

Escuela Superior Politécnica del Litoral

Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

Remoción de micro contaminantes orgánicos mediante Electrodialisis:

Modelación de Fluxes

Proyecto de Titulación

Previo la obtención del Título de:

Magíster en Ciencias de la Tierra

Presentado por:

Karla Carolina Filian Haz

Guayaquil - Ecuador

Año: 2025

Dedicatoria

Dedico este logro a mi maravillosa familia, por su apoyo incondicional en cada paso de mi vida. A Kevin por su amor incondicional y paciencia infinita. A Gabriel, que está en camino, por darme una nueva razón para esforzarme cada día por construir un futuro mejor para ti. Y a Tommy, Nina y Tina, por su compañía fiel y silenciosa.

Karla Filian Haz

Agradecimientos

Agradezco sinceramente al Ph.D. Leonardo Gutiérrez y a la Ph.D. Priscila Valverde por su guía constante, paciencia y compromiso para el desarrollo de este trabajo. Su apoyo fue fundamental para lograr este resultado.

Karla Filian Haz

Declaración Expresa

Yo, Karla Carolina Filian Haz acuerdo y reconozco que:

La titularidad de los derechos patrimoniales de autor (derechos de autor) del proyecto de graduación corresponderá al autor o autores, sin perjuicio de lo cual la ESPOL recibe en este acto una licencia gratuita de plazo indefinido para el uso no comercial y comercial de la obra con facultad de sublicenciar, incluyendo la autorización para su divulgación, así como para la creación y uso de obras derivadas. En el caso de usos comerciales se respetará el porcentaje de participación en beneficios que corresponda a favor del autor o autores.

La titularidad total y exclusiva sobre los derechos patrimoniales de patente de invención, modelo de utilidad, diseño industrial, secreto industrial, software o información no divulgada que corresponda o pueda corresponder respecto de cualquier investigación, desarrollo tecnológico o invención realizada por mí/nosotros durante el desarrollo del proyecto de graduación, pertenecerán de forma total, exclusiva e indivisible a la ESPOL, sin perjuicio del porcentaje que me/nos corresponda de los beneficios económicos que la ESPOL reciba por la explotación de mi/nuestra innovación, de ser el caso.

En los casos donde la Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación (OTRI) de la ESPOL comunique al autor que existe una innovación potencialmente patentable sobre los resultados del proyecto de graduación, no se realizará publicación o divulgación alguna, sin la autorización expresa y previa de la ESPOL.

Guayaquil, 10 de septiembre del 2025.

Karla Carolina Filian Haz

Autora

Evaluadores

Ph.D. Leonardo Antonio Gutiérrez Garcés

Tutor de proyecto

Ph.D. Mauricio Heriberto Cornejo Martínez

Evaluador

Resumen

La anilina, una amina aromática tóxica, con frecuencia es detectada en aguas residuales de diferentes industrias. Este trabajo de titulación tiene como objetivo investigar el transporte de especies de anilina, tanto en su forma cargada como neutra, en soluciones acuosas empleando membranas hidrofóbicas y de intercambio iónico (IEM). Se evaluaron membranas hidrofóbicas de polioctimetilsiloxano (POMS) y polidimetilsiloxano (PDMS), y membranas de intercambio catiónico (CEM) y aniónico (AEM) utilizando celdas de difusión de dos compartimentos y electrodiálisis (ED). Los experimentos de difusión demostraron que la anilina en su forma neutra tiene una alta eficiencia de remoción alcanzando el 90% con POMS y el 100% con PDMS, debido al gradiente de concentración entre las soluciones de alimentación (pH 10) y de recepción (pH 3). En el caso de las IEMs, la anilina neutra mostró una difusión más rápida que las especies cargadas, con un ratio de 6,6:1 para AEM tipo I y 3,2:1 para CEM tipo I. Durante los experimentos de ED, la aplicación de un potencial eléctrico aumentó el transporte de la anilina cargada, logrando flujos iniciales más altos ($124.7 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) a pH 4 en comparación con la anilina neutra (43.6 y $53.2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, para AEM y CEM tipo I). Además, la ED permitió eficiencias de eliminación de hasta 97% para anilina cargada empleando IEM. Estos resultados demuestran la eficacia de las membranas hidrofóbicas y las IEM en la eliminación de anilina, proporcionando información sobre su mecanismo de transporte, contribuyendo a la optimización de las tecnologías de membranas en el tratamiento de aguas residuales industriales y apoyando los esfuerzos de sostenibilidad medioambiental.

Palabras clave: anilina; membranas hidrofóbicas; gradiente eléctrico; membranas de intercambio iónico

Abstract

Aniline, a toxic aromatic amine, is frequently recorded in industrial wastewater. This study aims to investigate the transport of both charged and neutral aniline species in aqueous solutions using hydrophobic and ion-exchange membranes (IEMs). Hydrophobic polyoctylmethylsiloxane (POMS) and polydimethylsiloxane (PDMS) membranes and cationic (CEMs) and anionic (AEMs) exchange membranes were evaluated using diffusion cells and electro dialysis (ED). Diffusion experiments revealed that neutral aniline has high removal efficiencies for neutral aniline, reaching 90% with POMS and 100% with PDMS, due to the pH gradient between the feed (pH 10) and receiving (pH 3) solutions. For IEMs, neutral aniline exhibited a faster diffusion than charged species, with ratios of 6.6:1 for AEMs and 3.2:1 for CEMs, type I. During ED experiments, applying an electric potential increased the charged aniline transport, achieving higher initial fluxes ($124.7 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) at pH 4 compared to neutral aniline (43.6 and $53.2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, for AEMs and CEMs, type I). Additionally, ED enabled removal efficiencies up to 97% for charged aniline using IEMs. These results demonstrate the effectiveness of hydrophobic and IEMs in removing aniline, providing insights into its transport mechanism, contributing to the optimization of membrane technologies in treating industrial wastewater, and supporting environmental sustainability efforts.

Keywords: aniline; hydrophobic membranes; electrical gradient; ion-exchange membranes

Índice general

Resumen	I
<i>Abstract</i>	II
Índice general	III
Abreviaturas	V
Simbología	VI
Índice de figuras	VII
Índice de tablas.....	VIII
Capítulo 1	1
1.1 Introducción	2
1.2 Descripción del Problema.....	3
1.3 Justificación del Problema	4
1.4 Objetivos.....	4
1.4.1 Objetivo general	4
1.4.2 Objetivos específicos.....	5
1.5 Marco teórico.....	5
1.5.1 Microcontaminantes orgánicos en aguas residuales: Anilina.....	5
1.5.2 Tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas residuales industriales.....	6
1.5.3 Fundamentos de las tecnologías de membranas	7
1.5.4 Influencia del pH en el transporte de anilina.....	8
Capítulo 2	10
2. Metodología.	11
2.1 Reactivos químicos e instrumentos analíticos	11
2.2. Membranas hidrófobas y de intercambio iónico	11
2.3. Experimentos con celdas de difusión de dos compartimentos	12
2.4. Experimentos de desorción.....	14
2.5. Experimentos de electrodiálisis	15

Capítulo 3	17
3. Resultados y análisis	18
3.1 Difusión de anilina neutra empleando membranas hidrofóbicas POMS y PDMS empleando celdas de difusión.....	18
3.2 Influencia del pH en el transporte de anilina a través de membranas de intercambio iónico	20
3.2.1 Difusión de anilina a través de IEMs a condiciones de pH neutro en las soluciones de alimentación y de recepción	20
3.2.2 Impacto de la variación de pH en las soluciones de alimentación y de recepción en el transporte de anilina	21
3.3 Desorción de anilina de las EIMs e hidrofóbicas POMS y PDMS.....	25
3.4 Remoción de anilina usando electrodiálisis (ED).....	26
3.4.1 Curva de corriente-voltaje	28
3.4.2 Transferencia de agua.....	29
Capítulo 4	30
4. Conclusiones y recomendaciones.....	31
4.1 Conclusiones	31
4.2 Recomendaciones	32
Referencias	33
Apéndices	38
Apéndice A – Investigaciones publicadas producto de este trabajo	38

Abreviaturas

AEM	Anion-exchange membrane (membrana de intercambio aniónico)
AOP	Advanced oxidation process (proceso de oxidación avanzada)
CEM	Cation-exchange membrane (membrana de intercambio catiónico)
DBD	Dielectric barrier discharges (descargas de barrera dieléctrica)
ED	Electrodialysis (electrodiálisis)
ERS	Electrode rinsing solution (solución de enjuague de electrodos)
IEM	Ion-exchange membrane (membrana de intercambio iónico)
MARS	Membrane aromatic recovery system (sistema de recuperación aromática con membranas)
PDMS	Polydimethylsiloxane (polidimetilsiloxano)
POMS	Polyoctylmethylsiloxane (polioctilmetilsiloxano)
PMS	Peroximonosulfato

Simbología

cm ²	Centímetro cuadrado
°C	Grados Celsius
g/L	Gramos por litro
h	Horas
HCl	Ácido clorhídrico
kPa	Kilopascal
L	Litro
L/h	Litros por hora
m ²	Metro cuadrado
m ² ·h ⁻¹	Metro cuadrado por hora
m ² ·h ⁻¹ ·mmol	Milimoles por metro cuadrado y hora
meq/g	Miliequivalentes por gramo
mg/L	Miligramos por litro
min	Minutos
mL	Mililitro
mL·bar ⁻¹ ·m ⁻² ·h ⁻¹	Permeación de agua a través de membranas
mM	Milimolar
mmol·m ² ·h ⁻¹	Milimoles por metro cuadrado y hora
NaCl	Cloruro de sodio
NaNO ₃	Nitrato de sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
NH ₂	Grupo amino
pH	Potencial de hidrógeno
PMS	Peroximonosulfato
s	Segundos
V	Voltios
Ω·cm ²	Ohmios por centímetro cuadrado

Índice de figuras

Figura 1. <i>Esquema de las celdas de difusión de dos compartimentos</i>	13
Figura 2. <i>Perfil de concentración de anilina en membranas POMS y PDMS</i>	18
Figura 3. <i>Concentración de anilina en AEM y CEM tipo I a pH 7</i>	21
Figura 4. <i>Perfiles de concentración de anilina en membranas AEM y CEM (variación de pH)</i> ..	22
Figura 5. <i>Transporte de anilina cargada y neutra en AEM y CEM</i>	25
Figura 6. <i>Desorción de anilina en membranas CEM tipo I y tipo II</i>	26
Figura 7. <i>Perfiles de concentración de anilina y balances de masa de concentración de anilina en el sistema ED</i>	28
Figura 8. <i>Curvas de corriente-voltaje en el compartimento de concentrado</i>	29

Índice de tablas

Tabla 1. <i>Propiedades físico-químicas de las membranas seleccionadas</i>	12
Tabla 2. <i>Condiciones operativas para experimentos en celdas de difusión y ED</i>	14

Capítulo 1

1.1 Introducción

En el transcurso de las últimas décadas, la expansión industrial ha provocado un aumento considerable en el vertido de aguas residuales en cuerpos de agua, lo que ha generado repercusiones importantes para la salud pública y el entorno ambiente. La anilina, también conocida como bezena-amida o fenilamina, es un compuesto orgánico tóxico que genera preocupación debido a su uso frecuente en la industria farmacéutica, textil y agrícola [1]. Su estructura aromática hace que sea un compuesto estable, lo que dificulta su biodegradación y favorece a su permanencia en ecosistemas acuáticos.

Diferentes estudios han demostrado que la anilina tiene propiedades carcinogénicas, mutagénicas y teratogénicas, siendo vulnerables órganos vitales [2]–[4]. La Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés) ha destacado la importancia de evaluar y regular los riesgos asociados a la toxicidad de este compuesto orgánico cuando se encuentra en concentraciones elevadas en el agua, inclusive en niveles inferiores a 10 mg/L [5]. Sin embargo, se han reportado concentraciones de anilina superiores a 2000 mg/L en aguas residuales de la industria farmacéutica [6] y superiores a 1300 mg/L en la industria química [7], demostrando así un gran desafío para el tratamiento de estas aguas residuales antes de ser vertidas a cuerpos de agua.

Existen métodos tradicionales para remover anilina de efluentes industriales como la oxidación química, destilación, adsorción, oxidación avanzada y biodegradación [8], [9]; sin embargo, representan altos costos operativos y son técnicamente desafiantes. Como respuesta a estas limitaciones, se han empleado tecnologías de separación usando membranas, ya que son una alternativa eficiente y sostenible.

La implementación de membranas hidrofóbicas y membranas de intercambio iónico ha demostrado proporcionar resultados eficaces para la eliminación de compuestos aromáticos en su estado neutro y rechazan sus formas con carga [10]–[12]. Es importante recalcar que el uso de

electrodiálisis (ED) y membranas de intercambio iónico (IEM, por sus siglas en inglés) se utilizan extensamente en el tratamiento de aguas residuales en procesos de separación y se ha estudiado para remover contaminantes orgánicos como procesos de separación [13], [14]. Sin embargo, hasta el momento, ninguna investigación ha estudiado el mecanismo de transporte de microcontaminantes orgánicos en su forma neutra y cargada a través de membranas de intercambio iónico bajo cambios de pH. Esta brecha de conocimiento limita el diseño de procesos optimizados para el tratamiento de efluentes industriales que requieren eficiencia, selectividad y estabilidad operativa.

1.2 Descripción del Problema

Debido a su elevada toxicidad, persistencia en los ecosistemas y bajo nivel de biodegradabilidad, los microcontaminantes orgánicos, como la anilina, representan una amenaza ambiental cuando se encuentran en efluentes industriales. Aunque se han puesto en práctica diferentes tecnologías para su eliminación, estas presentan limitaciones en términos de eficiencia, selectividad, producción de residuos secundarios y costos.

En este contexto, el uso de tecnologías de separación que emplean membranas ha demostrado ser alternativas prometedoras para la remoción de compuestos orgánicos; sin embargo, no se ha estudiado el comportamiento de estos compuestos ante las variaciones de pH.

Particularmente, no se cuenta con investigaciones que evalúen la efectividad del uso de membranas hidrofóbicas y de intercambio iónico ante cambios de pH; asimismo, se carece de estudios que analicen la remoción de anilina cargada mediante electrodiálisis. Esta falta de investigaciones limita las posibilidades de diseñar tratamientos más eficaces y sostenibles para aguas contaminadas, especialmente en industrias que generan grandes volúmenes de efluentes.

1.3 Justificación del Problema

El análisis experimental del mecanismo de transporte y remoción de contaminantes orgánicos, como la anilina, en soluciones acuosas empleando tecnologías de membranas permite comprender cómo la variación de pH afecta la eficiencia de remoción de este compuesto. El transporte de la anilina tanto en su forma cargada como neutra, a través de diferentes membranas, permite un tratamiento de mayor eficiencia para compuestos específicos, reduciendo el impacto de estos efluentes en los cuerpos de agua.

La aplicación de la ED para remover contaminantes orgánicos resulta un avance notable, en términos de porcentajes de remoción y disminución de la adsorción irreversible en las membranas. Esta investigación fortalece la comprensión de las condiciones operativas óptimas para la aplicación de tecnologías de separación mediante membranas, y de esta manera, contribuye al desarrollo de soluciones ingenieriles eficientes y sostenibles para el tratamiento de efluentes industriales.

Desde un enfoque social, los resultados de este estudio contribuyen al diseño y optimización de recursos mejorando su efectividad en escenarios reales de tratamiento de efluentes industriales con altos volúmenes de descarga. Además, este proyecto se alinea con el ODS 6 (Agua limpia y saneamiento) y el ODS 9 (Industria, innovación e infraestructura) al proponer alternativas tecnológicas innovadoras en el tratamiento de contaminantes orgánicos en fuentes hídricas, proporcionando información técnica que garantice el cumplimiento de normativas de calidad de agua.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Investigar la influencia del pH en el mecanismo de transporte de la anilina a través de membranas hidrofóbicas (POMS y PDSM) y membranas de intercambio iónico (AEM y CEM),

para optimizar tecnologías de tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos tóxicos, como la anilina.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Evaluar la eficiencia de las membranas hidrofóbicas (POMS y PDSM) en la remoción de anilina en su forma neutra variando el pH de la solución, para la determinación de su potencial en aplicaciones de separación en celdas de difusión.
2. Analizar el transporte de anilina, en su forma neutra y cargada, a través de membranas de intercambio iónico (AEM y CEM) bajo distintos escenarios de pH, para la interpretación de los mecanismos de difusión y adsorción implicados.
3. Determinar la efectividad de la electrodiálisis en la remoción de anilina cargada, empleando membranas de intercambio iónico, para la identificación de condiciones óptimas que maximicen su eliminación.

1.5 Marco teórico

1.5.1 Microcontaminantes orgánicos en aguas residuales: Anilina

Los microcontaminantes, también conocidos como sustancias traza, son reconocidos por estar presentes en concentraciones muy bajas (partes por millón o partes por trillón) en medios acuáticos [15]. De acuerdo con [16] se ha determinado que las plantas de tratamiento de aguas residuales son la principal fuente generadora de MPs en las masas de agua.

La presencia de estos microcontaminantes puede impactar significativamente en el medio ambiente y en la salud [17].

Los microcontaminantes más reconocidos incluyen productos farmacéuticos, artículos de higiene personal, pesticidas, compuestos industriales y subproductos de la desinfección y combustión [15]. Su presencia representa un peligro para el medio ambiente, específicamente para la calidad del agua y para la salud. Generalmente su remoción no es completa cuando se

emplean procesos convencionales, lo que contribuye a su bioacumulación y a la posible contaminación de fuentes de agua [18].

