

## **Membranas de Ultrafiltración de PSf con Resinas de Intercambio Iónico. Aplicación al Tratamiento de Efluentes Oleosos Emulsionados**

M. A. Masuelli, A. Takara, N. A. Ochoa, J. Marchese  
Laboratorio de Membranas, Instituto de Física Aplicada-CONICET, FONCyT, UNSL  
Chacabuco 917 (CP5700), San Luis, Argentina.  
masuelli@unsl.edu.ar

### **Resumen**

En el presente estudio se realizó la síntesis de membranas de ultrafiltración de polisulfona (PSf), incorporando a las mismas, resinas de intercambio aniónico (RIA) o catiónico (RIC), a ser utilizadas en el tratamiento de emulsiones oleosas. Las membranas sintetizadas fueron caracterizadas estructuralmente mediante microscopía electrónica por barrido (SEM) y porosimetría de retención de solutos polidispersos. Las características funcionales fueron determinadas por medidas electrocinéticas, permeabilidades hidráulicas con agua pura ( $L_{hi}$ ) y pruebas de ultrafiltración con una emulsión oleosa industrial. Los resultados indicaron que aquellas membranas mixtas preparadas con RIC presentaron el mayor rendimiento, esto es, mayores flujos permeados (menor ensuciamiento), y mayor calidad de permeado (DQO<100ppm, RCA>95%). Este comportamiento fue atribuido a la repulsión electrostática entre la emulsión (potencial z negativo) y la superficie de la membrana cargada negativamente (grupos sulfónicos de la RIC).

### **Tópico 3: Materiales Poliméricos.**

**Palabras Claves:** polisulfona, resinas de intercambio, membrana mixta, ultrafiltración, efluentes oleosos

#### **1. Introducción.**

Una emulsión de corte es una mezcla compleja, que a simple vista es aparentemente homogénea, y es altamente estable en el tiempo. Contiene surfactantes del tipo aniónico (como dodecilsulfato de sodio, SDS, o dodecylbencensulfonato de sodio, SDBS), con una cadena hidrocarbonada de 8 a 22 carbonos (aceites y grasas, AyG), germicidas, antioxidantes, carbonato de sodio e hidróxido de sodio. Esta emulsión se adquiere comercialmente y se usa en la industria metalúrgica de corte, mecanizado, fresado, torneado y pulido. La preparación se realiza mezclando aceite emulsionado con agua en el rango de 4 a 10% (v/v). Debido a la adición de agua de lavado, el contenido de aceite en el efluente final está comprendido entre el 1-0,1%. El resultado final es un efluente de gran estabilidad en el tiempo y de tratamiento muy costoso [1]. La gran estabilidad en el tiempo hace que este tipo de efluentes oleosos sean un contaminante ambiental de alto periodo de degradación por lo que su tratamiento se hace verdaderamente imprescindible para mejorar la calidad medioambiental en los lugares donde se consume en grandes volúmenes [2-3]. La gran problemática ecológica y toxicológica de las emulsiones oleosas reside en el impacto ambiental de los miles de millones de litros de aceite producidos por la industria metalmeccánica [4-5], lo que provoca un impacto negativo a nivel local y regional, tanto en la salud humana como en el medio ambiente [6-8]. Las enfermedades más comunes provocadas por los hidrocarburos son dermatitis, respiratorias, y diferentes tipos de cáncer como los de hígado, riñón, piel e intestino [9].

La tecnología de membranas es usada con emulsiones estables, particularmente de desechos de aceite en agua. Las ventajas de esta tecnología respecto al resto de los métodos es que son aplicables a diferentes desechos acuosos industriales de gran estabilidad en el tiempo. Los costos de energía son bajos comparados al tratamiento térmico o electrotérmico. La naturaleza química de la membrana puede tener un mayor efecto en el flujo, por ejemplo una membrana hidrofílica atrae

