminación de soluciones con iones de plomo, Ibrahim et al., (2022) propusieron un método de funcionalización por medio de la irradiación con microondas. Los autores demostraron que la membrana de celulosa funcionalizada con dicitclohexil-18-corona-6 (DCH18C6) es capaz de eliminar iones de Pb^{2+} de soluciones acuosas, pero depende del pH y la concentración de los iones. La membrana puede ser reutilizada tras un tratamiento con ácido nítrico al 0.1 M.

Conclusiones

El tratamiento del agua contaminada en México supone sin duda un reto importante para permitir la reutilización del vital líquido o su regreso al ciclo natural. El uso de materiales avanzados en los procesos de descontaminación del agua es prometedor, dado que se ha demostrado que su empleo permite la remoción de colorantes y metales pesados, especies químicas que pueden ser muy nocivas al medio ambiente y que resultan de la producción de bienes en el mundo moderno. El uso de estos materiales puede ser la base para el desarrollo de tecnología que permita tratar de forma eficiente las aguas residuales de industrias altamente contaminantes como la textil o la minera. El impacto positivo que representa la liberación de agua al medio ambiente sin metales pesados o colorantes es muy relevante. Es importante trabajar con urgencia en el desarrollo de tecnología nacional que permita atender esta problemática. Es evidente que existe capacidad en México para el desarrollo de esta tecnología; sin embargo, queda el reto de orquestar esfuerzos a diferentes niveles para que en el corto plazo se logre llevar a niveles de madurez que permitan su transferencia y explotación para beneficio de la sociedad mexicana. CIATEQ A.C. trabaja en el desarrollo de materiales que contribuyan a la mitigación/solución de esta problemática que aqueja a diferentes regiones en nuestro país.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CIATEQ A.C. y a la SECI-HTI por su apoyo a la realización del presente proyecto, así como al programa de investigadores por México, proyecto 848.

Referencias

- A.M., Abdelghany, A.H., Oraby, M., Abdelbaky (2022) The effect of borate bioactive glass ceramics containing silver nanoparticles on removal physiognomies of methylene blue. *Optik* 267, 169694.
- A. M. García, J. M. Villora, D. A. Moreno, C. Ranninger, P. Callejas, M. F. Barba (2004) *Journal of the American Ceramic Society* 86(12), 2200-2202.
- Abdulazeez, I.; Salhi, B.; Baig, N.; Al-Saadi, A. (2023). Molecular dynamics simulation of the fractionation of lithium and magnesium ions on crown ether-grafted cellulose acetate polyelectrolyte membranes. *Journal of Molecular Liquids*, 376, 121475.
- Baiker, A. (1990). Metallic glasses in heterogeneous catalysis. *ChemInform*, 21(30), 239-251.
- Chen, Z. L., Dong, Y. C., Wang, P., Cui, G., Li, B. (2016). Preparation of nano-TiO₂/SiO₂-loaded cotton fabrics and its photocatalytic performance for dyes degradation. *Materials Reports*, 30(14), 34-38.
- Darmawan, A., Karlina, L., Astuti, Y., Wang, D. K., Motuzas, J., & Da Costa, J. C. D. (2017, February). Interlayer free-nickel doped silica membranes for desalination. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 172, No. 1, p. 012001). IOP Publishing.
- G. P. Kothiyal, A. Ananthanarayanan, G. K. Dey (2011). Glass and Glass-Ceramics en S. Banerjee and A. K. Tyagi Functional Materials: Preparation, Processing and Applications. Elsevier, 323-333.
- Gornik, T., et al. (2021) Molecularly Imprinted Polymers for the Removal of Antide-Pressants from Contaminated Wastewater. *Polymers*, 13(1), 120.
- Greaves, G. N., & Sen, S. (2015). Advancing the science of materials through simulations of glass formation. *Nature Materials*, 14(3), 223-230.
- Ibrahim, B. M.; Fakhre, N. A.; Jalhoom, M. G.; Qader, I. N.; Shareef, H. Y.; Jalal, A. F. (2022). Removal of lead ions from aqueous solutions by modified cellulose. *Environmental Technology*, 1-13.
- Jia, Z., Duan, X., Zhang, W. C., Wang, W., Sun, H. et al. (2018). Ultra-sustainable Fe₇₈Si₉B₁₃ metallic glass as a catalyst for activation of persulfate on methylene blue degradation under UV-vis light. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(23), 10686-10699.
- Jia, Z., Wang, Q., Sun, L., Wang, Q., Zhang, L. C. et al. (2019). Attractive in situ self-reconstructed hierarchical gradient structure of metallic glass for high efficiency and remarkable stability in catalytic performance. *Advanced Functional Materials*, 29(19), 1-9.
- K. O., Sodeinde, S. O., Olusanya, D. U. Momodu, V. F. Enogheghase, O. S. Lawal (2021) Waste glass: An excellent adsorbent for crystal violet dye, Pb²⁺ and Cd²⁺ heavy metals ions decontamination from wastewater. *Journal of the Nigerian Society of Physical Sciences* 3(4), 414-422.
- Koirala, I. (2018). Effects of surface coordination of atoms on the surface properties of Cd-x (X = Ga, Zn) liquid alloys. *Himalayan Journal of Science and Technology*, 2, 90-95.
- Koshima, H. and H. Onishi, (1985) Extraction of Iron (III) with Crown Ethers from Hydrochloric Acid Solution. *Analytical Sciences*, 1(4): p. 389-390.
- Li, L.; Feng, M.; Wang, M.; Jiao, Z.; Li, J.; Dong, L.; Yan, F. (2021). Crown ether functionalized polysulfone membrane coupling with electric field for Li⁺ selective separation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 123, 87-95.
- Liang, S., Jia, Z., Zhang, W., Wang, W. M., Zhang, L. C. (2017). Rapid malachite green degradation using Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Cu₁ Nb₃ metallic glass for activation of persulfate under UV-vis light. *Materials & Design*, 119, 244-253.
- Liefefe Pei, Xiangyun Zhang and Zizhou Yuan (2022) Application of Fe-Based Amorphous Alloy in Industrial Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Renewable Materials* 10 (4), 969-991.
- Liu, Y., Li, Q., Liu, C., Chen, J., & Qu, J. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
- Mauro, J. C., Zanutto, E. D., & Lousteau, J. (2014). Fifty years of glass transition: past, present, and future. *Materials Today*, 17(10), 494-501.
- Mora, A., García-Gamboa, M., Sánchez-Luna, M. S., Gloria-García, L., Cervantes-Avilés, P., & Mahlknecht, J. (2021). A review of the current environmental status and human health implications of one of the most polluted rivers of Mexico: The Atoyac River, Puebla. *Science of the Total Environment*, 782, 146788.
- O. G. Miranda Sandoval, G. C. Díaz Trujillo, A. E. Leal Orozco (2018) Amorphous silica waste from a geothermal central as an adsorption agent of heavy metal ions for the regeneration of industrial pre-treated wastewater. *Water Resources and Industry* 20, 15-22.
- Pandele, A.M., et al. (2022) A Novel Generation of Polysulfone/Crown Ether-Functionalized Reduced Graphene Oxide Membranes with Potential Applications in Hemodialysis. *Polymers*, 14(1), 148.
- Pei, H.; Yan, F.; Ma, X.; Li, X.; Liu, C.; Li, J.; Cui, Z.; He, B. (2018). In situ one-pot formation of crown ether functionalized polysulfone membranes for highly efficient lithium isotope adsorptive separation. *European Polymer Journal*, 109, 288-296.
- Shi, Y., Chen, X., Wu, Q., Zhen, H., Wang, S., Dong, H., ... & Li, Y. (2023). Enhance organic pollutants removal of wastewater by a PVDF/PDA-TiO₂ composite membrane with photocatalytic property. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 110389.
- Si, J., Gu, J., Luan, H., Yao, K. (2020). Porous composite architecture bestows Fe-based glassy alloy with high and ultra-durable degradation activity in decomposing azo dye. *Journal of Hazardous Materials*, 388, 122043.
- Valadez, B. (5 de diciembre 2012) Textiles, mezclillas de marca, contaminan en México. <https://agua.org.mx/textiles-mezclillas-de-marca-contaminan-en-mexico/>
- Wang, J.-Q., et al., (2012) Rapid Degradation of Azo Dye by Fe-Based Metallic Glass Powder. *Advanced Functional Materials*, 22(12): p. 2567-2570.
- Wang, X., Pan, Y., Zhu, Z., Wu, J. (2014). Efficient degradation of rhodamine B using Fe-based metallic glass catalyst by fenton-like process. *Chemosphere*, 117, 638-643. DOI 10.1016/j.chemosphere.2014.09.055.
- Wang, Y. Z., Chen, M. X., Hu, C., Wang, J. (2000). A study of dye degradation in the combination process of photocatalytic oxidation with biochemical oxidation. *Acta Entiae Circumstantiae*, 2000(6), 772-775.
- Wright, A. C. (1996). The nature of glass. *Physics Today*, 49(9), 24-31.
- Xie, S., Huang, P., Kruzic, J. J., Zeng, X., Qian, H. (2016). A highly efficient degradation mechanism of methyl orange using Fe-based metallic glass powders. *DNA Repair*, 6, 21947.
- Yan, Y., Liang, X., Ma, J., Shen, J. (2020). Rapid removal of copper from wastewater by Fe-based amorphous alloy. *Intermetallics*, 124, 106849.