Dentro del grupo de microcontaminantes orgánicos industriales, destacan las aminas aromáticas, ya que en su estructura contienen un grupo amino (-NH₂) enlazado a un anillo bencénico, lo que contribuye a su estabilidad térmica y química. La anilina (C₆H₅NH₂), es un compuesto conocido por su toxicidad y por su uso generalizado en industrias para la síntesis de colorantes, productos farmacéuticos, agrícolas, productos plásticos y poliuretanos [19]. Esta amina se caracteriza por ser carcinogénica, teratogénica y mutagénica [20].

Diversos estudios han reportado la presencia de anilina en efluentes industriales en concentraciones alarmantes, estas alcanzan niveles de 2480 mg/L en aguas residuales de la industria farmacéutica [20] y 1370 mg/L en plantas químicas [7]. Además, se estima que el vertido anual de anilina a los ecosistemas acuáticos puede superar las 30.000 toneladas como consecuencia a vertidos ilegales, fugas en plantas y deficiencias en los tratamientos de residuos [5], [21].

Debido a que la anilina puede existir en forma cargada positivamente (ión anilino) o neutra en soluciones acuosas, dependiendo del pH (pKa aprox. 4.6) [22], el tratamiento para su remoción requiere un enfoque diferenciado.

1.5.2 Tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas residuales industriales

El tratamiento de aguas residuales industriales antes de su disposición final es imprescindible para mitigar el posible impacto ambiental. En el caso del tratamiento de efluentes que contienen microcontaminantes como la anilina, se requieren técnicas más avanzadas y tecnificadas [23], ya que por su toxicidad, solubilidad y resistencia a la biodegradación representa un desafío técnico, lo que motiva la búsqueda de alternativas más eficientes.

Entre los procesos convencionales para la remoción de anilina encontramos:

Adsorción: La adsorción con carbón activado comúnmente usado para la remoción de anilina; sin embargo, su uso se ve restringido debido a limitaciones técnicas como los costes de regeneración del carbón o el reemplazo del adsorbente que condiciona su sostenibilidad en el tiempo [24].

Biodegradación: Los estudios han reportado que el empleo de pseudomonas y es capaz de degradar anilina a concentraciones entre 1000 y 1600 mg/L bajo condiciones controladas de temperatura y pH [25]. Sin embargo, este proceso tiene limitaciones en cuanto a la carga orgánica, presencia de metales pesados y cambios de pH que pueden inhibir la actividad microbiana.

Procesos de oxidación avanzada (AOP): Este es un método efectivo para remover anilina, el proceso que emplea UV/preoxidisulfato y photo-Fenton son dos tratamientos AOPs que ha demostrado degradar anilina con eficiencias entre el 66.6% [26] y el 82.8%, respectivamente, a nivel de laboratorio; sin embargo, su aplicación a escala real presenta limitantes de costos, escalabilidad y requiere un control operacional estricto [27].

Los métodos antes mencionados presentan limitaciones relacionadas con su eficiencia, costos operativos, generación de residuos y escalabilidad, lo cual ha impulsado a la búsqueda de tecnologías con mayor selectividad y sostenibilidad, como el empleo de tecnologías de membranas.

1.5.3 Fundamentos de las tecnologías de membranas

Las tecnologías de membranas surgen como una solución avanzada y eficiente para el tratamiento de aguas residuales [28]. Estas permiten separar selectivamente compuestos en función de su tamaño molecular, carga eléctrica o afinidad química.

Existen diferentes tipos de membranas que pueden clasificarse por su estructura, propiedades y mecanismo de separación [29], en el contexto de remoción de anilina, se destacan dos tipos:

Membranas hidrofóbicas: Se caracterizan por su baja afinidad al agua y alta afinidad a compuestos orgánicos no polares o ligeramente polares [30], [31]. Entre ellas se encuentran las membranas polidimetilsiloxano (PDMS) y polioctilmetilsiloxano (POMS), que permiten el paso de moléculas neutras de compuestos aromáticos mediante difusión pasiva [32], especialmente cuando hay un gradiente de concentración y un cambio de estado iónico debido a las condiciones de pH.

Membranas de intercambio iónico (IEM): Se clasifican en membranas aniónicas (AEM, por sus siglas en inglés) y catiónicas (CEM, por sus siglas en inglés) Estas tienen grupos funcionales en su superficie y permiten el paso selectivo de contraiones [33], mientras repelen co-iones. Este tipo de membranas es usado en procesos de difusión y en procesos asistidos por potencial eléctrico.

Mecanismos de transporte de compuestos orgánicos a través de membranas. El transporte de solutos a través de membranas puede producirse por mecanismos como:

Difusión pasiva: Es un proceso dominante en membranas densas, en donde los solutos neutros atraviesan la membrana siguiendo un gradiente de concentración [34]. La eficiencia de este proceso depende de la hidrofobicidad del soluto (expresada como Log D), el tamaño de su molécula y la diferencia de concentración entre ambos lados de la membrana [35].

Electromigración: Es un proceso presente en membranas de intercambio iónico cuando se aplica un campo eléctrico externo, como en la electrodiálisis. Los iones se transportan activamente hacia la membrana de carga opuesta, permitiendo una remoción eficiente de especies cargadas [36].

1.5.4 Influencia del pH en el transporte de anilina

El pH de una solución juega un rol importante en procesos de separación por membranas, ya que este define el estado de ionización de los contaminantes orgánicos [37]. Dependiendo del pH, la anilina en su estado acuoso se puede encontrar en forma neutra ($C_6H_5NH_2$) o en su forma

protonada ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$) [38]. Su constante de disociación ácida, pK_a , es aproximadamente 4.6, a pH menores de este valor se encuentra en su forma protonada y a pH superiores, se encuentra en su especie neutra.

Capítulo 2

2. METODOLOGÍA.

2.1 Reactivos químicos e instrumentos analíticos

Para el desarrollo de los experimentos se empleó anilina de grado analítico con una pureza mayor a 99,50% (Sigma-Aldrich), con el objetivo de minimizar la presencia de impurezas. Se preparó una solución de anilina con una concentración final de 5 mM, esta fue preparada calentando agua ultrapura (Milli-Q water) a 45°C y se mantuvo en un baño de ultrasonidos (S 100 H Elmasonic) para asegurar su disolución completa.

El pH de la solución de anilina se ajustó a pH 3 y pH 10 utilizando ácido clorhídrico (HCl, de concentración 0.1 M, Sigma-Aldrich) e hidróxido de sodio (NaOH, de concentración 0.1 M, Sigma-Aldrich), para mantener a la anilina en sus distintas formas químicas (neutra o cargada).

La concentración de anilina bajo diferentes condiciones de pH se determinó mediante espectrofotometría UV-Vis (UV/Visible Spectrophotometer, VWR UV-1600 PC) a longitudes de onda específicas, para pH 3 se empleó 232 nm y para pH 7-10 se empleó 230 nm.

2.2. Membranas hidrófobas y de intercambio iónico

Las membranas hidrófobas de polioctilmetilsiloxano (POMS) y polidimetilsiloxano (PDMS) sobre soporte de poliacrilonitrilo y no tejido de poliéster fueron suministradas por el Centro de Membranas y Materiales Estructurados del Instituto de Investigación de Polímeros del Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Alemania. Las membranas de intercambio aniónico y catiónico seleccionadas para este estudio fueron suministradas por Fujifilm (FF, Países Bajos) y denominadas AEM I, CEM I, AEM II y CEM II. Sus propiedades físico-químicas se muestran a continuación:

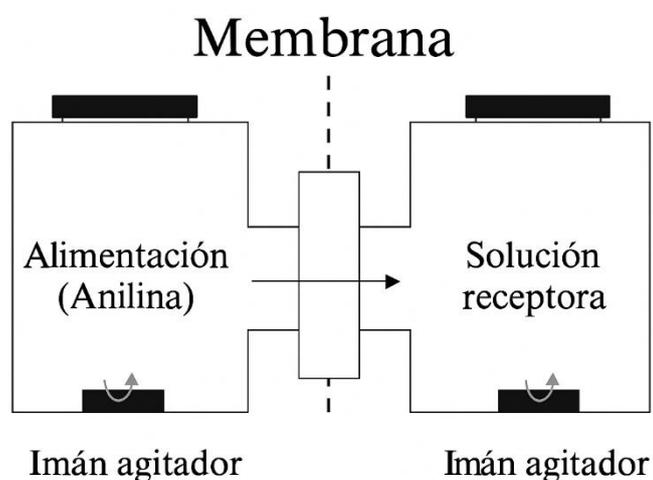
Tabla 1. *Propiedades físico-químicas de las membranas seleccionadas*

Propiedades	AEM I	CEM I	AEM II	CEM II
Grosor (μ)	75.9	97.7	129.4	121.1
Permselectividad (%)	92	95	95	96
Permeabilidad al agua ($\text{mL}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	6	10	3	3.5
Resistencia al estallido en húmedo (k·Pa)	2.4	2.7	5	4.7
Resistencia eléctrica en 2M NaCl ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	0.8	1.3	3.5	6.1
Capacidad de intercambio iónico (meq/g)	1.5	1.4	0.9	1.1
Estabilidad del pH	2-10	4-12	2-10	4-12

2.3. Experimentos con celdas de difusión de dos compartimentos

Se utilizaron celdas de difusión de dos compartimentos separadas por una membrana plana, con un área efectiva de 5,94 cm², para estudiar el transporte de anilina a través de diferentes tipos de membranas en diferentes condiciones de pH. El compartimento de alimentación (feed) contiene la solución con una concentración de anilina específica y el compartimento de solución receptora (receiving) contiene agua ultra-pura (Milli-Q water) como se muestra en la figura 1.

Figura 1. Esquema de las celdas de difusión de dos compartimentos



Los dos compartimentos se llenaron con 150 mL de alimentación con una concentración de anilina determinada y 150 mL de solución receptora (agua Milli-Q water) sin añadir sales adicionales para evitar diferencias de presión osmótica y, por tanto, el transporte de agua a través de la membrana. El transporte de agua se controló continuamente. La solución de alimentación y la de recepción se agitaron constantemente para evitar la influencia de la polarización de la concentración. En este montaje experimental no se aplicó ninguna corriente externa. El pH de las soluciones de alimentación y de recepción se ajustó a 3 ó 10 utilizando HCl y NaOH para las diferentes membranas, de acuerdo con la Tabla 2. Se recogieron muestras de las soluciones de alimentación y de recepción y se analizaron mediante UV, tal como se describe en la sección 2.1.

Tabla 2. *Condiciones operativas para experimentos en celdas de difusión y ED*

Condición experimental	Membrana	pH		Duración (h)
		Alimentación	Recepción	
<i>Experimentos de difusión</i>				
<i>a</i>	POMS	3	10	500
<i>b</i>	PDMS	3	10	500
<i>c</i>	AEM tipo I	7	7	350
<i>d</i>	CEM tipo I	7	7	350
<i>e</i>	AEM tipo I	3	10	200
<i>f</i>	AEM tipo I	10	3	200
<i>g</i>	CEM tipo I	3	10	200
<i>h</i>	CEM tipo I	10	3	200
<i>i</i>	AEM tipo II	3	10	200
<i>j</i>	AEM tipo II	10	3	200
<i>k</i>	CEM tipo II	3	10	200
<i>l</i>	CEM tipo II	10	3	200
<i>Experimentos de electrodiálisis</i>				
<i>m</i>	AEM/CEM tipo I	4	4	3
<i>n</i>	AEM/CEM tipo I	4	10	3

2.4. Experimentos de desorción

Se realizaron los experimentos de desorción con el fin de estudiar la adsorción de anilina en las diferentes membranas empleadas en los experimentos de difusión.

Luego de los experimentos de difusión, las unidades fueron vaciadas y, mientras se encontraban sujetadas, ambos compartimentos fueron lavados con agua demineralizada para remover impurezas o contaminantes que pudieran adherirse a los vidrios o a las membranas. Luego, se usaron 150 mL de agua ultra pura (Milli-Q water) para llenar cada compartimento. La unidad se ubicó en los platos agitadores magnéticos, y se dio lugar a los experimentos de remoción. Se recolectaron muestras del compartimento de alimentación y del compartimento de desorción a las 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 48 y 96 horas, y se analizaron mediante espectrofotometría UV como se indica en la sección 2.1.

2.5. Experimentos de electrodiálisis

Para llevar a cabo este estudio se empleó la pila (stack) de electrodiálisis PCell ED (PCA GmbH, Maintal, Alemania), que contiene dos electrodos de titanio recubiertos con una capa de óxido metálico de platino para el cátodo y de iridio para el ánodo, respectivamente. El stack está compuesto por cinco pares de celdas de 8x8 cm² alternando entre AEM I y CEM I; estas membranas fueron acondicionadas con NaCl 1 M antes del montaje. Además, colocaron espaciadores de silicona (de 0,5 mm de grosor) entre las membranas para crear canales para el diluido y concentrado. Se suministró un potencial externo de 7,5 V mediante una fuente de alimentación de laboratorio PS5005 DC (Singen, Alemania).

La unidad de ED se lavó y se almacenó en NaCl de 1M entre cada experimento. Después de cada experimento, la cámara del electrodo fue lavada con agua para remover subproductos de reacción del electrodo.

Los experimentos fueron realizados en modo batch (lote) a temperatura ambiente, y el diluido, concentrado y la solución de enjuague del electrodo (ERS, por sus siglas en inglés) se recircularon a un caudal de 30 L/h empleando una bomba peristáltica (Watson-Marlow 530s, Wilmington, NC, EE.UU.).

En cada experimento, se midió la concentración de los solutos en intervalos de 15 minutos y la duración de cada uno se determinó por la evolución de la concentración en el tiempo y se detuvo una vez que se haya estabilizado.

El compartimento de diluido inicialmente se llenó con 2 L de la solución de anilina con una concentración de 5 mM, mientras que el compartimento de concentrado contenía 3 L de agua ultra pura (Milli-Q water). El pH de ambos compartimentos fue ajustado según las condiciones experimentales definidas en la Tabla 2.

El compartimento del electrodo contenía 2 L de NaNO_3 a una concentración de 5 g/L. Además, se enjuagaron las membranas de ED con 500 mL de anilina con concentración de 5 mM para asegurar su equilibrio. Los experimentos llevados a cabo con ED se realizaron bajo dos condiciones de pH en el compartimento del concentrado, de 4 y 10, como se muestra en la Tabla 2. Por otro lado, el compartimento del diluido se mantuvo a un pH constante de 4. En estos experimentos se recolectaron muestras de 1 mL en intervalos de 15 minutos.

Capítulo 3

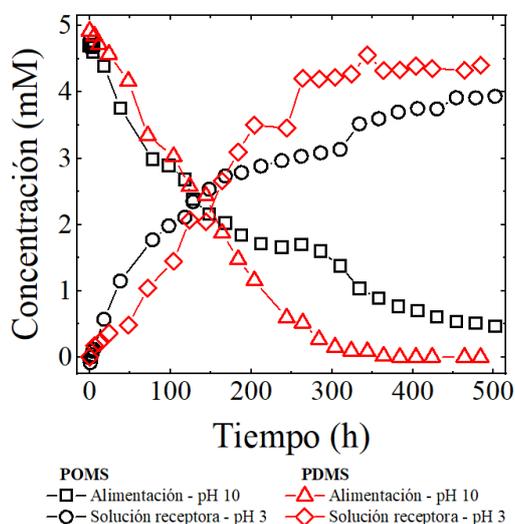
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Esta sección se basa en la investigación de la remoción de anilina de una solución acuosa mediante: (i) La difusión de anilina neutra empleando membranas hidrofóbicas POMS y PDMS, (ii) la difusión de anilina cargada y neutra utilizando membranas de intercambio iónico (IEM) empleando celdas de difusión, y (iii) el transporte de anilina a través de IEM en experimentos ED.

3.1 Difusión de anilina neutra empleando membranas hidrofóbicas POMS y PDMS empleando celdas de difusión

El transporte de la anilina desde el compartimento de alimentación (pH 10) hacia la solución de recepción (pH 3) a través de las membranas hidrofóbicas POMS y PDMS se muestra en la Figura 2.

Figura 2. Perfil de concentración de anilina en membranas POMS y PDMS



A estos niveles de pH se espera que el 99.9% de la anilina se encuentre en su forma neutra en el compartimento de alimentación. Por otro lado, se espera que el 98% de la anilina se encuentre cargada positivamente en la solución de recepción.

En los experimentos en donde se usaron las membranas hidrofóbicas POMS, la concentración de anilina en el compartimento de alimentación bajó de 4.7 a 0.5 mM luego de las

500 horas, alcanzando así un 90% de remoción de anilina. En consecuencia, la concentración de anilina en la solución receptora aumentó de 0 mM a 3.9 mM.

Al realizar el balance de masas al final del experimento, se obtuvo una pérdida del 6%, lo que indica adsorción de anilina en la membrana POMS empleada; esto pudo ser inducido por las interacciones hidrofóbicas con la membrana POMS.

Por otro lado, en la Figura 2 se observa el perfil de concentración de anilina al emplear membranas hidrofóbicas PDMS, este tiene un comportamiento similar al perfil al emplear POMS. Sin embargo, la remoción de anilina alcanzó el 100% a las 384 horas, evidenciando así un transporte más rápido al usar PDMS. En este experimento se observó una pérdida de masa del 10%.

Los flujos iniciales de anilina desde la alimentación, es decir, calculados a partir del régimen lineal inicial, fueron $38.9 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, para POMS y $30.8 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, para PDMS, mostrando así valores similares.