más el agua que al aceite, dando mayor flujo de agua en el permeado [10]. El ensuciamiento de una membrana de ultrafiltración se manifiesta como la disminución del flujo de permeado que ocurre cuando todos los parámetros de operación, como la presión, velocidad de flujo, temperatura y concentración de la alimentación son mantenidos constantes. El efecto del ensuciamiento es caracterizado por una disminución irreversible del flujo. El ensuciamiento de la membrana es debido a la deposición y acumulación de partículas sobre la superficie o dentro de los poros de la membrana, como resultado de las interacciones entre la membrana y los solutos en la corriente de alimentación por lo que es difícil establecer reglas generales o teorías acerca de la naturaleza y extensión del ensuciamiento que sean de aplicación universal. Una importante reducción de la velocidad de permeación es causada por el efecto de polarización por concentración (gradiente de concentración generado por una acumulación de solutos en la interfase membrana-solución), lo que conduce a una disminución en la permeabilidad aparente de la membrana. Cada componente de la alimentación reaccionará de modo diferente con la membrana, y la conformación, carga, y potencial electrocinética son muy importantes para tener en cuenta entre la interacción membrana-solución. La aplicación de tecnología de membranas en el tratamiento del agua abarca la esterilización, la remoción de materia orgánica natural NOM y el tratamiento de emulsiones oleosas [11-14]. El uso de procesos de membrana tiene desde hace mucho tiempo un lugar destacado, sobre todo el uso de Ultrafiltración para el tratamiento de efluentes. Sin embargo, el punto fundamental tanto de la economía como de la rapidez del proceso es la membrana en sí misma ya que determina el fenómeno limitante de esta aplicación: el ensuciamiento. Este fenómeno puede minimizarse de tres maneras: a) mediante las condiciones operacionales, variando la presión o el flujo de alimentación; b) mediante el pretratamiento, que incluye el agregado de floculantes; y c) la modificación de las características químicas superficiales de la membrana que minimicen la interacción membrana-soluto. En general la funcionalización de membranas puede llevarse a cabo mediante inserción (grafting) producido por diferentes métodos: radiación ionizante, plasma, oxidantes, sistemas redox, radiación UV; y consiste fundamentalmente en incorporar a una membrana un ligando hidrofílico o grupo cargado electrostáticamente.

Debido a la concurrencia de dos fenómenos, el de exclusión por tamaño y el de la exclusión electrostática, las membranas cargadas han sido desarrolladas mayormente para la separación de solutos cargados, tales como las proteínas, coloides, y emulsiones [15]. Entre los materiales más comúnmente usados en la preparación de membranas, se encuentran los polímeros, polvos inorgánicos y mezclas de ambos. Las características fundamentales de los polímeros responsables de las características estructurales y permeoselectivas de la membrana, son: el gran tamaño promedio de las macromoléculas, la distribución de tamaño de las mismas, su arquitectura, la naturaleza específica de sus grupos químicos y la disposición de estos grupos en las cadenas, y el estado de agregación de las macromoléculas. Los factores principales que deben tener los polímeros para la síntesis de las membranas, son: resistencia térmica, química y mecánica. El polímero escogido para este trabajo es polisulfona (PSf) que presenta una gran estabilidad térmica ( $T_g = 195^\circ\text{C}$ ), buena resistencia al pH entre 1 y 13 y puede ser moldeada en diferentes configuraciones de membranas, y en una amplia gama de tamaños de poros. La combinación del anillo fenilo unido a grupos sulfonas resulta en una alta estabilización justificada por resonancia. El grupo sulfona actúa como un emisor de electrones en los grupos aromáticos dando resistencia oxidativa y térmica. Polisulfona es una base de Lewis y es soluble en solventes polares como diclorometano, tetrahidrofurano; DMF, DMAc y DMSO [16].

El presente estudio está orientado a la síntesis de membranas de ultrafiltración de polisulfona (PSf), incorporando a las mismas resinas de intercambio aniónico o catiónico, con la finalidad de conferirles cargas netas superficiales y disminuir el efecto de ensuciamiento. El rendimiento de las membranas obtenidas es analizado por medidas de permeación de un efluente oleoso emulsionado industrial.

## 2- Parte experimental

### 2.1- Materiales

Polímero Polisulfona (PSf) Udel P3500 en forma granulada provisto por Amoco; solvente p.a. Dimetil-acetamida (DMAc) marca Sigma; aditivo formador de poros polivinilpirrolidona (PVP) de peso molecular 30KDa marca Fluka; resina de intercambio catiónico (RIC) Dowex 50WX8, grupo funcional  $-\text{SO}_3^-$  provisto por Sigma; resina de intercambio aniónico (RIA) Amberlite CG400, grupo funcional  $-\text{NH}_3^+$  de Fluka; soporte no-tejido Viledon FO-2431 provisto por Carl Freudenberg (Alemania).