- Yang, S.; Liu, Y.; Liao, J.; Liu, H.; Jiang, Y.; Van der Bruggen, B.; Shen, J.; Gao, C. (2019). Codeposition Modification of Cation Exchange Membranes with Dopamine and Crown Ether to Achieve High K^+ Electrodialysis Selectivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (19), 17730-17741.
- Yang, X., Xu, X., Xiang, Q., Qu, Y., Ren, Y. et al. (2021). The catalytic performance of $Cu_{46}Zr_{47}-xAl_7Y_x$ amorphous ribbons in the degradation of AO II dye wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 70, 1–15;
- Yi, H.; Wang, M.; Yan, F.; Zhu, Q.; Wang, S.; Li, J.; He, B.; Cui, Z. (2020). Preparation of Crown-Ether-Functionalized Polysulfone Membrane by In Situ Surface Grafting for Selective Adsorption and Separation of Li^+ . *Chemistry Select*, 5 (11), 3321-3329.
- Yin, Z., Li, Z., Deng, Y., Xue, M., Chen, Y., Ou, J., & Hong, Z. (2023). Multifunctional CeO_2 -coated pulp/cellulose nanofibers (CNFs) membrane for wastewater treatment: Effective oil/water separation, organic contaminants photodegradation, and anti-bioadhesion activity. *Industrial Crops and Products*, 197, 116672.
- Yoo, J.-M., et al. (2021) Crown-Ether-Modified SBA-15 for the Adsorption of Cr (VI) and Zn (II) from Water. *Materials*, 14(17), 5060.
- Zanotto, E. D. (2000). The crystallization of glasses: an overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 274(1-3), 1-14.
- Zhao, Y., Zhang, Q., Tang, B., Wang, H., Yao, Q. et al. (2019). Investigation on photocatalytic degradation properties of $Mg_{69}Ni_{15}Gd_{10}Ag_6$ amorphous alloy towards methyl violet. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 50(5), 556–561.