El transporte de la anilina neutra a través de las membranas hidrofóbicas fue inducido por el gradiente de concentración entre la solución de alimentación y la solución receptora. El Log D de la anilina es aproximadamente 0.9, esto describe la hidrofobicidad relativa de la molécula y da lugar a las interacciones con estas membranas [39]. Este transporte se detendría al alcanzar el equilibrio del potencial electroquímico a través de la membrana, sin embargo, para aumentar la remoción de anilina en su forma neutra del compartimento de alimentación, se ajustó el pH de la solución receptora por debajo del pKa de la anilina, de esta forma se protona la molécula y se convierte en un ion anilinio con carga positiva. Por lo tanto, el gradiente de concentración de anilina neutra se mantuvo durante los experimentos, esto favorece el transporte de la anilina desde la alimentación hacia el lado de la separación. En condiciones alcalinas, el porcentaje de especies neutras de anilina es predominante, por ende, el coeficiente de transferencia de masa aumenta.

3.2 Influencia del pH en el transporte de anilina a través de membranas de intercambio iónico

3.2.1 Difusión de anilina a través de IEMs a condiciones de pH neutro en las soluciones de alimentación y de recepción

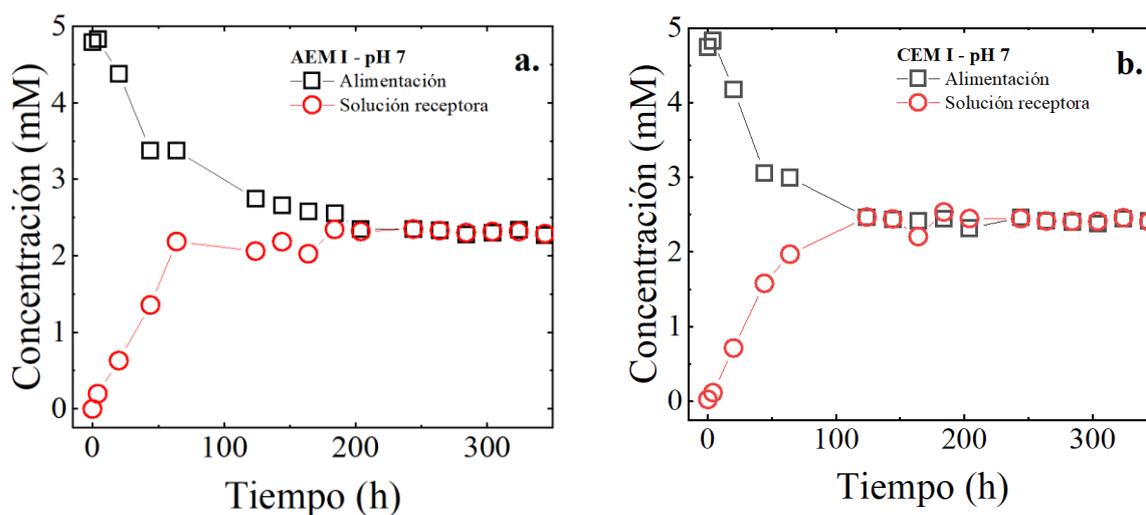
Se estudió el impacto del pH en la difusión de anilina a través de las membranas AEM tipo I y CEM tipo I, se ajustó el pH a 7 en ambos compartimentos para mantener la anilina en su forma neutra y favorecer al transporte de anilina a través del gradiente de concentración, según como se describe en las condiciones experimentales c y de la Tabla 2. Teóricamente, a un pH de 7 la anilina se encuentra en su forma neutra, es por esto que, luego de alcanzar una concentración de equilibrio en los compartimentos, no se debe observar ningún transporte, ya que no existiría ninguna fuerza impulsora.

Con la AEM tipo I, se alcanzó el equilibrio luego de las 220 h, luego de esto el transporte de anilina se detuvo como se observa en la Figura 3a. Por otro lado, con la CEM tipo I se presentó una difusión ligeramente más rápida, alcanzando el equilibrio a 124 horas como se muestra en la figura 3b. En investigaciones previas se reportó un transporte más rápido de fenol [40], compuesto aromático, a través de CEMs, lo que demuestra que la diferencia en la cinética de transporte en AEM y CEM se debe a sus características estructurales. Si bien es cierto que la AEM tipo I es más delgada, esta tiene una menor permeabilidad al agua que la CEM tipo I, lo que sugiere que esta tiene una estructura más densa.

En investigaciones previas como [41], [42] se ha demostrado que las CEM tienen una mayor cantidad de elementos de volumen libre que las AEM, así como también una mayor densidad (g/mL). Sin embargo, la difusión más rápida a través de CEMs también se debe a las interacciones específicas entre la membrana y la anilina, como fue reportado anteriormente [42]. Por lo tanto, las propiedades fisicoquímicas de las IEMs, como los grupos funcionales y los polímeros de la cadena funcional, y de la anilina, como su estructura, Log D y su peso molecular, son clave dentro del transporte.

Los flujos iniciales de anilina desde la alimentación fueron de $43,6 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para la AEM tipo I y $53,2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para la CEM tipo I; estos valores son ligeramente superiores a los obtenidos en las membranas POMS y PDMS. Esto sugiere que las cinéticas de transporte de las IEMs y las membranas hidrofóbicas son similares.

Figura 3. Concentración de anilina en AEM y CEM tipo I a pH 7



3.2.2 Impacto de la variación de pH en las soluciones de alimentación y de recepción en el transporte de anilina

Las membranas de intercambio iónico (IEMs) se caracterizan por su permeabilidad preferencial con los contraiones; sin embargo, puede darse el paso de co-iones a través de ellas debido a la diferencia de potencial químico entre la membrana y la solución [43]. El transporte de anilina en su forma neutra a través de IEMs en función del pH ha sido poco estudiado, es por esto que se experimentó con membranas de diferentes propiedades como se muestran en la Tabla 1, con el propósito de estudiar el transporte de los iones de anilina neutros y con carga positiva empleando AEM tipo I, CEM tipo I, AEM tipo II y CEM tipo II con las condiciones experimentales e al I de la Tabla 2.

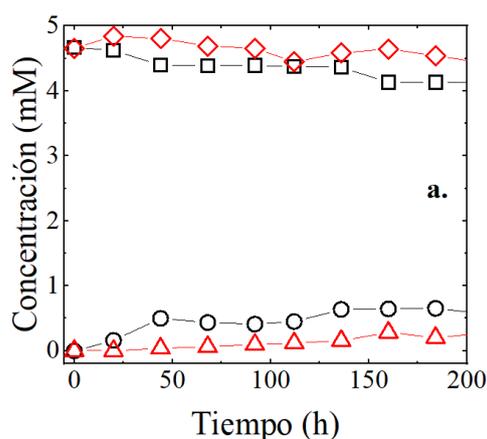
Con un pH 3 se da lugar al transporte de anilina cargada positivamente desde la alimentación a través de la AEM tipo I y II hacia la solución de recepción con un pH 10, donde

se espera que se transforme en anilina neutra (Figura 4a). Las AEMs permitieron el transporte de los co-iones de anilina (cargados positivamente) a pesar de las fuerzas de repulsión electrostáticas. Sin embargo, la cinética de transporte para las AEM tipo I y II fue lenta, se presentaron flujos iniciales de 3,4 y 2,4 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente. Al pasar 200 h de experimento, alrededor del 89% y el 96% de anilina se retuvo en el compartimiento de alimentación para las AEM tipo I y II. Estos valores se aproximan a la permselectividad descrita en la Tabla 1, específicamente, la AEM tipo II demostró mayor permselectividad. Como se mencionó previamente, las IEMs demuestran una permselectividad menor al 100%, esto permite el transporte de coi-ones [44] como se muestra en la figura 5 .

Se observó una diferencia significativa entre el transporte de anilina neutra y cargada a través de AEM tipo I y tipo II. A un pH 10 en el compartimiento de alimentación, se dio lugar a la difusión de anilina neutra a través de la AEM tipo I y II hacia la solución receptora (pH 3, en donde se espera que la anilina se presente de forma cargada positivamente) su transporte fue más rápido debido a la ausencia de la repulsión electrostática (Figura 4b). Por ejemplo, como se muestra en la Figura 5, aproximadamente el 50% y el 72% de la anilina neutra se transportaron luego de 92 y 200 horas, respectivamente. La anilina neutra también mostró difusión a través de la AEM tipo II pero esta fue más lenta. Cabe destacar que el transporte de anilina a través de la AEM tipo I fue más rápida que en la AEM tipo II, sin importar si esta se encontrara en su forma neutra o cargada, lo que indica que la AEM tipo I tiene una mayor permeabilidad a este microcontaminante orgánico y da como resultado flujos iniciales de 38,4 y 19,0 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para el AEM tipo I y II. Estos flujos iniciales se comparan al flujo de anilina a través de la AEM tipo I a un pH 7 (condición c).

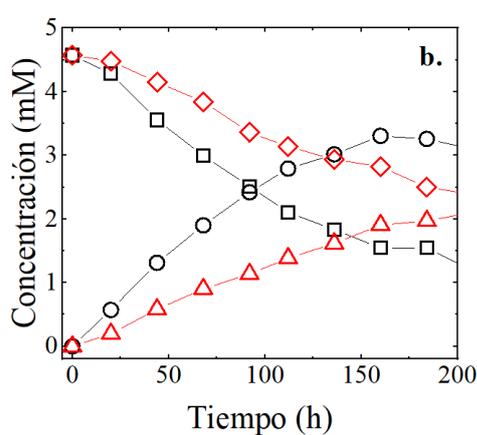
Al realizar los balances de masa, se obtuvo una adsorción insignificante de anilina tanto en la AEM tipo I como en la AEM tipo II.

Figura 4. *Perfiles de concentración de anilina en membranas AEM y CEM (variación de pH)*



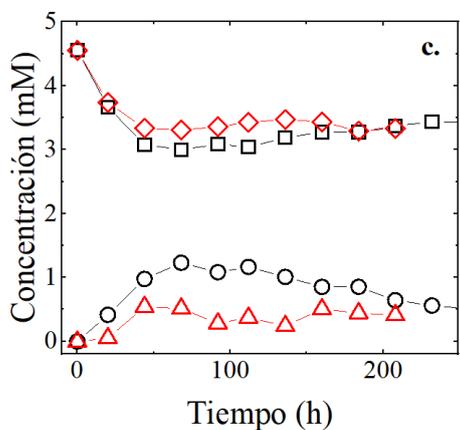
AEM I
 □ Alimentación - pH 3
 ○ Solución receptora - pH 10

AEM II
 ◇ Alimentación - pH 3
 △ Solución receptora - pH 10



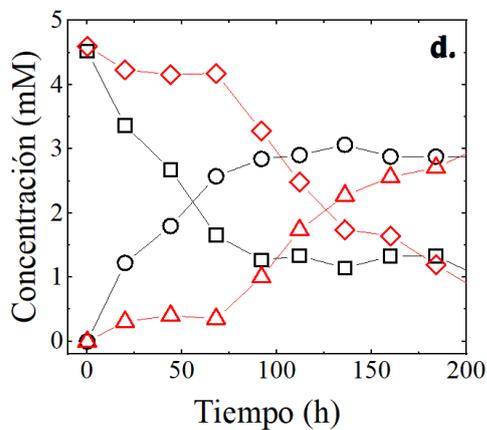
AEM I
 □ Alimentación - pH 10
 ○ Solución receptora - pH 3

AEM II
 ◇ Alimentación - pH 10
 △ Solución receptora - pH 3



CEM I
 □ Alimentación - pH 3
 ○ Solución receptora - pH 10

CEM II
 ◇ Alimentación - pH 3
 △ Solución receptora - pH 10



CEM I
 □ Alimentación - pH 10
 ○ Solución receptora - pH 3

CEM II
 ◇ Alimentación - pH 10
 △ Solución receptora - pH 3

Por el contrario, al experimentar con el transporte de anilina cargada desde el compartimento de alimentación (pH 3) a través de la CEM tipo I y tipo II hacia la solución receptora con pH 10 (en donde se espera que la anilina se vuelva neutra), se demostró un mecanismo de transporte diferente, como se muestra en las figuras 4a y 4c. En estos experimentos, las CEM permitieron el paso del contraión (ion positivo), es decir, sin mostrar fuerzas de repulsión electrostática.

El flujo en este caso inicialmente llega a $56,1 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, y el transporte a través de la CEM tipo I alcanzó el equilibrio aproximadamente a las 50 horas de los experimentos. Luego, la concentración de anilina disminuyó y aumentó lentamente en el compartimento de alimentación y en el compartimento de recepción, este fenómeno puede deberse a la retrodifusión, es decir, la

anilina neutra de la recepción se difunde de nuevo al compartimento de alimentación debido a un mecanismo de gradiente de concentración.

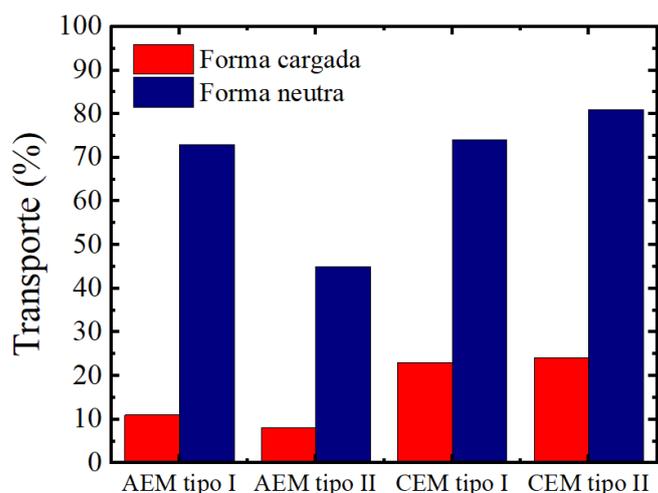
En la figura 4c se puede notar que no se registró ningún transporte adicional, ni se alcanzó el equilibrio. Luego de 200 horas de experimento, aproximadamente el 23% de la anilina se transportó desde la alimentación (Figura 5), mientras que los balances de masa indicaron una posible adsorción del 12% de anilina en la membrana CEM Tipo I. La adsorción de compuestos orgánicos con carga positiva en las CEM (Con carga negativa) se ha reportado en estudios anteriores [45] y se atribuye a las interacciones electrostáticas.

En la CEM tipo II el transporte de anilina desde el compartimento de alimentación disminuyó de forma escalonada en la difusión inicial con un flujo de $46,0 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, y alcanzó el equilibrio a las 50 horas. También se observó el fenómeno de redifusión lenta en la solución de alimentación; sin embargo, el perfil de concentración de anilina en el compartimento de recepción aumentó ligeramente con el tiempo y no tuvo ningún indicio de redifusión, como fue el caso de los experimentos con la CEM tipo I. Al realizar el balance de masas, la CEM tipo II demostró una adsorción de anilina del 22%, este porcentaje es superior a la adsorción de la CEM tipo I. La mayor adsorción de anilina en la CEM tipo II sugiere relaciones más fuertes entre los grupos funcionales o polímeros de la cadena principal de la membrana con la molécula de anilina.

Al igual que en las AEM, se evidenció una diferencia significativa en el transporte entre la anilina neutra y cargada a través de las CEM tipo I y tipo II. La difusión de la anilina neutra (pH 10) desde la alimentación hasta la solución receptora (pH 3) fue considerablemente más rápida debido a la ausencia de repulsión electrostática (figura 4d). Alrededor del 50% de anilina fue transportada a las 52 horas y 127 horas para las CEM tipo I y II, respectivamente, alcanzando flujos iniciales de $68,4$ y $33,7 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Es decir, que la difusión de la anilina neutra fue más rápida con las CEM en comparación de las AEM del mismo tipo. Luego de 200 horas,

aproximadamente el 74% y el 81% de la anilina se transportaron desde la alimentación. Esto es similar a la experimentación anterior y se observó una adsorción aproximada del 12% y 22% de anilina en los CEM tipo I y II, este resultado es similar al anterior y confirma la afinidad de los polímeros CEM por la anilina.

Figura 5. Transporte de anilina cargada y neutra en AEM y CEM



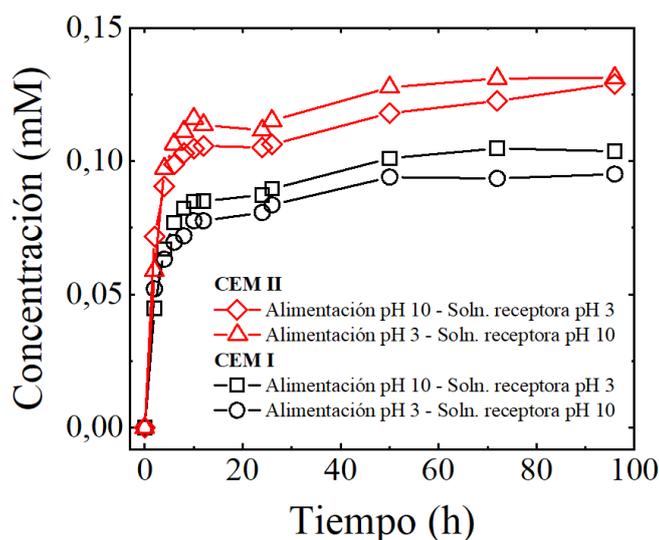
3.3 Desorción de anilina de las EIMs e hidrofóbicas POMS y PDMS

Las membranas POMS y PDMS son hidrofóbicas, por lo que teóricamente adsorben los compuestos protonados. Los experimentos de desorción tuvieron como objetivo investigar la diferencia en la velocidad de desorción en ambos lados de las membranas hidrofóbicas, uno orientado hacia el lado de alimentación (el 99,9% de la anilina era neutra) y el otro hacia el lado del permeado (el 98% de la anilina estaba cargada). A pesar de la adsorción del 6% y 10% presentada por la POMS y PDMS, respectivamente, no se detectó desorción luego de analizar las muestras; esto quiere decir que la adsorción orgánica es irreversible en estas membranas hidrofóbicas y, por ende, hay fuertes interacciones entre los polímeros de las membranas y la anilina.