Solución 1 g/L de dextranos con pesos moleculares comprendidos entre 8,8kDa y 4900kDa. Los dextranos fueron provistos por Fluka.

La solución oleosa emulsionada fue provista por la empresa JyMS.A. (Argentina) con las siguientes características: pH=10; [aceite]=1g/L; DQO = 3700ppm.

### 2.2- Preparación de las Membranas

Una apropiada cantidad de PSf (20% p/p) y del aditivo hidrosoluble PVP (5% p/p) son disueltos en DMAc (75 % p/p); una vez obtenida la solución polimérica, se agrega una cantidad determinada de resina RIC o resina RIA. La solución polímero-resina es moldeada con un extensor de película sobre el soporte Viledon a temperatura ambiente (25°C) y humedad relativa del 40%. Posteriormente la solución moldeada fue coagulada sumergiéndola en un baño con agua bidestilada a 25°C. Las membranas obtenidas fueron finalmente almacenadas húmedas hasta ser utilizadas. Las variables empleadas en la síntesis de estas membranas fueron los dos tipos de resinas y la relación de PSf/resina. La tabla 1 identifica las membranas obtenidas y las correspondientes relaciones porcentuales entre la cantidad de PSf utilizada y la resina cargada.

Tabla 1- Relación PSf /Resina de las membranas obtenidas

Membrana	PSf : RIC	Membrana	PSf : RIA
PSf	100 : 0	PSf	100 : 0
PSf-C1	99 : 1	PSf-A1	99 : 1
PSf-C10	90 : 10	PSf-A10	90 : 10
PSf-C20	80 : 20	PSf-A20	80 : 20

### 2.3- Caracterización estructural de las membranas

**2.3.1- Microscopía SEM:** La morfología de las membranas fue analizada mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, microscopio LEO 1450VP). Para tal fin, las membranas fueron sumergidas en nitrógeno líquido y luego fracturadas. Las muestras fueron cementadas en un porta-muestras y sometidas a un cubrimiento con oro.

**2.3.2- Tamaño Medio de Poro:** La determinación de distribución de tamaño de poros fue realizada por la técnica de permeación de solutos polidispersos, utilizando un equipo de permeación (Figura 1). La técnica consistió en colocar la membrana prueba en la celda de permeación (Minitan-S), y hacer pasar como flujo de alimentación la solución conteniendo diferentes pesos moleculares de dextranos (8,8-4900kDa) y de concentración 1g/L. El flujo de permeado fue medido y la concentración de dextranos analizada. Debido a que la membrana contiene poros de diferentes tamaños, la misma actuará reteniendo solutos de distintos tamaños por un mecanismo de tamizado.

La concentración de los dextrans en la alimentación y permeado fue determinada por cromatografía de exclusión molecular (HPLC, Gilson, columna TSKG 4000) usando un detector de índice de refracción. La metodología del cálculo de la distribución de tamaños de poros en función del rechazo o tamizado de los distintos solutos polidispersos se encuentra detallada en [14].

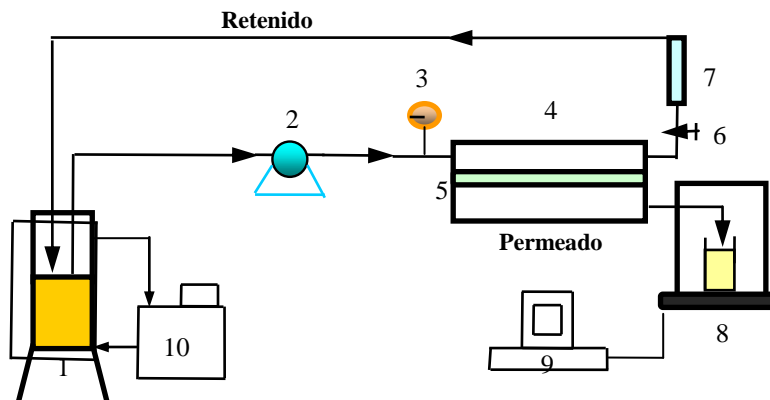


Figura 1- Diagrama del sistema de filtración: (1) reservorio alimentación-retenido, (2) bomba, (3) sensor de presión, (4) celda Minitan-S, (5) membrana, (6) válvula, (7) medidor de caudal, (8) balanza analítica, (9) computadora, (10) baño termostático

## 2.4- Caracterización funcional de las membranas

**2.4.1- Medidas de potencial de flujo:** Las medidas del potencial de flujo fueron realizadas en una celda cilíndrica, en donde la membrana colocada entre dos electrodos de platino. Una vez armada la celda, se inunda con solución de KCl 0,001M a una velocidad de flujo de 1L/min, termostatizada a 25°C. La diferencia de potencial entre los electrodos ( $\Delta E$ , mV) a distantes presiones de trabajo ( $\Delta p$ , Pa) es registrada en un multímetro (Fluke 45, con sensibilidad de 1 $\mu$ V). El potencial de flujo ( $P_f$ , mV/Pa) se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$P_f = \frac{\Delta E}{\Delta p} \quad (1)$$

**2.4.2- Medidas de potencial Zeta:** Una medida comúnmente utilizada para evaluar la influencia del pH en una emulsión es el potencial electrocinético o zeta ( $\zeta$ ) éste nos brinda información sobre las propiedades de la emulsión, entre ellas, carga iónica neta, su estabilidad frente a otros electrolitos, pH y solventes. La medida se realizó en diferentes muestras de emulsión llevadas a distintos pH con HCl e KOH 0,1M. La movilidad electroforética de la emulsión fue determinada usando un instrumento de electroforesis capilar Beckman P/ACE MDQ equipado con detector de diodos registrados en computadora IBM con software P/ACE System MDQ. Los capilares de sílice fundido fueron obtenidos desde MicroSoly Tech. Corp. La determinación del flujo electroosmótico (FEO) fue realizada usando acetona como marcador. El potencial zeta de la emulsión fue obtenido usando la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\mu_{FEO} = \frac{v_{FEO}}{H} = -\frac{\epsilon \zeta}{\eta} \quad (2)$$

donde  $\mu_{FEO}$  es la movilidad electroforética (cm<sup>2</sup>/V s),  $v_{FEO}$  es la velocidad del flujo (cm<sup>3</sup>/s), H es el campo eléctrico aplicado (V/cm<sup>2</sup>),  $\epsilon$  es la permitividad de la solución,  $\zeta$  es el potencial electrocinético (V),  $\eta$  es la viscosidad de la solución (g/s cm).

**2.4.3- Permeabilidad Hidráulica:** Las pruebas de permeabilidad hidráulicas fueron realizadas en el equipo de permeación esquematizado en la Figura 1. La membrana sintetizada fue colocada en la celda de permeación y sometida a un flujo de alimentación con agua pura, a distintas presiones de

transmembranas ( $\Delta p$  entre 50-80 KPa), a 25°C. La permeabilidad de agua ( $L_{hi}$ ) fue determinada midiendo el flujo permeado ( $J_v$ ) en función de la presión, mediante la siguiente ecuación,

$$L_{hi} = \frac{J_v}{\Delta p} \quad (3)$$

**2.4.4- Ultrafiltración emulsión oleosa:** Las experiencias de ultrafiltración se realizaron en el equipo de la Figura 1. Se colocó la membrana sintetizada en la celda de permeación y la emulsión (1g/L en aceite) es alimentada bajo las siguientes condiciones operacionales:  $\Delta p=67$  kPa; caudal de alimentación  $F_v=1$  L/min;  $T = 25^\circ\text{C}$ . Los flujos permeados fueron determinados mediante una balanza analítica y la calidad del permeado evaluada mediante los ensayos de DQO de acuerdo a técnicas 5220D [17], y el rechazo al contenido en aceite (RCA%) utilizando un espectrofotómetro UV-Vis a 220nm. El rechazo al contenido de aceite porcentual se calcula con la siguiente ecuación

$$RCA\% = 100 \times \left( 1 - \frac{CA_p}{CA_A} \right) \quad (4)$$

Donde  $CA_A$  y  $CA_p$  son el contenido de aceite de la alimentación y permeado respectivamente.