En las membranas AEM tipo I y II no se observó desorción en ninguno de sus lados, a pesar de la adsorción insignificante observada; esto indica que las interacciones entre los

polímeros que forman las AEM y la estructura de la anilina son mínimas. Sin embargo, se observó la desorción de ambos lados de las membranas CEM tipo I y II, incluso cuando las superficies de las membranas se expusieron a diferentes condiciones de pH (Figura 6). Se observó una mayor desorción de anilina en las membranas CEM tipo II, debido a que estas membranas son 20% más gruesas que las CEM tipo I, esto contribuye a que existieran más sitios disponibles para la desorción. La cantidad de anilina producto de la desorción fue mínima comparado con los valores de adsorción, esto indica que la adsorción de anilina en las CEM puede ser reversible, a diferencia de lo ocurrido en las membranas hidrofóbicas.

Figura 6. Desorción de anilina en membranas CEM tipo I y tipo II



3.4 Remoción de anilina usando electrodiálisis (ED)

La influencia del pH en el transporte de anilina cargada mediante ED fue estudiada en las condiciones experimentales *m* y *n* (pH 4 en el diluido, pH de 4 y 10 en el concentrado). El pH se ajustó a tiempo real durante los experimentos para mantener las condiciones experimentales deseadas, y se aplicó un potencial eléctrico constante de 7,5 V.

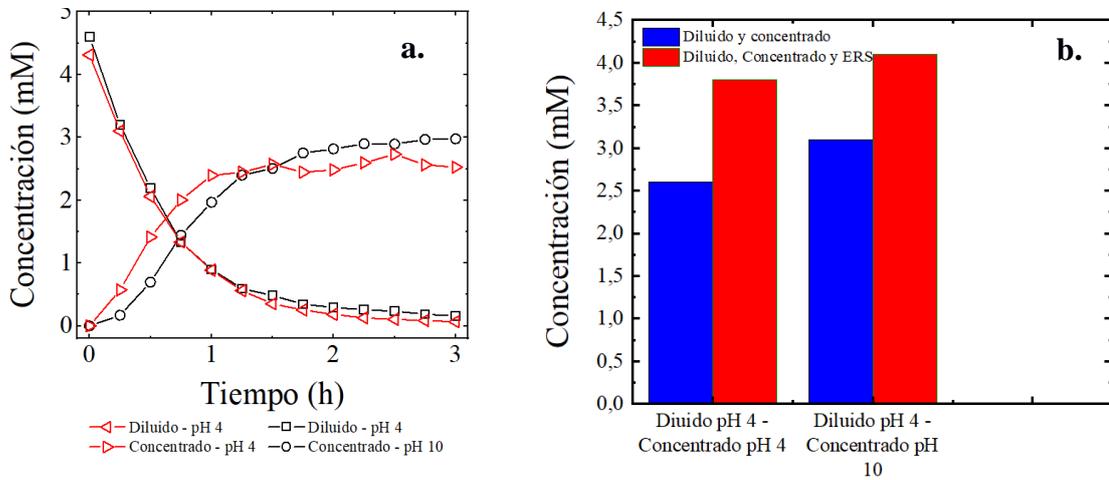
Los experimentos de las condiciones *m* y *n* demostraron un perfil de remoción de anilina similar: disminución rápida inicial de la concentración de anilina en el compartimento diluido, se

obtuvieron flujos iniciales de 124,7 y 135,4 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para pH 4 y 10 en el compartimento concentrado, respectivamente, debido a la electromigración. También se evidenció un aumento más lento de la concentración de anilina en el compartimento de concentrado como se muestra en la figura 7a.

Luego de 3 horas de experimentación, se logró transportar el 97% y 96% de anilina en las condiciones experimentales m (pH 4 en el concentrado) y n (pH 10 en el concentrado), respectivamente. Por ende, el pH del compartimento concentrado no influyó significativamente en la eficiencia de remoción de anilina cargada en el compartimento del diluido usando ED. Sin embargo, la disminución de la concentración de anilina en el diluido no se tradujo al aumento en el compartimento concentrado, aproximadamente el 30% de la anilina no se contabilizó en el balance de masa de ambos experimentos. Por lo tanto, fue necesario investigar el transporte de anilina hacia la solución del electrodo.

La concentración de anilina en el electrodo fue medida y se confirmó la persistencia de esta; su concentración aumentó gradualmente conforme avanzaba el experimento, es por esto que fue considerada en el balance de masas como se muestra en la figura 7b. Se registró una adsorción del 13% de anilina en la condición experimental m (pH 4 en el concentrado) y en la condición n (pH 10 en el concentrado) una adsorción del 11%. Como se evidenció anteriormente, la adsorción de anilina ocurre preferentemente en las membranas CEM tipo I.

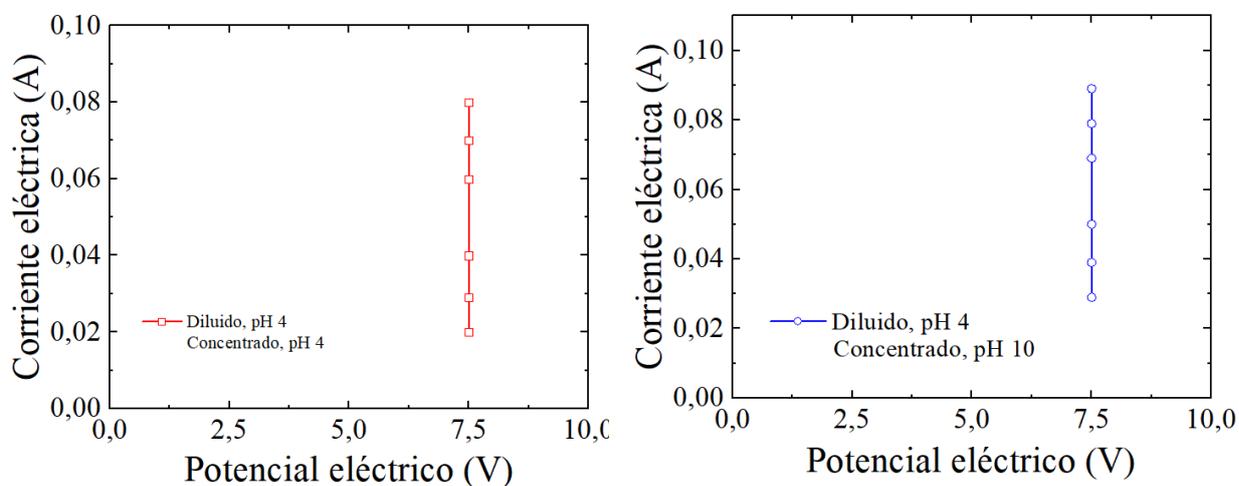
Figura 7. Perfiles de concentración de anilina y balances de masa de concentración de anilina en el sistema ED



3.4.1 Curva de corriente-voltaje

Durante los experimentos de ED se observó una disminución de la corriente eléctrica, esto se atribuye a una menor conductividad eléctrica en el sistema. La curva de corriente-voltaje representa las propiedades eléctricas de las membranas y de la conductividad de la solución, brinda información sobre el transporte de iones, incluida la polarización de la concentración [46]. Como se puede notar en la Figura 8, mientras el potencial eléctrico se mantuvo constante a 7,5 V, la corriente eléctrica disminuyó durante cada condición experimental a medida que la anilina se transportaba desde el diluido al concentrado. Como resultado, la resistencia de la membrana incrementó, esto debido a que el fenómeno de polarización de la concentración puede generar una resistencia adicional para el transporte de iones a través de la membrana.

Figura 8. Curvas de corriente-voltaje en el compartimento de concentrado



El decrecimiento de la corriente puede ser inducido por la acumulación de fouling en las membranas [43]. Específicamente, el fouling orgánico en la superficie y en el interior de las IEM puede originarse de las interacciones electrostáticas e hidrofóbicas [47], [48]. La película del fouling aumenta la resistencia de las membranas, y por ende, disminuye la densidad de la corriente. Los resultados de los experimentos de desorción también confirmaron la adsorción de anilina en los CEMs.

3.4.2 Transferencia de agua

Se monitorearon los volúmenes de las soluciones en el compartimento del diluido, concentrado y ERS, en donde se registró un cambio gradual de volumen durante todos los experimentos. En promedio, disminuyó 200 mL en el diluido, y en las soluciones de concentrado y ERS se notó un aumento correspondiente, esta transferencia de agua se debe a la electroósmosis. La primera capa de hidratación de la anilina está conformada por 26 moléculas de agua, con 6.7 alrededor del grupo $-NH_2$ [49]. Debido a las interacciones polares, las moléculas de agua se enlazan al ion y se mueven a través de la membrana. Este comportamiento también explica la presencia de anilina en la solución ERS.

Capítulo 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

Este estudio tuvo como objetivo principal estudiar la influencia del pH en el mecanismo de transporte de la anilina a través de membranas hidrofóbicas (POMS y PDMS) y en membranas de intercambio iónico (AEM y CEM), para esto se ensayaron experimentos empleando celdas de difusión y electrodiálisis a diferentes condiciones de pH, de esta forma se transportó anilina en su forma neutra y cargada.

Al realizar los experimentos en las celdas de difusión, la anilina se transportó a través de las membranas hidrofóbicas POMS y PDMS; estas mostraron resultados similares, alcanzando la remoción del 90% y 100% de anilina, respectivamente. La mayor contribución del transporte de anilina neutra se debió al gradiente de concentración a través de la membrana.

Al emplear IEM en las celdas de difusión, se confirmó que no es posible excluir los coiones (cargados positivamente), en donde su selectividad ensayada fue similar a la proporcionada por el fabricante. La anilina cargada positivamente fue transportada a través de las AEMs desde la alimentación hasta el compartimento de recepción, demostrando así el transporte de coiones.

Al realizar una comparación de la difusión de anilina, en su estado neutro y cargado, a través de las IEM en las diferentes condiciones de pH en los compartimentos de alimentación y recepción, se demostró que el transporte es más lento cuando la anilina se encuentra protonada y un transporte más rápido cuando se encuentra en su forma neutra.

Las IEM de tipo II demostraron un transporte más lento al compararlas con las IEM de tipo I; esto se debe a la naturaleza más densa de las membranas de tipo II. La carga del grupo funcional de las membranas no significó un papel representativo en el transporte de anilina, este transporte fue causado por el gradiente químico más que por las interacciones electroquímicas.

Al realizar experimentos con ED se logró estudiar la influencia del potencial eléctrico externo y el pH en el transporte de anilina cargada, y se demostró que la variación de pH en el compartimento del concentrado no influyó en el transporte de anilina. Todas las condiciones de pH ensayadas en laboratorio se caracterizaron por tener un transporte rápido y remoción de anilina entre el 96 y 97%. El flujo de anilina observado en los experimentos ED fue significativamente más alto que los obtenidos en los experimentos con las celdas de difusión. Sin embargo, con los experimentos de ED alrededor del 30% de la anilina se transportó al ERS, el 10% del flujo de agua disminuyó en el diluido, por lo consiguiente, este 10% aumentó en el compartimento de solución y concentrado del ERS; este transporte de masas se debió a la electroósmosis.

4.2 Recomendaciones

Es recomendable considerar la concentración inicial de anilina en el agua de alimentación y la velocidad de flujo transversal, ya que son variables que influyen en el transporte y eficiencia de las membranas. Estas variables son clave para futuras investigaciones; su optimización permitirá mejorar el diseño y la escalabilidad del proceso.

Además, se recomienda ensayar estas tecnologías con efluentes industriales reales para investigar cómo la presencia de otros compuestos orgánico afecta el transporte de anilina en sus formas neutra y cargada.

Referencias

- [1] B. Szczepanik y P. Słomkiewicz, “Photodegradation of aniline in water in the presence of chemically activated halloysite”, *Appl. Clay Sci.*, vol. 124–125, pp. 31–38, may 2016, doi: 10.1016/j.clay.2016.01.045.
- [2] T.-H. Chen, Y.-A. Chen, S.-W. Tsai, D.-M. Wang, y C.-H. Hou, “Development of an integrated capacitive-electrodialysis process (CapED) for continuous, low-energy electrochemical deionization”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 274, p. 119063, nov. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119063.
- [3] G. Choi *et al.*, “Exposure to melamine and its derivatives and aromatic amines among pregnant women in the United States: The ECHO Program”, *Chemosphere*, vol. 307, p. 135599, nov. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135599.
- [4] X. Li, X. Jin, N. Zhao, I. Angelidaki, y Y. Zhang, “Efficient treatment of aniline containing wastewater in bipolar membrane microbial electrolysis cell-Fenton system”, *Water Res.*, vol. 119, pp. 67–72, ago. 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.04.047.
- [5] H.-Y. Fu *et al.*, “Study of the Removal of Aniline from Wastewater via MEUF Using Mixed Surfactants”, *Water*, vol. 9, núm. 6, p. 365, may 2017, doi: 10.3390/w9060365.
- [6] Y. Chen *et al.*, “Unraveling the complexities of Cd-aniline composite pollution: Insights from standalone and joint toxicity assessments in a bacterial community”, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 265, p. 115509, oct. 2023, doi: 10.1016/j.ecoenv.2023.115509.
- [7] P. Li, J. Shi, y H. Gao, “Remediation of aniline-contaminated groundwater by activated persulfate and its environmental risks”, *Chem. Ind. Eng. Prog.*, vol. 41, p. 2753, 2022.
- [8] Y. Cui, X. Y. Liu, T. S. Chung, M. Weber, C. Staudt, y C. Maletzko, “Removal of organic micro-pollutants (phenol, aniline and nitrobenzene) via forward osmosis (FO) process: Evaluation of FO as an alternative method to reverse osmosis (RO)”, *Water Res.*, vol. 91, pp. 104–114, mar. 2016, doi: 10.1016/J.WATRES.2016.01.001.
- [9] J. Zhu, J. Yao, Y. Cao, W. Pang, T. Š. Knudsen, y J. Liu, “Degradation of aniline via microbial treated post Fe(II) or Co(II)/PMS advanced oxidation processes”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 359, p. 130809, jun. 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2024.130809.
- [10] F. C. Ferreira, S. Han, y A. G. Livingston, “Recovery of Aniline from Aqueous Solution Using the Membrane Aromatic Recovery System (MARS)”, 2002, doi: 10.1021/ie010746l.
- [11] S. Han, F. C. Ferreira, y A. Livingston, “Membrane aromatic recovery system (MARS) — a new membrane process for the recovery of phenols from wastewaters”, *J. Memb. Sci.*, vol.

- 188, núm. 2, pp. 219–233, jul. 2001, doi: 10.1016/S0376-7388(01)00377-5.
- [12] J. Sawai, N. Ito, T. Minami, y M. Kikuchi, “Separation of low volatile organic compounds, phenol and aniline derivatives, from aqueous solution using silicone rubber membrane”, *J. Memb. Sci.*, vol. 252, núm. 1–2, pp. 1–7, abr. 2005, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2004.06.018.
- [13] J. S. Park, J. H. Choi, J. J. Woo, y S. H. Moon, “An electrical impedance spectroscopic (EIS) study on transport characteristics of ion-exchange membrane systems”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 300, núm. 2, pp. 655–662, ago. 2006, doi: 10.1016/J.JCIS.2006.04.040.
- [14] T. Xu, “Ion exchange membranes: State of their development and perspective”, *J. Memb. Sci.*, vol. 263, núm. 1–2, pp. 1–29, oct. 2005, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2005.05.002.
- [15] T. Eregowda y S. Mohapatra, “Fate of Micropollutants in Engineered and Natural Environment”, 2020, pp. 283–301. doi: 10.1007/978-981-15-4668-6_15.
- [16] N. A. Abbasi, S. U. Shahid, M. Majid, y A. Tahir, “Ecotoxicological risk assessment of environmental micropollutants”, en *Environmental Micropollutants*, Elsevier, 2022, pp. 331–337. doi: 10.1016/B978-0-323-90555-8.00004-0.
- [17] A. Khan *et al.*, “Removal of micropollutants”, en *Environmental Micropollutants*, Elsevier, 2022, pp. 443–461. doi: 10.1016/B978-0-323-90555-8.00012-X.
- [18] P. Hlavínek y A. Žižlavská, “Occurrence and Removal of Emerging Micropollutants from Urban Wastewater”, 2018, pp. 231–254. doi: 10.1007/978-3-319-79014-5_11.
- [19] M. Zhao, X. Yang, Y. Li, X. Zhang, y W. Chang, “Spectrophotometric Determination of Aniline in Polluted Surface Water and Wastewater – Improved Reagents in Test Kit Format”, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 81, núm. 4, pp. 323–330, dic. 2001, doi: 10.1080/03067310108044252.
- [20] F. Zhang *et al.*, “Treatment of Aniline Wastewater by Membrane Distillation and Crystallization”, *Membranes (Basel)*, vol. 13, núm. 6, p. 561, may 2023, doi: 10.3390/membranes13060561.
- [21] J. Sheng, J. Xu, B. Qin, y H. Jiang, “Three-dimensional flower-like magnetic CoFe-LDHs/CoFe₂O₄ composites activating peroxymonosulfate for high efficient degradation of aniline”, *J. Environ. Manage.*, vol. 310, p. 114693, may 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.114693.
- [22] I. Y. Sapurina y J. Stejskal, “The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products”, *Russ. Chem. Rev.*, vol. 79, núm. 12, pp. 1123–1143, ene. 2011, doi: 10.1070/RC2010v079n12ABEH004140.
- [23] S. Kandasamy, S. A. Babu, S. J. B. Dwaraka, M. Naveenkumar, N. P. Nandakumar, y K. Subbiah, “Avenues and opportunities of detoxification of micropollutants from industrial