### 3. Resultados y Discusión.

#### 3.1- Características estructurales

En la figura 1 puede observarse las microfotografías de las secciones transversales y superficiales de las membranas mixtas PSf-RIC y la de PSf pura. En los cortes transversales se puede destacar que estas membranas poseen una estructura asimétrica, compuesta por una capa delgada densa y una sub-estructura macroporosa. Para el caso de la membrana de PSf pura la sub-estructura es altamente macroporosa con morfología tipo dedos; y para la membrana PSf-C20 la sub-estructura es más densificada. Se observó que esta densificación aumentó gradualmente con el porcentaje de contenido en resina (RIC o RIA). Este efecto de densificación de la estructura polimérica puede atribuirse a la adsorción de agua de la resina durante el proceso de coagulación, lo que produciría un aumento de la viscosidad de la solución polimérica y por lo tanto una disminución de la velocidad de transferencia de masa en el proceso de inversión de fase, lo que conlleva a una disminución de macrovacíos. La microfotografía superficial de PSf-C20 (Figura 1 d) muestra una discontinuidad en la capa densa polimérica debido a la presencia de los gránulos esféricos de las resinas.

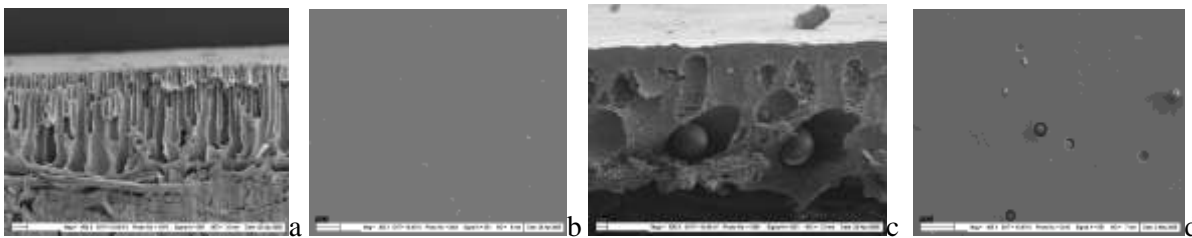


Figura 1: Fotomicrografía SEM de: (a-b) sección transversal y superficial de PSf; (c-d) sección transversal y superficial de PSf-C20.

En la figura 2 se muestra las distribuciones de radio de poro obtenidos por las medidas de permeación de dextranos polidispersos, en donde puede destacarse un corrimiento a tamaños de poro mayores cuando el contenido de resina es incrementada. En la Tabla 2 se encuentran tabulados los valores de radio medio de poros ( $r_p$ ). Estos datos muestran que el agregado de resina siempre produce un aumento del tamaño medio de poro, confirmando lo antes comentado.

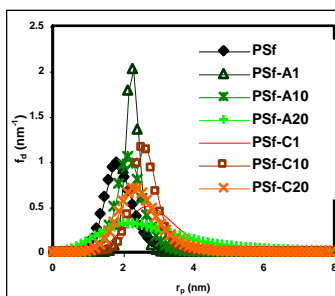


Figura 2. Distribución de tamaño de poro de las membranas.

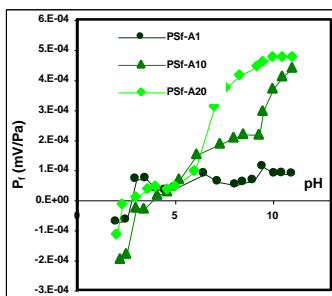


Figura 3. Potencial de flujo de las membranas de PSf con RIA.

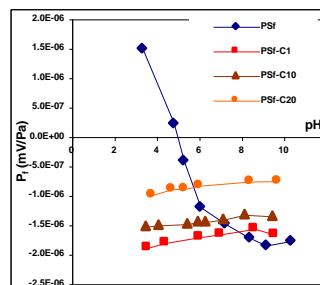


Figura 4. Potencial de flujo de las membranas de PSf con RIC.

Tabla 2- Tamaños de poro medio y permeabilidad hidráulica de las membranas sintetizadas de PSf.

Membrana	$r_p$ (nm)	$L_{hi} \times 10^{10}$ ( $m^3/m^2Pa s$ )	Membrana	$r_p$ (nm)	$L_{hi} \times 10^{10}$ ( $m^3/m^2Pa s$ )
PSf	1,81	4,22	PSf	1,81	4,22
PSf-C1	2,54	9,50	PSf-A1	2,28	4,04
PSf-C10	3,17	1,24	PSf-A10	2,14	3,62
PSf-C20	3,41	0,40	PSf-A20	2,27	0,64

### 3.2- Características funcionales

En la Tabla 2 se muestran los valores de permeabilidad hidráulica para cada una de las membranas. Los datos muestran que la presencia de resina produce un aumento en la permeabilidad hidráulica, lo que estaría justificado por el aumento del tamaño de poro medio de la capa activa. Sin embargo, a medida que la concentración de resina es aumentada, la  $L_{hi}$  disminuye, lo cual puede ser atribuido en parte a dos efectos, la mayor compactación de la red polimérica y la menor superficie disponible para la permeación.