- effluent using advanced biological treatment techniques”, en *Emerging Innovative Trends in the Application of Biological Processes for Industrial Wastewater Treatment*, Elsevier, 2024, pp. 27–41. doi: 10.1016/B978-0-443-13561-3.00009-0.
- [24] A. A. Gürten, S. Uçan, M. A. Özler, y A. Ayar, “Removal of aniline from aqueous solution by PVC-CDAE ligand-exchanger”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 120, núm. 1–3, pp. 81–87, abr. 2005, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.11.031.
- [25] Y. Jiang, Y. Shang, J. Zhou, K. Yang, y H. Wang, “Characterization and biodegradation potential of an aniline-degrading strain of *Pseudomonas* JA1 at low temperature”, *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, núm. 52, pp. 25011–25017, nov. 2016, doi: 10.1080/19443994.2016.1149889.
- [26] C. Kumar, A. K. Gautam, D. K. Kushwaha, y C. Choudhary, “Removal of Phenylamine Using Advanced Oxidation Process by UV/Peroxy Disulphate from Waste Water”. el 26 de agosto de 2022. doi: 10.21203/rs.3.rs-1930504/v1.
- [27] J. Mohamadiyan, G. Shams-Khoramabadi, B. Mussavi, S. A.; Kamarehie, Y. Dadban Shahamat, y H. Godini, “Aniline Degradation Using Advanced Oxidation Process by UV/Peroxy Disulfate from Aqueous Solution”, *Int. J. Eng.*, vol. 30, núm. 5, pp. 684–690, 2017, doi: 10.5829/idosi.ije.2017.30.05b.08.
- [28] N. Shehata *et al.*, “Membrane-based water and wastewater treatment technologies: Issues, current trends, challenges, and role in achieving sustainable development goals, and circular economy”, *Chemosphere*, vol. 320, p. 137993, abr. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.137993.
- [29] J. Wang, S. C. Abbas, L. Li, C. C. Walker, Y. Ni, y Z. Cai, “Cellulose Membranes: Synthesis and Applications for Water and Gas Separation and Purification”, *Membranes (Basel)*, vol. 14, núm. 7, p. 148, jun. 2024, doi: 10.3390/membranes14070148.
- [30] O. T. Mahlangu, M. M. Motsa, F. I. Hai, y B. B. Mamba, “Role of Membrane–Solute Affinity Interactions in Carbamazepine Rejection and Resistance to Organic Fouling by Nano-Engineered UF/PES Membranes”, *Membranes (Basel)*, vol. 13, núm. 8, p. 744, ago. 2023, doi: 10.3390/membranes13080744.
- [31] M. F. A. Al-Ogaili *et al.*, “Enhancing Hydrophobic/Hydrophilic Dual-Layer Membranes for Membrane Distillation: The Influence of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Particle Size and Concentration”, *Sustainability*, vol. 15, núm. 20, p. 14931, oct. 2023, doi: 10.3390/su152014931.
- [32] K. Filian *et al.*, “The Effect of pH on Aniline Removal from Water Using Hydrophobic and Ion-Exchange Membranes”, *Water*, vol. 17, núm. 4, p. 547, feb. 2025, doi:

- 10.3390/w17040547.
- [33] J. Ran *et al.*, “Ion exchange membranes: New developments and applications”, *J. Memb. Sci.*, vol. 522, pp. 267–291, ene. 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2016.09.033.
- [34] J. V. Watson y C. Dive, “Membrane Transport Dynamics”, en *Flow and Image Cytometry*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996, pp. 21–46. doi: 10.1007/978-3-642-61115-5_2.
- [35] W. L. Backes, “Passive Diffusion of Drugs Across Membranes☆”, en *Reference Module in Biomedical Sciences*, Elsevier, 2015. doi: 10.1016/B978-0-12-801238-3.05215-6.
- [36] L. Giorno, H. Strathmann, y E. Drioli, “The Principle of Electrodialysis”, en *Encyclopedia of Membranes*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, pp. 1–5. doi: 10.1007/978-3-642-40872-4_2228-1.
- [37] P. Zhang *et al.*, “pH-modulated oxidation of organic pollutants for water decontamination: A deep insight into reactivity and oxidation pathway”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 471, p. 134393, jun. 2024, doi: 10.1016/j.jhazmat.2024.134393.
- [38] B. Amini, “Amines, Aromatic, Aniline and Its Derivatives”, en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, 2000. doi: 10.1002/0471238961.0114091201130914.a01.
- [39] L. K. Schnackenberg y R. D. Beger, “Whole-Molecule Calculation of Log P Based on Molar Volume, Hydrogen Bonds, and Simulated ¹³C NMR Spectra”, *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 45, núm. 2, pp. 360–365, mar. 2005, doi: 10.1021/ci049643e.
- [40] F. J. Borges, H. Roux-de Balman, y R. Guardani, “Investigation of the mass transfer processes during the desalination of water containing phenol and sodium chloride by electrodialysis”, *J. Memb. Sci.*, vol. 325, núm. 1, pp. 130–138, nov. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.07.017.
- [41] M. Roman, P. Roman, R. Verbeke, y A. Verliefe, “Non-steady diffusion and adsorption of organic micropollutants in ion-exchange membranes: Effect of the membrane thickness”, *iScience*, vol. 24, núm. 2, 2021, doi: 16/j.isci.202.
- [42] L. Ma *et al.*, “Transport of organic solutes in ion-exchange membranes: Mechanisms and influence of solvent ionic composition”, *Water Res.*, vol. 190, p. 116756, feb. 2021, doi: 10.1016/j.watres.2020.116756.
- [43] K.-V. Nunes, S.P.; Peinemann, *Membrane Technology: In the Chemical Industry*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2006.
- [44] R. Pärnamäe *et al.*, “Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications”, *J. Memb. Sci.*, vol. 617, p. 118538, ene. 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118538.

- [45] M. Roman *et al.*, “Effect of pH on the transport and adsorption of organic micropollutants in ion-exchange membranes in electro dialysis-based desalination”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 252, p. 117487, dic. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117487.
- [46] J.-H. Choi, H.-J. Lee, y S.-H. Moon, “Effects of Electrolytes on the Transport Phenomena in a Cation-Exchange Membrane”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 238, núm. 1, pp. 188–195, jun. 2001, doi: 10.1006/jcis.2001.7510.
- [47] J. Kipling, *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*. Cambridge, MA, USA: Academic Press, 2013.
- [48] S. Mikhaylin y L. Bazinet, “Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 229, pp. 34–56, mar. 2016, doi: 10.1016/j.cis.2015.12.006.
- [49] M. V. Fedotova y S. E. Kruchinin, “The hydration of aniline and benzoic acid: Analysis of radial and spatial distribution functions”, *J. Mol. Liq.*, vol. 179, pp. 27–33, mar. 2013, doi: 10.1016/j.molliq.2012.11.031.

Apéndices

Apéndice A – Investigaciones publicadas producto de este trabajo

Article

The Effect of pH on Aniline Removal from Water Using Hydrophobic and Ion-Exchange Membranes

Karla Filian ¹, Jonathan I. Mendez-Ruiz ¹, Daniel Garces ¹, Kateryna Reveychuk ², Lingshan Ma ^{2,3}, Jesus R. Melendez ⁴, Claudia Díaz-Mendoza ⁵, Emile Cornelissen ^{2,3,6}, Priscila E. Valverde-Armas ¹ and Leo Gutierrez ^{2,3,4,7,*}

¹ Faculty of Engineering in Earth Sciences, ESPOLE Polytechnic University, Campus Gustavo Galindo, Km. 30.5 Vía Perimetral, Guayaquil 090902, Ecuador; kfilian@espol.edu.ec (K.F.); jonimend@espol.edu.ec (J.I.M.-R.); ogarces@espol.edu.ec (D.G.); priesval@espol.edu.ec (P.E.V.-A.)

² Particle and Interfacial Technology Group, Ghent University, 9000 Ghent, Belgium; kateryna.reveychuk@ugent.be (K.R.); lingshan.ma@ugent.be (L.M.); emile.cornelissen@kwrwater.nl (E.C.)

³ Centre for Advanced Process Technology for Urban Resource Recovery (CAPTURE), 9052 Zwijnaarde, Belgium

⁴ Engineering, Technology, and Sustainable Renewable Energy Research Group, Catholic University of Santiago of Guayaquil, Guayaquil 090615, Ecuador; jesus.melendez@cu.ucsg.edu.ec

⁵ Faculty of Engineering, Universidad Tecnológica de Bolívar, Cartagena 130001, Colombia; cdiaz@utb.edu.co

⁶ KWR Water Research Institute, Groningehaven 7, 3433 PE Nieuwegein, The Netherlands

⁷ Facultad del Mar y Medio Ambiente, Universidad del Pacífico, Guayaquil 090603, Ecuador

* Correspondence: leonardo.gutierrezgarces@ugent.be; Tel.: +32-(0)-468-358-104

Abstract: The presence of aniline, a toxic aromatic amine, has been recorded in different industrial wastewaters. This study aims to investigate the transport of charged and neutral aniline species in aqueous solutions through hydrophobic and ion-exchange membranes (IEMs). Hydrophobic polyoctylmethylsiloxane (POMS) and polydimethylsiloxane (PDMS) membranes and cationic (CEMs) and anionic (AEMs) exchange membranes were tested using diffusion cells and electrodialysis (ED). Diffusion experiments showed that neutral aniline removal reached 90% with POMS and 100% with PDMS due to the concentration gradient between feed (pH = 10) and receiving (pH = 3) solutions. For IEMs, neutral aniline exhibited a faster transport than charged species, with neutral-to-charged transport ratios of 6.6:1 for AEMs and 3.2:1 for CEMs, type I. During ED experiments, an external electric potential increased the charged aniline transport, achieving higher initial fluxes ($124.7 \text{ mmol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ at pH 4) compared to neutral aniline (43.6 and $53.2 \text{ mmol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ for AEMs and CEMs, type I). ED also demonstrated that charged aniline can be removed up to 97% using IEMs. These findings demonstrate the effectiveness of hydrophobic and IEMs in removing aniline, providing insights into its transport mechanism, contributing to the optimization of membrane technologies in treating industrial wastewater effluents, and environmental sustainability.

Keywords: aniline; hydrophobic membranes; electrical gradient; ion-exchange membranes



Academic Editor: Nelson M. Anaya

Received: 14 January 2025

Revised: 6 February 2025

Accepted: 12 February 2025

Published: 14 February 2025

Citation: Filian, K.; Mendez-Ruiz, J.I.; Garces, D.; Reveychuk, K.; Ma, L.; Melendez, J.R.; Díaz-Mendoza, C.; Cornelissen, E.; Valverde-Armas, P.E.; Gutierrez, L. The Effect of pH on Aniline Removal from Water Using Hydrophobic and Ion-Exchange Membranes. *Water* **2025**, *17*, 547. <https://doi.org/10.3390/w17040547>

Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The World Health Organization has recently acknowledged the importance of evaluating and regulating risks using combined toxicity data from organic compounds [1,2]. Aniline is one of the most toxic organic compounds widely used as an industrial chemical, being highly reactive toward electrophilic aromatic substitution [3]. Research has shown that aniline has carcinogenic, teratogenic, and mutagenic properties [4–6], impacting the

skin, lungs, and stomach and changing the pathway oxygen takes when it is absorbed in blood [7].

Also known as benzene-amine, phenylamine, or aminobenzene, aniline consists of a benzene ring attached to an amino group ($-\text{NH}_2$), and it is a primary aromatic amine manufactured and used by diverse industries such as petrochemical, pharmaceutical, and agrochemical [8]. Several methods can be used for aniline production. The most common are the catalytic reduction of nitrobenzene in the presence of iron, the catalytic reaction of chlorobenzene and aqueous ammonia at elevated temperatures and pressures, and the ammonolysis of phenol [9]. The global aniline market reached 9.9 million tons in 2023 and is forecast to reach 15.2 million tons by 2032 [10].

The presence of aniline has been confirmed in wastewater from pharmaceutical and chemical industries, with concentrations reaching 2480 mg/L and 1370 mg/L, respectively [11,12]. The annual emissions of aniline into aquatic ecosystems (i.e., bioaccumulation in groundwater sediments in a half-life of approximately 1000 days and a natural photolysis in surface water of 18 days) are estimated at 30,000 tons due to the illegal dumping of municipal and industrial wastewater, excessive use of pesticides, and accidental leaks [1,13]. Different treatment processes are used to remove aniline. Recent technologies include combined microbial treatment and advanced oxidation process (AOP), which reaches a removal rate of 99.89%; AOP using activated persulfate, which achieves removals of 83%; and forward osmosis (FO), attaining 90% removals [12,14,15]. The first notable case of widespread poisoning was linked to the discharge of industrial waste containing synthetic dyes with aniline in the 1860s, where a factory operated by Müller-Pack in Basel, Switzerland, caused aniline concentrations to exceed 210 mg/L in groundwater sources used for domestic purposes [16]. More recently, China, one of the world's largest producers of textiles and dyes, has faced challenges associated with the discharge of aniline-enriched effluents. In the Guangdong province, a wool printing and dyeing company released wastewater containing aniline concentrations of up to 10 mg/L into local waterways and streams after inadequate wastewater treatment [17]. Although aniline is susceptible to photodegradation and biodegradation, it is essential to remove it from wastewater before it enters the aquatic systems [18]. Effluents containing aniline can be treated using various methods, including distillation, adsorption, ligand exchange, advanced oxidation, and biodegradation [19–21].

Briefly, the application of pseudomonas strains demonstrated the ability to degrade 1600 mg/L of aniline with high efficiency, achieving optimal growth within a pH ranging from 5 to 9. Under ideal conditions (pH 7, 25 °C), approximately 800 mg/L of aniline was almost entirely degraded within 24 h [22]. Additionally, Zhu et al. [15] evaluated the efficiency of a combined microbiological and advanced oxidation process (AOP) for aniline degradation. Using *Staphylococcus aureus* CUGB-LJL5 followed by an AOP, this method successfully removed high concentrations of aniline (1000 mg/L), achieving a degradation rate of 99.9%, leaving only 1.1 mg/L remaining. Optimal conditions for this process included the addition of 5 mM peroxymonosulfate (PMS) and 1 mM Fe (II) after inoculation with a 3% bacterial culture for 96 h at pH 7 and at 30 °C. The electrochemical oxidation of aniline in the presence of NaCl and Na_2SO_4 , as reported by Li et al. [23], revealed that approximately 70% of aniline could be degraded within 2 h of exposure. Another alternative for wastewater management utilized dielectric barrier discharges (DBD) at atmospheric pressure, achieving an 84.3% removal of aniline after 10 min of DBD treatment with a discharge power of 21.5 W [24]. Advanced oxidation processes (AOP) show great potential for the removal of these organic pollutants [25]. Nevertheless, these above-described processes can be costly and technically challenging.

Aniline removal methods based on membrane technology are also being developed. Membranes play an important role in separation processes. Briefly, direct membrane filtration (DMF) systems using ultrafiltration membranes have shown a similar recovery of organic matter and nutrients from synthetic and real wastewater [26]. Furthermore, strategies combining backwashing with mechanical methods have been developed to generate shear without promoting aerobic microbial activity. These processes can reduce membrane fouling in municipal wastewater DMF and allow for sustainable municipal wastewater treatment [27]. Also, a moving bed biofilm reactor (MBBR) has been used as a pretreatment for DMF systems. The MBBR pretreatment can considerably mitigate membrane fouling in DMF, including removing small organic molecules and degrading UV-sensitive biopolymers [28]. For instance, the membrane aromatic recovery system (MARS) and permeation and chemical desorption (PCD) methods have proved to be effective for the removal of aromatic amines (e.g., aniline) [29–31]. Nonporous polydimethylsiloxane (PDMS) or polyoctylmethylsiloxane (POMS) hydrophobic membranes have been used to selectively transport aromatic compounds in a neutral form and reject their charged forms. Remarkably, electrodialysis (ED) and ion-exchange membranes (IEMs) have been widely used for different separation processes such as the desalination of water, recovery of bases and acids from waste streams, and removal of nitrite ions from groundwater [32,33]. Also, ED is a promising method of treatment of the organic pollutants-contaminated wastewater streams and has been studied for the removal of a mix of organic compounds as a part of a desalination process [34–36]. Nevertheless, no studies have investigated the transport mechanisms of organic micropollutants in their neutral and charged form through ion-exchange membranes as a function of solution pH.

The main objective of this research is to investigate the influence of pH on the mechanisms of the transport of aniline through hydrophobic POMS and PDMS membranes and ion-exchange membranes of different characteristics (i.e., thickness, ion-exchange capacity, electrical resistance, and water permeation), focusing on the influence of pH. The transport of aniline was investigated at the single membrane level (i.e., using two-compartment diffusion cells) and using an ED membrane stack. Additionally, desorption experiments were conducted to study the adsorption of aniline in the membranes. These results emphasize both the strengths and limitations of hydrophobic and ion-exchange membranes in removing aniline from aqueous solutions.

2. Materials and Methods

2.1. Chemical Reagents and Analytical Tools

Aniline (analytical grade > 99.5%, Sigma-Aldrich, Bornem, Belgium) was prepared at a final concentration of 5 mM. The solution was heated to 45 °C and kept in an ultrasound bath (S 100 H, Elmasonic, Singen, Germany) until completely dissolved. The pH of aniline was adjusted to pH 3 and pH 10 using 0.1 M HCl and NaOH, respectively, to achieve a positive and a neutral charge. The concentration of aniline at different pH conditions was measured by UV-spectrophotometry (UV-1600 PC, VWR, Leuven, Belgium) at specific wavelengths (232 nm for pH 3 and 230 nm for pH 7 and 10, respectively).

2.2. Hydrophobic and Ion-Exchange Membranes

Hydrophobic polyoctylmethylsiloxane (POMS) and polydimethylsiloxane (PDMS) membranes on polyacrylonitrile support and polyester nonwoven were supplied by the Center for Membranes and Structured Materials of the Institute of Polymer Research of the Helmholtz-Zentrum, Geesthacht, Germany. The anion and cation exchange membranes selected for this study were provided by Fujifilm (FF, Tilburg, The Netherlands) and termed AEM I, CEM I, AEM II, and CEM II (Table A1).

2.3. Two-Compartment Diffusion Cell Experiments

Two-compartment diffusion cells separated by a flat membrane (active area: 5.9 cm²) were used to investigate the transport of aniline through different types of membranes under different pH conditions. The design of the diffusion cell setup was described elsewhere [37,38], and is shown in Figure A1. Briefly, the two compartments were filled with a 150 mL feed (containing aniline) and 150 mL receiving solution (Milli-Q water) without adding extra salts to avoid osmotic pressure differences and, thus, water transport across the membrane. Water transport was continuously monitored. Feed and receiving solutions were constantly stirred to avoid the influence of concentration polarization. No external current was applied in this experimental setup. The pH of the feed and receiving solutions was adjusted to 3 or 10 using HCl and NaOH for different membranes, according to Table 1. Samples were collected on feed and receiving solutions and analyzed using UV, as described in Section 2.1. Duplicate experiments were conducted to assess the replicability of results. Only the results of one of the setups were reported in the current study, while representative results of the duplicates are illustrated in Appendix A.

Table 1. The selection of membranes, pH conditions of the feed and receiving solution, and operational conditions during the diffusion cell and ED experiments.

Experimental Condition	Membrane	pH		Duration (h)
		Feed	Receiving	
Diffusion Experiments				
<i>a</i>	POMS	3	10	500
<i>b</i>	PDMS	3	10	500
<i>c</i>	AEM type I	7	7	350
<i>d</i>	CEM type I	7	7	350
<i>e</i>	AEM type I	3	10	200
<i>f</i>	AEM type I	10	3	200
<i>g</i>	CEM type I	3	10	200
<i>h</i>	CEM type I	10	3	200
<i>i</i>	AEM type II	3	10	200
<i>j</i>	AEM type II	10	3	200
<i>k</i>	CEM type II	3	10	200
<i>l</i>	CEM type II	10	3	200
Electrodialysis Experiments				
<i>m</i>	AEM/CEM type I	4	4	3
<i>n</i>	AEM/CEM type I	4	10	3

2.4. Desorption Experiments

The aim of the desorption experiments was to study the adsorption of aniline into the membranes. After the diffusion experiments, the units were emptied, and while still clamped, both compartments were gently rinsed with demineralized water to remove any impurities that could have developed on the sides of the glass or the membranes. Then, 150 mL of Milli-Q water was poured into each compartment. The unit was placed on the magnetic stirring plate, and the desorption experiments were started immediately. Samples were collected from the feed and stripping compartment after 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 48, and 96 h and analyzed as described in Section 2.1.

2.5. Electrodialysis Experiments

The electrodialysis stack used in this study was a PCCell ED 64004 (PCA GmbH, Maintal, Germany) and is described elsewhere [39], comprising five cell pairs of 8 × 8 cm² alternating AEM I and CEM I. The membranes were pretreated in 1 M NaCl prior to assembly. Silicon spacers (thickness of 0.5 mm) were placed between the membranes

to create the diluate and concentrate compartments. An external potential at 7.5 V was provided by a PS5005 DC Lab Power Supply source (Singen, Germany). The ED setup unit was flushed and stored in 1 M NaCl between the experiments. After each experiment, the electrode chamber was flushed with water to remove the electrode reaction products.

The experiments were performed in batch mode at ambient temperature. The diluate, concentrate, and electrode rinsing solution (ERS) were recirculated in batch mode at a 30 L/h flow rate using a peristaltic pump (Watson-Marlow 530s, Wilmington, NC, USA). The concentration of the solutes was measured at 15 min intervals in real time. The duration of the experiments was determined by the evolution of the concentration in time. The experiments were stopped once the plateau was reached.

The diluate compartment initially contained 2 L of the aniline solution at a concentration of 5 mM, while the concentrate comprised 2 L of Milli-Q water. The pH in both compartments was adjusted to a desired value according to the selected experimental conditions (Table 1). The electrode compartment contained 2 L of NaNO₃ at a 5 g/L concentration. An additional 500 mL of aniline at a concentration of 5 mM was flushed through the ED prior to each condition to ensure membrane equilibrium. The ED experiments were conducted at two different pH conditions (pH 4 and 10) in the concentrate compartment (Table 1). In contrast, the pH in the diluate compartment was maintained at a constant pH of 4 (i.e., where aniline is in its charged form). Samples of 1 mL were collected at 15 min intervals.

3. Results and Discussion

The current section investigates the removal of aniline from an aqueous solution through the following: (i) the diffusion of neutral aniline using hydrophobic POMS and PDMS hydrophobic membranes (experimental conditions *a* and *b*) and (ii) the diffusion of charged and neutral aniline using two types of IEMs (experimental conditions *c* to *l*) in a diffusion cell setup, followed by (iii) the transport of aniline through IEMs in ED experiments (experimental conditions *m* and *n*) (Table 1).

3.1. The Diffusion of Aniline Through POMS and PDMS Hydrophobic Membranes

The transport of aniline from feed (pH 10) to the receiving solution (pH 3) through hydrophobic POMS and PDMS membranes (experimental conditions *a* and *b*) is shown in Figure 1. At these pH levels, 99.9% of aniline is expected in its neutral form in the feed. In comparison, 98% of aniline is expected in its positively charged form in the receiving solution. When using the POMS membrane, the concentration of aniline in the feed dropped from 4.7 to 0.5 mM after 500 h, achieving a 90% removal. Correspondingly, the concentration of aniline in the receiving solution increased from 0 mM to 3.9 mM. The mass balance showed a 6% mass loss at the end of the experiment, indicating the adsorption of aniline in the POMS membrane. The observed aniline adsorption would be induced by hydrophobic interactions with the POMS membrane. The concentration profile of aniline in PDMS was similar to that in POMS. However, the removal of aniline reached 100% at 384 h, thus showing a faster aniline transport through the PDMS membrane, while a 10% mass loss was observed at the end of the experiment. The initial fluxes of aniline from the feed (i.e., calculated from the initial linear regime) were 38.9 and 30.8 mmol·m²·h⁻¹ for the POMS and PDMS, respectively, thus showing similar values.

The transport of neutral aniline in a hydrophobic membrane was induced by the concentration gradient between the feed and receiving solution across the membrane. The Log D of aniline is approximately 0.9, thus describing the relative hydrophobicity of the molecule and allowing interactions with these hydrophobic membranes [40]. The transport would stop when an electrochemical potential equilibrium across the membrane was

achieved. However, to increase the removal of neutral aniline from the feed, the pH of the receiving solution was adjusted to below the pKa of aniline (i.e., 4.6) to protonate this molecule into a positively charged anilinium ion. Therefore, the concentration gradient of neutral aniline was maintained throughout the experiments (i.e., driving force), thus promoting the transport of the aniline from the feed side to the stripping side. At alkaline conditions, the percentage of the neutral species of aniline is predominant, and hence the mass transfer coefficient increases [41]. Interestingly, the modification of PDMS membranes with amino groups improves the surface polarization and decreases the water contact angle [42]. This could result in an improvement in the permselectivity and transport of aniline through the membrane, as observed in the current study. Duplicate experiments showed comparable transport trends of aniline through hydrophobic membranes (Figure A2a).

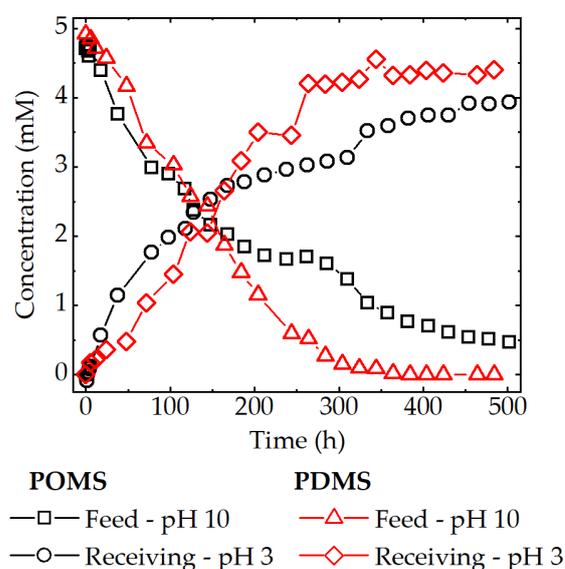


Figure 1. Concentration profile of the aniline in the feed (pH 10) and receiving solution (pH 3) using the POMS and PDMS membranes as a function of time.

3.2. The Influence of pH on the Transport of Aniline Through IEMs

3.2.1. The Diffusion of Aniline Through IEMs at Neutral pH Conditions in the Feed and Receiving Solutions

The impact of pH on the diffusion of aniline through AEM type I and CEM type I membranes was investigated. The feed and receiving compartments were adjusted to pH 7 to maintain aniline in its neutral form and thus create conditions where diffusion of aniline will be driven only by the concentration gradient (experimental conditions *c* and *d*). At pH 7, aniline is mainly present in its neutral form (99.6%). Therefore, no transport would be observed after an equilibrium concentration in the feed and receiving compartment is reached due to a lack of a driving force.

After 220 h, the equilibrium was reached in AEM type I, and no further transport was observed (Figure 2a). The diffusion of aniline through the CEM type I membrane showed slightly faster (Figure 2b), where the equilibrium was reached after 124 h. A previous study similarly observed a faster transport of phenol through CEMs [43]. The difference in transport kinetics between AEM and CEM would be due to their different characteristics. Although thinner, AEM type I shows a lower water permeation than CEM type I, suggesting a denser structure of the former. Interestingly, a previous investigation has recorded a higher intensity of free-volume elements in CEM compared to AEM, as well as a higher density (g/mL) of AEM [38,44]. Nevertheless, the faster diffusion of

aniline through CEM type I would also be induced by membrane–aniline interactions, as previously reported [38]. Thus, the physicochemical properties of IEMs (i.e., functional groups and backbone polymers) and aniline (i.e., structure, Log *D*, and MW) would play a key role during transport. Remarkably, the initial fluxes of aniline from the feed were 43.6 and 53.2 $\text{mmol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ for the AEM type I and CEM type I, respectively, and were slightly higher than those of the POMS and PDMS membranes. However, this result indicates similar transport kinetics between IEMs type I and the hydrophobic membranes. Duplicate experiments confirmed these reported trends (Figure A2b).

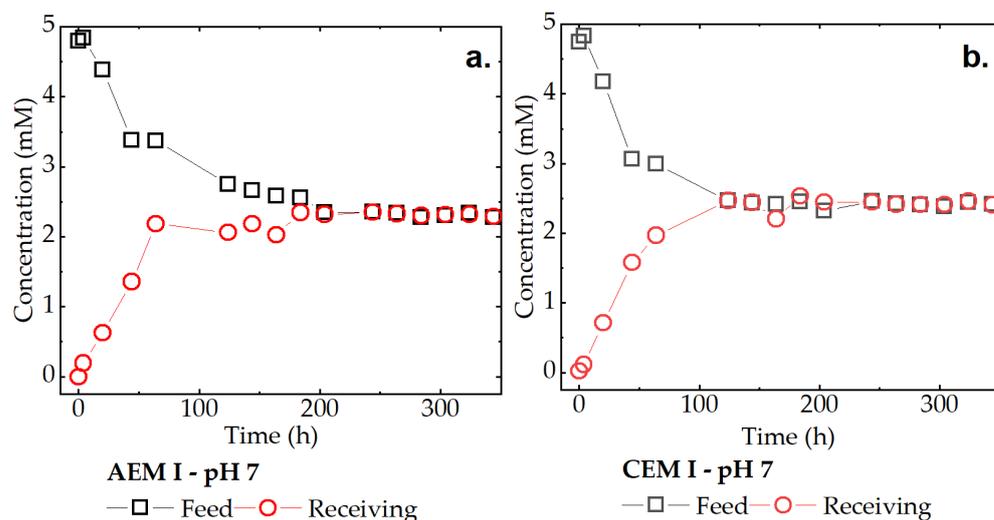


Figure 2. The concentration profiles of aniline using (a) AEM and (b) CEM type I and at a feed pH 7 and receiving solution pH 7, as a function of time.

3.2.2. The Impact of Varying pH at the Feed and Receiving Solutions on Aniline Transport

The main characteristic of ion-exchange membranes is their preferential permeability to counter-ions. However, co-ions can also be transported through the membrane due to a difference in the chemical potential of the solution and membrane [45]. The transport of neutral aniline in IEMs of different characteristics as a function of pH has received little attention and, hence, needs further investigation. Based on the different properties of the membranes (Table A1), the current experiments compared the transport of neutral and positively charged aniline ions using AEM type I, CEM type I, AEM type II, and CEM type II (experimental conditions *e* to *l*) (Table 1).

The transport of charged aniline from the feed (pH 3) through AEM type I and II toward the receiving solution (pH 10, where the aniline is expected to turn neutral) was studied (Figure 3a). AEM types I and II allowed the transport of the co-ion (positively charged) aniline despite electrostatic repulsion forces. However, the transport kinetics was slow in both AEMs, resulting in initial fluxes of 3.4 and 2.4 $\text{mmol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ for AEM type I and II, respectively. For example, after 200 h, 89% and 96% of the aniline were retained in the feed compartment for AEM types I and II, respectively. These values are close to the permselectivity reported by the manufacturer (i.e., 92% and 95% for AEM types I and II, respectively). In addition, this trend is also consistent with that reported by the manufacturer (Table A1); specifically, AEM type II showed a higher permselectivity. As discussed in the previous section, IEMs show a permselectivity value below 100%, thus allowing the transport of co-ions (Figure 4) [46].

A significant difference in transport between neutral and charged aniline through AEM types I and II was observed. The diffusion of neutral aniline from the feed (pH 10) through AEM type I and II toward the receiving solution (pH 3, where the aniline is expected to gain a positive charge) showed considerably faster due to the absence of electrostatic repulsion

(Figure 3b). For instance, approximately 50% and 72% of neutral aniline transport through AEM type I was achieved after 92 h and 200 h, respectively (Figure 4). Although slower, neutral aniline also showed diffusion through AEM type II. After 200 h, approximately 45% of aniline was transported through AEM type II (Figure 4). Remarkably, aniline transport through AEM type I was faster than AEM type II, regardless of its neutral or charged form, thus indicating the higher permeability of the former membrane to this organic micropollutant and resulting in initial fluxes of 38.4 and 19.0 $\text{mmol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ for AEM type I and II, respectively. The former flux value was similar to the flux of neutral aniline through AEM type I at pH 7 in both the feed and receiving solution. Mass balances indicated negligible aniline adsorption on both AEM type I and II (i.e., below 3%).

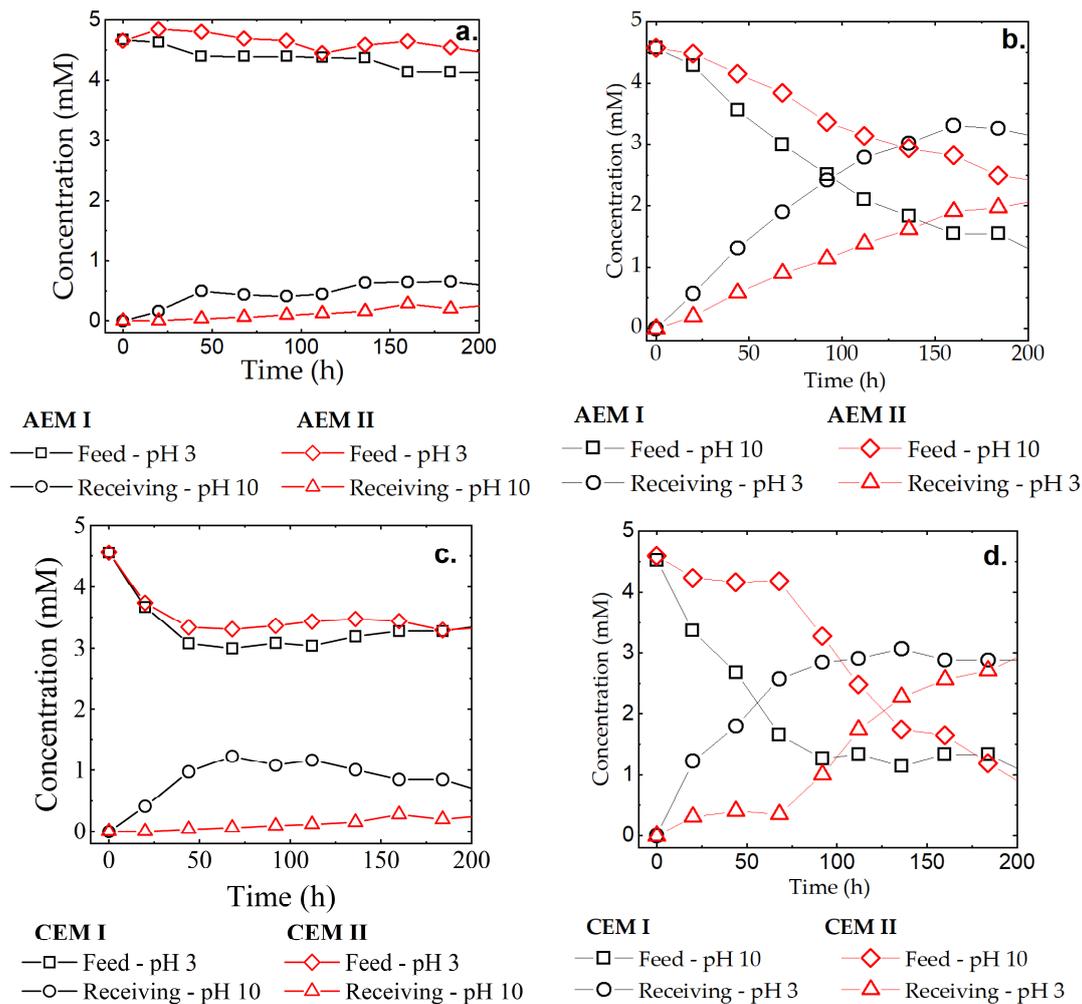


Figure 3. The concentration profiles of aniline using AEM type I and II at (a) feed pH 3 and receiving solution pH 10, (b) feed pH 10 and receiving solution pH 3, and using CEM I and II at (c) feed pH 3 and receiving solution pH 10, and (d) feed pH 10 and receiving solution pH 3.

Conversely, the transport of charged aniline from the feed (pH 3) through CEM type I and II toward the receiving solution (pH 10, where the aniline is expected to turn neutral) showed different mechanisms compared to that of AEMs (as depicted in Figure 3a,c). In this case, CEM types I and II allowed the transport of the counter-ion (positively charged) aniline (i.e., not displaying electrostatic repulsion forces). Although initially fast (initial flux of 56.1 $\text{mmol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$), the transport of charged aniline through CEM type I reached a plateau at approximately 50 h of the experiments. Then, the aniline concentration in the feed and receiving solutions slowly increased and decreased with time, respectively. This occurrence can be attributed to a back-diffusion phenomenon, where neutral aniline in

the receiving solution (pH 10) compartment diffuses back to the feed compartment (pH 3) based on a concentration gradient mechanism. No further transport was recorded, and no equilibrium was reached (Figure 3c). After 200 h, approximately 23% of the aniline was transported from the feed (Figure 4), while the mass balances indicated a possible 12% of aniline adsorption in the membrane (CEM type I). The adsorption of positively charged organics on negatively charged CEMs has been previously reported by Roman et al. [47], and could be attributed to electrostatic interactions. Similarly, the concentration of charged aniline in the feed also showed a stepped decrease during the initial diffusion through CEM type II (initial flux of $46.0 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) and a plateau at around 50 h of the experiments (Figure 3c). Also, a slow back-diffusion phenomenon in the feed solution was observed during the rest of the diffusion experiment. Nevertheless, the concentration profile of aniline in the receiving solution slightly increased with time and did not show any evidence of back-diffusion as in the case of the CEM type I experiment. The mass balance showed a possible 22% aniline adsorption in the CEM type II membrane, which was considerably higher than its type I counterpart. The higher aniline adsorption on CEM type II would suggest stronger interactions between the functional groups or backbone polymers of the membrane with the aniline molecule.

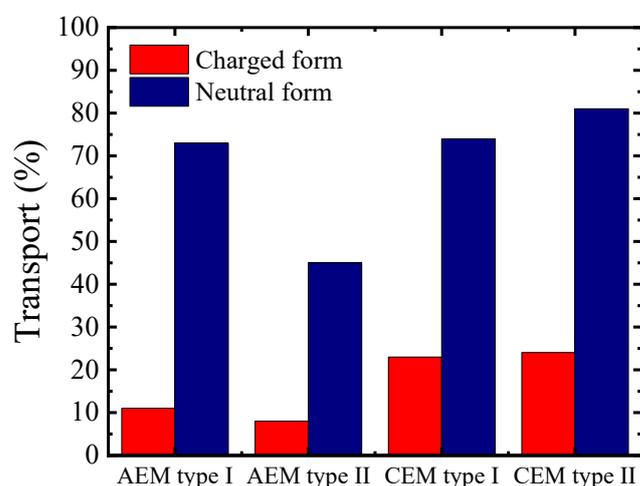


Figure 4. The transport of charged and neutral aniline through AEM type I, CEM type I, AEM type II, and CEM type II after 200 h.

Similar to their AEM counterparts, a significant difference in transport between neutral and charged aniline through CEM types I and II was recorded. The diffusion of neutral aniline from the feed (pH 10) through CEM type I and II toward the receiving solution (pH 3, where the aniline is expected to gain a positive charge) showed considerably faster because of the absence of electrostatic repulsion (Figure 3d). Remarkably, 50% of the aniline transport was observed at approximately 52 h and 127 h for CEM types I and II, respectively, thus resulting in initial fluxes of 68.4 and $33.7 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ for CEM type I and II, respectively. Therefore, the diffusion of neutral aniline was faster in CEMs compared to AEMs of the same types, as observed in Figure 3b. After 200 h, approximately 74% and 81% of the aniline was transported from the feed. Similar to the previous experimental condition, an approximate 12% and 22% aniline adsorption on CEM types I and II was also observed, respectively. This result confirmed the affinity of the CEM polymers for aniline.

When comparing the transport of neutral vs. charged aniline through the varied IEMs, a neutral-to-charged form of aniline ratio of transport was extracted after 200 h of experiments. For AEMs type I and II, a 6.6:1 and 5.6:1 neutral–charge ratio was recorded, while for CEMs type I and II, a 3.2:1 and 3.3:1 neutral–charge ratio was calculated, respectively. These

ratios, along with the transport (% and kinetics) of aniline (Figure 4), suggest AEM and CEM type I as the most suitable membranes for the following ED experiments (Section 3.4).

3.3. The Desorption of Aniline from IEMs and Hydrophobic POMS and PDMS Membranes

POMS and PDMS are hydrophobic membranes; thus, the adsorption of protonated compounds is not expected. These desorption experiments aimed to investigate the difference in the desorption rate from both sides of these hydrophobic membranes, one facing the feed side (99.9% of aniline was neutral) and the other facing the permeate side (98% of aniline was charged). Despite the 6% and 10% adsorption in POMS and PDMS membranes discussed in Section 3.1, no desorption was detected after the analysis of the samples. This result suggests the irreversible organic adsorption of these hydrophobic membranes and, thus, strong interactions between the polymers of the membranes and aniline.

Similar to the hydrophobic membranes, no desorption was observed on either side of AEM type I and type II despite the negligible adsorption observed. This indicates minimal interactions between the AEM polymers and aniline structure. Nevertheless, aniline was observed to desorb from both sides of the CEM types I and II, even when the membrane surfaces were exposed to different pH conditions (Figure 5). More aniline was desorbed from CEM type II membranes compared to CEM type I. CEM type II membranes are approximately 20% thicker compared to CEM type I membranes, which would contribute to more available sites available for sorption. Also, no significant difference was observed between the aniline concentration desorbed from the feed and receiving sides. Nevertheless, the desorbed amount of aniline was small compared to the above-reported adsorbed values. These results indicate that the aniline adsorption on CEM could be reversible, unlike those occurring on hydrophobic membranes.

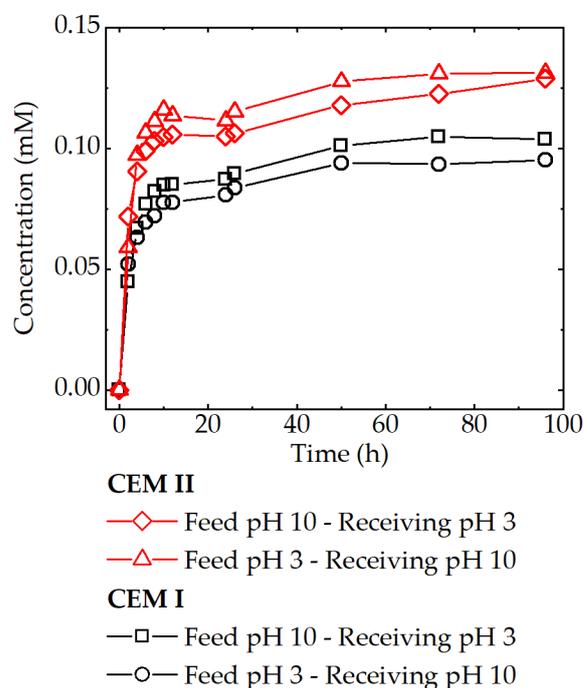


Figure 5. The desorption of aniline from CEM type I and type II.

3.4. The Removal of Aniline Using Electrodialysis

The influence of pH on the transport of charged aniline by ED was studied under pH 4 at the diluate compartment and under pH 4 and pH 10 at the concentrate compartment (experimental conditions *m* and *n*). The pH was adjusted in real-time during the experiment to maintain the desired experimental conditions. A constant electrical potential of 7.5 V

was applied. Both experiments showed a similar removal profile: an initial fast decrease in the aniline concentration in the diluate compartment (i.e., resulting in similar initial fluxes of 124.7 and 135.4 $\text{mmol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ for pH 4 and 10 at the concentrate compartment, respectively, due to electromigration) and a slower increase in the aniline concentration in the concentrate compartment (Figure 6a). After 3 h of experiments, a similar aniline transport (97% and 96%) was recorded for experimental conditions m and n (i.e., pH 4 and 10 at the concentrate compartment), respectively. Therefore, the pH of the concentrate compartment did not significantly influence the removal efficiency of charged aniline in the diluate compartment by ED. Nevertheless, the decrease in the aniline concentration in the diluate compartment did not translate into a corresponding increase in the concentrate compartment. Approximately 30% of the aniline was not accounted for in the mass balance for both experiments. Therefore, the transport of aniline to the electrode solution was investigated. The concentration of aniline in the electrode solution was measured. The obtained results confirmed the presence of aniline in the electrode solution. The aniline concentration gradually increased with time during the experiment. The aniline in the ERS compartment was added to the mass balances (Figure 6b), after which aniline adsorption was detected in the system. Specifically, 13% and 11% aniline adsorption were recorded for experimental conditions m and n (i.e., pH 4 and pH 10 at the concentrate compartment), respectively. As evidenced in the previous results, the adsorption of aniline would have preferentially occurred in the CEM type I membranes.

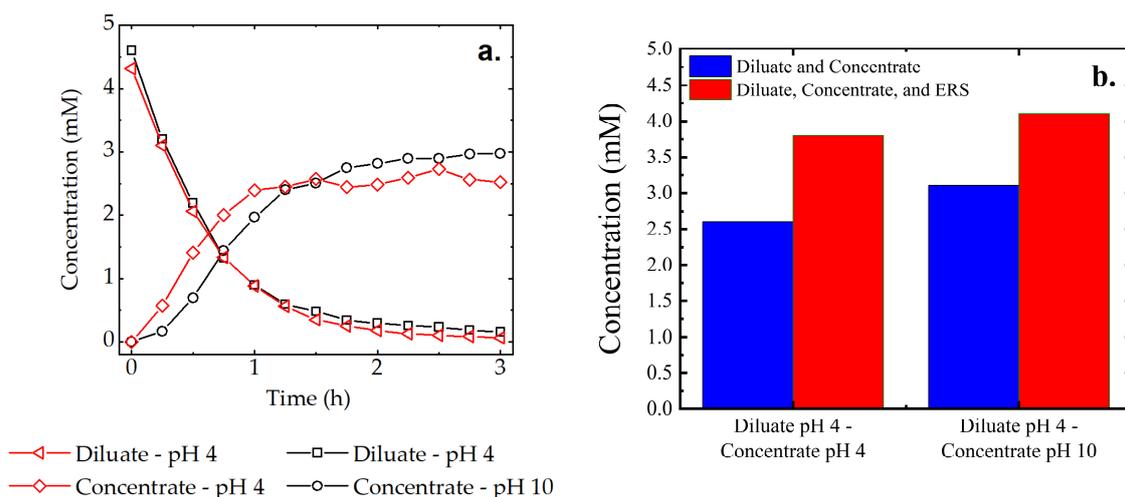


Figure 6. (a) Aniline concentration profiles in the diluate and concentrate channels during ED experiments. (b) Mass balances of aniline concentration in the diluate, concentrate, and ERS channels.

3.4.1. Current-Voltage Curve

A decrease in electrical current was observed during ED experiments and would be attributed to the system becoming less conductive. The current–voltage curve generally represents the electric properties of the membranes and conductivity of the solution and provides information on the mechanism of ion transport, including concentration polarization [48]. While the electrical potential remained constant (7.5 V), the electrical current decreased over time during each experimental condition as the aniline was transported from the diluate solution to the concentrate (Figure 7). As a result, the resistance of the membranes increased. The concentration polarization phenomenon can generate an additional resistance for ion transport across the membrane.

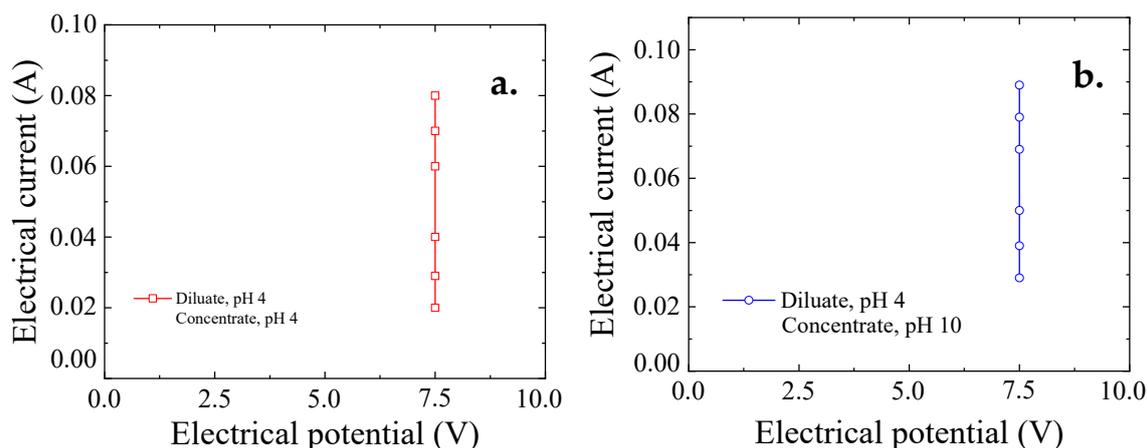


Figure 7. The current/voltage curve for (a) pH4 and (b) pH 10 conditions in the concentrate compartment.

A decrease in the current can be induced by the development of fouling in the membranes [45]. Specifically, organic fouling on the surface and inside IEMs can originate from electrostatic and hydrophobic interactions (i.e., charged and uncharged forms, respectively) [49,50]. This film increases the resistance of membranes and, thus, decreases the current density (mA/cm^2). The desorption test results also confirmed the aniline adsorption in the CEMs. Hence, a membrane-poisoning process took place.

3.4.2. Water Transfer

The volumes of the solutions of the diluate, concentrate, and ERS compartments were monitored, where a gradual volume change was recorded during all experiments. On average, a 200 mL decrease in the diluate and the corresponding increase in concentrate and ERS solutions was observed. The water transfer can be explained by electro-osmosis. The first hydration shell of aniline comprises 26 molecules of water, with 6.7 being around the $-\text{NH}_2$ group [51]. Due to polar interactions, water molecules bond to the ion and move with it through the membrane. This phenomenon can also explain the presence of aniline in the ERS solution.

3.5. Conclusions

This study aimed to investigate the influence of pH on the transport of aniline through hydrophobic and ion-exchange membranes in aqueous solutions. An experimental study was conducted using diffusion cells and ED. Different pH conditions were used to investigate the effect of pH on the transport of charged and neutral forms of aniline.

During diffusion cell experiments, the aniline transport through hydrophobic POMS and PDMS membranes showed very similar results, achieving 90% and 100% aniline removal, respectively. The main contribution to the transfer of neutral aniline was diffusion, which was caused by a concentration gradient across the membrane. Furthermore, the transport through ion-exchange membranes was investigated. Diffusion cell experiments confirmed that a complete exclusion of co-ions with IEM was not possible, where the selectivity of the IEMS was close to those reported by the manufacturer. Positively charged aniline was transported through the AEM from the feed to the receiving solution compartment, demonstrating co-ion transport. The overall comparison of diffusion of aniline through IEMs under the same pH conditions at the feed and receiving solution compartments demonstrated a trend: slower transport when the aniline was charged and faster transport in its neutral form. Type II IEMs showed slower transport compared to type I IEMs, probably due to the denser nature of type II membranes. The charge of the

membranes did not play a significant role in transport. The transport was non-specific and was driven by a chemical gradient rather than electrochemical interactions.

On the other hand, the experiments performed with ED enabled the study of the influence of the external electric potential and pH on the transport of charged species. Varying the pH conditions of the concentrate compartment (i.e., pH 4 and 10) did not significantly influence the transport of charged aniline in ED. All pH conditions demonstrated a fast transport and aniline removal from the feed: 96–97%. Remarkably, the aniline fluxes during ED experiments were significantly higher than those observed in diffusion cell experiments. However, approximately 30% of the aniline was transported to the ERS, and an approximately 10% water flux decreased in the dilute and increased in the ERS solution and concentrate compartment. This water transport was caused due to electro-osmosis. The initial aniline concentration in the feed and flow rates (i.e., in particular, cross-flow velocities) are recommended as crucial variables for future studies. Chemical and electrical gradients were key contributing factors to the transport of charged species of aniline.

Author Contributions: Conceptualization, L.G., P.E.V.-A. and E.C.; methodology, K.R., L.M. and L.G.; validation, C.D.-M., J.I.M.-R. and D.G.; formal analysis, J.I.M.-R. and D.G.; investigation, K.F., L.M. and K.R.; resources, E.C., P.E.V.-A. and C.D.-M.; data curation, D.G.; writing—original draft preparation, K.F., L.G. and J.R.M.; writing—review and editing, L.G., J.R.M. and K.F.; visualization, K.F. and D.G.; supervision, L.G., P.E.V.-A. and E.C.; project administration, L.G., P.E.V.-A. and E.C. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

AEM	Anion-exchange membrane
AOP	Advanced oxidation process
CEM	Cation-exchange membrane
DBD	Dielectric barrier discharges
ED	Electrodialysis
IEM	Ion-exchange membrane
MARS	Membrane aromatic recovery system
PDMS	Polydimethylsiloxane
PMS	Peroxymonosulfate
POMS	Polyoctylmethylsiloxane

Appendix A

Table A1. Physical–chemical properties of the selected membranes.

Properties	AEM I	CEM I	AEM II	CEM II
Thickness (μm)	75.9	97.7	129.4	121.1
Permselectivity (%)	92	95	95	96
Water permeation ($\text{mL}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	6	10	3	3.5
Burst strength wet (k·Pa)	2.4	2.7	5	4.7
Electrical resistance in 2 M NaCl ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	0.8	1.3	3.5	6.1
Ion-exchange capacity (meq/g)	1.5	1.4	0.9	1.1
pH stability	2–10	4–12	2–10	4–12

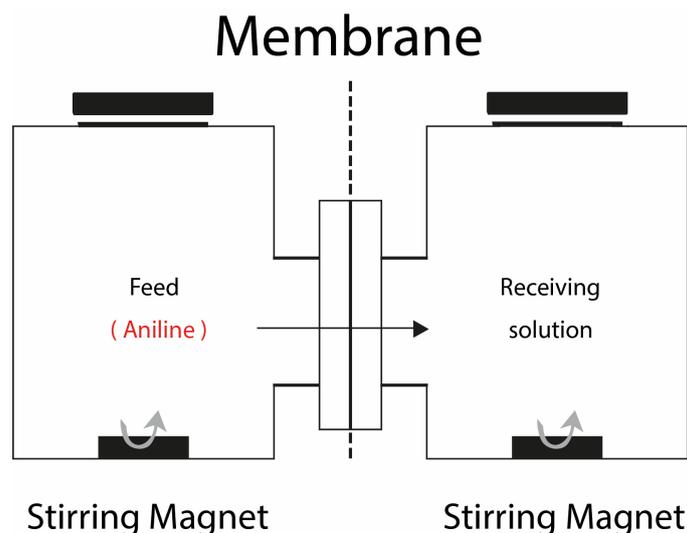


Figure A1. Schematic of the two-compartment diffusion cells.

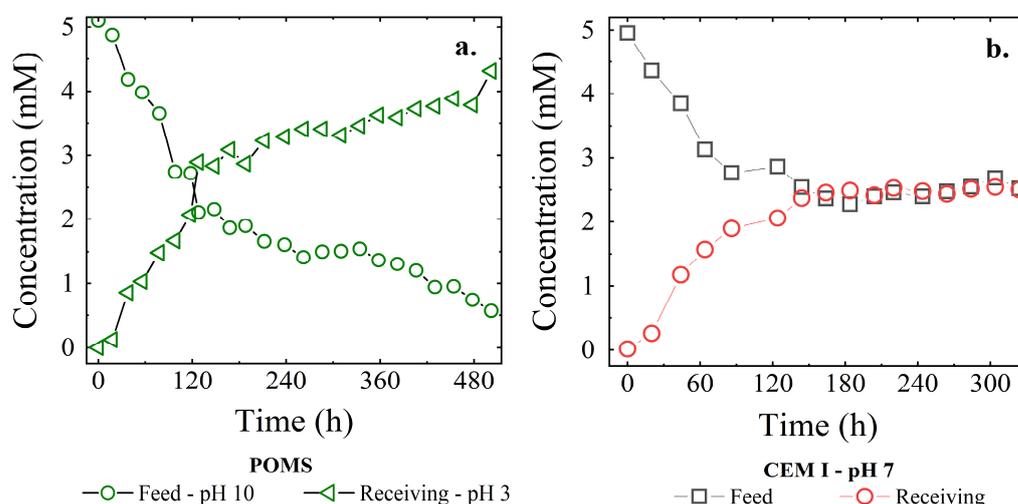


Figure A2. Representative duplicate experiments of the following: (a) a concentration profile of aniline in the feed (pH 10) and receiving solution (pH 3) using the POMS membrane as a function of time, and (b) concentration profiles of aniline using CEM type I and at a feed pH 7 and receiving solution pH 7, as a function of time.

References

1. Fu, H.-Y.; Zhang, Z.-B.; Chai, T.; Huang, G.-H.; Yu, S.-J.; Liu, Z.; Gao, P.-F. Study of the removal of aniline from wastewater via MEUF using mixed surfactants. *Water* **2017**, *9*, 365. [[CrossRef](#)]
2. Kortenkamp, A.; Faust, M. Regulate to reduce chemical mixture risk. *Science* **2018**, *361*, 224–226. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Doraghi, F.; Kalooei, Y.M.; Darban, N.M.Z.; Larijani, B.; Mahdavi, M. Para-Selective C-H Functionalization of Anilines: A Review. *J. Organomet. Chem.* **2024**, *1019*, 123313. [[CrossRef](#)]
4. Choi, G.; Kuiper, J.R.; Bennett, D.H.; Barrett, E.S.; Bastain, T.M.; Breton, C.V.; Chinthakindi, S.; Dunlop, A.L.; Farzan, S.F.; Herbstman, J.B.; et al. Exposure to melamine and its derivatives and aromatic amines among pregnant women in the United States: The ECHO Program. *Chemosphere* **2022**, *307*, 135599. [[CrossRef](#)]
5. Li, X.; Jin, X.; Zhao, N.; Angelidaki, I.; Zhang, Y. Efficient treatment of aniline containing wastewater in bipolar membrane microbial electrolysis cell-Fenton system. *Water Res.* **2017**, *119*, 67–72. [[CrossRef](#)]
6. Chen, H.; Sun, C.; Liu, R.; Yuan, M.; Mao, Z.; Wang, Q.; Zhou, H.; Cheng, H.; Zhan, W.; Wang, Y. Enrichment and domestication of a microbial consortium for degrading aniline. *J. Water Process Eng.* **2021**, *42*, 102108. [[CrossRef](#)]
7. ATSDR. Medical Management Guidelines for Aniline. 2007. Available online: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/MMG/MMGDetails.aspx?mmgid=448&toxid=79#bookmark01> (accessed on 6 March 2024).

8. Szczepanik, B.; Słomkiewicz, P. Photodegradation of aniline in water in the presence of chemically activated halloysite. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *124*, 31–38. [[CrossRef](#)]
9. Hebrant, M. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. By MD Larrañaga, RJ Lewis Sr & RA Lewis. Wiley, 2016. Hardback, Pp. XIII+ 1547. Price GBP 96.78. ISBN 9781118135150. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2016**, *72*, 765.
10. IMARC Group. Aniline Market Report by Technology (Vapor Phase Process, Liquid Phase Process), Application (Methylenediphenyldiisocyanate (MDI) and Others), End-Use Industry (Insulation, Rubber Products, Consumer Goods, Transportation, Packaging, Agriculture and Others) and Region 2024–2032. 2023. Available online: <https://www.imarcgroup.com/report/en/aniline-market> (accessed on 11 October 2024).
11. Chen, Y.; Zhang, J.; Zhu, X.; Wang, Y.; Chen, J.; Sui, B.; Teng, H.H. Unraveling the complexities of Cd-aniline composite pollution: Insights from standalone and joint toxicity assessments in a bacterial community. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2023**, *265*, 115509. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Li, P.; Shi, J.; Gao, H. Remediation of aniline-contaminated groundwater by activated persulfate and its environmental risks. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2022**, *41*, 2753.
13. Sheng, J.; Xu, J.; Qin, B.; Jiang, H. Three-dimensional flower-like magnetic CoFe-LDHs/CoFe₂O₄ composites activating peroxy-monosulfate for high efficient degradation of aniline. *J. Environ. Manag.* **2022**, *310*, 114693. [[CrossRef](#)]
14. Cui, Y.; Liu, X.-Y.; Chung, T.-S.; Weber, M.; Staudt, C.; Maletzko, C. Removal of organic micro-pollutants (phenol, aniline and nitrobenzene) via forward osmosis (FO) process: Evaluation of FO as an alternative method to reverse osmosis (RO). *Water Res.* **2016**, *91*, 104–114. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Zhu, J.; Yao, J.; Cao, Y.; Pang, W.; Knudsen, T.Š.; Liu, J. Degradation of aniline via microbial treated post Fe (II) or Co (II)/PMS advanced oxidation processes. *Sep. Purif. Technol.* **2025**, *359*, 130809. [[CrossRef](#)]
16. Travis, A.S. Poisoned Groundwater and Contaminated Soil: The Tribulations and Trial of the First Major Manufacturer of Aniline Dyes in Basel. *Environ. Hist.* **1997**, *2*, 343–365. [[CrossRef](#)]
17. Zhang, C.; Chen, H.; Xue, G.; Liu, Y.; Chen, S.; Jia, C. A critical review of the aniline transformation fate in azo dye wastewater treatment. *J. Clean. Prod.* **2021**, *321*, 128971. [[CrossRef](#)]
18. Basiri, H.; Nourmoradi, H.; Moghadam, F.M.; Moghadam, K.F.; Mohammadian, J.; Khaniabadi, Y.O. Removal of aniline as a health-toxic substance from polluted water by aloe vera waste-based activated carbon. *Der Pharma Chem.* **2015**, *7*, 149–155.
19. Bose, R.S.; Dey, S.; Saha, S.; Ghosh, C.K.; Chaudhuri, M.G. Enhanced removal of dissolved aniline from water under combined system of nano zero-valent iron and *Pseudomonas putida*. *Sustain. Water Resour. Manag.* **2016**, *2*, 143–159. [[CrossRef](#)]
20. Gürten, A.A.; Uçan, S.; Özler, M.A.; Ayar, A. Removal of aniline from aqueous solution by PVC-CDAE ligand-exchanger. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *120*, 81–87. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
21. Matsushita, M.; Kuramitz, H.; Tanaka, S. Electrochemical oxidation for low concentration of aniline in neutral pH medium: Application to the removal of aniline based on the electrochemical polymerization on a carbon FIBER. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 3805–3810. [[CrossRef](#)]
22. Jiang, Y.; Shang, Y.; Zhou, J.; Yang, K.; Wang, H. Characterization and biodegradation potential of an aniline-degrading strain of *Pseudomonas* JA1 at low temperature. *Desalination Water Treat.* **2016**, *57*, 25011–25017. [[CrossRef](#)]
23. Li, X.; Shao, D.; Xu, H.; Lv, W.; Yan, W. Fabrication of a stable Ti/TiO_xHy/Sb–SnO₂ anode for aniline degradation in different electrolytes. *Chem. Eng. J.* **2016**, *285*, 1–10. [[CrossRef](#)]
24. Haixia, W.; Zhi, F.; Yanhua, X. Degradation of aniline wastewater using dielectric barrier discharges at atmospheric pressure. *Plasma Sci. Technol.* **2015**, *17*, 228.
25. Rayaroth, M.P.; Boczkaj, G.; Aubry, O.; Aravind, U.K.; Aravindakumar, C.T. Advanced oxidation processes for degradation of water pollutants—Ambivalent impact of carbonate species: A review. *Water* **2023**, *15*, 1615. [[CrossRef](#)]
26. Uman, A.E.; Bair, R.A.; Yeh, D.H. Direct membrane filtration of wastewater: A comparison between real and synthetic Wastewater. *Water* **2024**, *16*, 405. [[CrossRef](#)]
27. Men, Y.; Li, Z.; Zhu, L.; Wang, X.; Cheng, S.; Lyu, Y. New insights into membrane fouling during direct membrane filtration of municipal wastewater and fouling control with mechanical strategies. *Sci. Total Environ.* **2023**, *869*, 161775. [[CrossRef](#)]
28. Sugiyama, T.; Ito, Y.; Hafuka, A.; Kimura, K. Efficient direct membrane filtration (DMF) of municipal wastewater for carbon recovery: Application of a simple pretreatment and selection of an appropriate membrane pore size. *Water Res.* **2022**, *221*, 118810. [[CrossRef](#)]
29. Ferreira, F.C.; Han, S.; Livingston, A.G. Recovery of aniline from aqueous solution using the membrane aromatic recovery system (MARS). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 2766–2774. [[CrossRef](#)]
30. Han, S.; Ferreira, F.C.; Livingston, A. Membrane aromatic recovery system (MARS)—A new membrane process for the recovery of phenols from wastewaters. *J. Membr. Sci.* **2001**, *188*, 219–233. [[CrossRef](#)]
31. Sawai, J.; Ito, N.; Minami, T.; Kikuchi, M. Separation of low volatile organic compounds, phenol and aniline derivatives, from aqueous solutions using silicone rubber membrane. *J. Membr. Sci.* **2005**, *252*, 1–7. [[CrossRef](#)]

32. Park, J.-S.; Choi, J.-H.; Woo, J.-J.; Moon, S.-H. An electrical impedance spectroscopic (EIS) study on transport characteristics of ion-exchange membrane systems. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300*, 655–662. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Xu, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *J. Membr. Sci.* **2005**, *263*, 1–29. [[CrossRef](#)]
34. Gong, Y.; Wang, X.-L.; Li-Xin, Y. Process simulation of desalination by electrodialysis of an aqueous solution containing a neutral solute. *Desalination* **2005**, *172*, 157–172. [[CrossRef](#)]
35. Vanoppen, M.; Stoffels, G.; Ma, L.; De Meyer, E.; Schoutteten, K.; Vanhaecke, L.; Verliefde, A. Separation of organics and salts with ion-exchange membranes: Effect of matrix and organics. In Proceedings of the 2017 Membrane Technology Conference & Exposition, Long Beach, CA, USA, 13–17 February 2017.
36. Ma, L.; Roman, M.; Alhadidi, A.; Jia, M.; Martini, F.; Xue, Y.; Verliefde, A.; Gutierrez, L.; Cornelissen, E. Fate of organic micropollutants during brackish water desalination for drinking water production in decentralized capacitive electrodialysis. *Water Res.* **2023**, *245*, 120625. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Ma, L.; Gutierrez, L.; Vanoppen, M.; Lorenz, D.N.; Aubry, C.; Verliefde, A. Transport of uncharged organics in ion-exchange membranes: Experimental validation of the solution-diffusion model. *J. Membr. Sci.* **2018**, *564*, 773–781. [[CrossRef](#)]
38. Ma, L.; Gutierrez, L.; Verbeke, R.; D’Haese, A.; Waqas, M.; Dickmann, M.; Helm, R.; Vankelecom, I.; Verliefde, A.; Cornelissen, E. Transport of organic solutes in ion-exchange membranes: Mechanisms and influence of solvent ionic composition. *Water Res.* **2021**, *190*, 116756. [[CrossRef](#)]
39. Vanoppen, M.; Bakelants, A.F.; Gaublomme, D.; Schoutteten, K.V.; Bussche, J.V.; Vanhaecke, L.; Verliefde, A.R. Properties governing the transport of trace organic contaminants through Ion-exchange membranes. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 489–497. [[CrossRef](#)]
40. Schnackenberg, L.K.; Beger, R.D. Whole-Molecule Calculation of Log P Based on Molar Volume, Hydrogen Bonds, and Simulated ¹³C NMR Spectra. *J. Chem. Inf. Model.* **2005**, *45*, 360–365. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Ren, Z.; Zhu, X.; Liu, W.; Sun, W.; Zhang, W.; Liu, J. Removal of aniline from wastewater using hollow fiber renewal liquid membrane. *Chin. J. Chem. Eng.* **2014**, *22*, 1187–1192. [[CrossRef](#)]
42. Hu, L.; Cheng, J.; Li, Y.; Liu, J.; Zhou, J.; Cen, K. Amino-functionalized surface modification of polyacrylonitrile hollow fiber-supported polydimethylsiloxane membranes. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *413*, 27–34. [[CrossRef](#)]
43. Borges, F.; Balmann, H.R.-D.; Guardani, R. Investigation of the mass transfer processes during the desalination of water containing phenol and sodium chloride by electrodialysis. *J. Membr. Sci.* **2008**, *325*, 130–138. [[CrossRef](#)]
44. Roman, M.; Roman, P.; Verbeke, R.; Gutierrez, L.; Vanoppen, M.; Dickmann, M.; Egger, W.; Vankelecom, I.; Post, J.; Cornelissen, E.; et al. Non-steady diffusion and adsorption of organic micropollutants in ion-exchange membranes: Effect of the membrane thickness. *iScience* **2021**, *24*, 102095. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Nunes, S.P.; Peinemann, K.-V. *Membrane Technology: In the Chemical Industry*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2006.
46. Pärnamäe, R.; Mareev, S.; Nikonenko, V.; Melnikov, S.; Sheldeshov, N.; Zabolotskii, V.; Hamelers, H.V.M.; Tedesco, M. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications. *J. Membr. Sci.* **2021**, *617*, 118538. [[CrossRef](#)]
47. Roman, M.; Gutierrez, L.; Van Dijk, L.H.; Vanoppen, M.; Post, J.W.; Wols, B.A.; Cornelissen, E.R.; Verliefde, A.R. Effect of pH on the transport and adsorption of organic micropollutants in ion-exchange membranes in electrodialysis-based desalination. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *252*, 117487. [[CrossRef](#)]
48. Choi, J.H.; Lee, H.J.; Moon, S.-H. Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *238*, 188–195. [[CrossRef](#)]
49. Kipling, J. *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2013.
50. Mikhaylin, S.; Bazinet, L. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *229*, 34–56. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
51. Fedotova, M.V.; Kruchinin, S.E. The hydration of aniline and benzoic acid: Analysis of radial and spatial distribution functions. *J. Mol. Liq.* **2013**, *179*, 27–33. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.