La Figura 3 muestra que las membranas con RIA presentan potenciales de flujo positivos para  $pH > 3$  y se hacen más positivos con el aumento de la RIA y con el pH. Las gráficas de la Figura 4 indican que el potencial de flujo para las membranas cargadas con RIC es siempre negativo y se hace menos negativo con el aumento de la cantidad de RIC y del pH. Este último efecto puede deberse a la extraordinaria afinidad de los grupos ácidos sulfónicos de la RIC, lo que produce un incremento del espesor de la capa iónica adsorbida cercana a la superficie de la membrana, desplazando el plano del potencial hacia el seno de la solución, lo que conduce a una disminución del potencial de flujo con el aumento de RIC.

La Figura 5 representa el potencial  $z$  ( $\zeta$ ) en función del pH, en donde se destaca que la carga de la emulsión es negativa en todo el rango analizado.

**Ultrafiltración de la Emulsión:** Los resultados de flujo permeado de la emulsión oleosa ( $J_v$ ), expresados como flujo normalizado en relación al flujo de permeado inicial ( $J_{v0}$ ), se encuentran representados en la Figura 6. Para la membrana de PSf pura se observa que existe una caída pronunciada del flujo, debida a efectos de ensuciamiento de la membrana (polarización por concentración, bloqueo de poros, adsorción de solutos, etc.). En el caso de las membranas que poseen RIA las caídas de flujo son más pronunciadas que aquellos de la membrana de PSf pura, hecho que puede ser atribuido a la mayor interacción entre la emulsión ( $\zeta$  negativo) y la presencia de grupos amonios ( $NH_3^+$ ) de la RIA en la superficie de la membrana. Por el contrario, en el caso de las membranas que poseen RIC, la presencia de grupos  $-SO_3^-$  en su superficie produce una repulsión de la emulsión, disminuyendo el ensuciamiento y manteniendo flujos permeados más altos. Como se puede destacar, la membrana PSf-C20 (mayor concentración de RIC) presentó el

menor ensuciamiento, manteniendo prácticamente constante el flujo permeado ( $J_v / J_{v0} \approx 1$ ) durante todo el tiempo de operación.

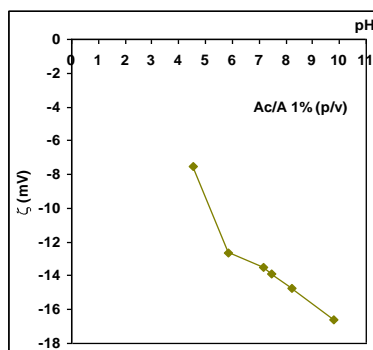


Figura 5: Potencial zeta de la emulsión.

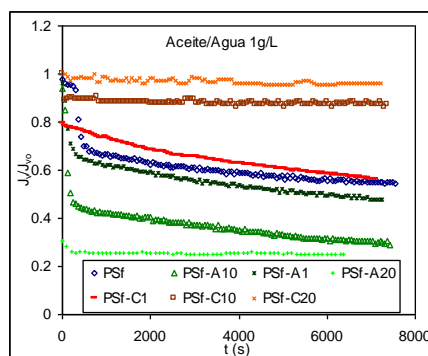


Figura 6: Caída de flujo normalizada vs. Tiempo.

Tabla 3- Calidad del permeado - DQO y retención de aceite.

Membrana	DQO (ppm)	RCA%	Membrana	DQO (ppm)	RCA%
PSf	119	89,00	PSf	119	89,00
PSf-C1	79	97.58	PSf-A1	102	93,68
PSf-C10	76	98.46	PSf-A10	110	93,92
PSf-C20	73	98.57	PSf-A20	98	94,30

Este fenómeno de exclusión electrostática también fue observado en la calidad del agua permeada. En la tabla 2 se encuentran los valores de DQO en el permeado y el porcentaje de aceite rechazado para todas las membranas analizadas. El efecto de mayor rechazo de aceite y menor DQO fue presentado por aquellas membranas cargadas con RIC, en particular la membrana PSf-C20 que permite obtener un permeado acuoso con un RCA%=98,6 y un DQO=73ppm, siempre partiendo de un efluente de alimentación con un DQO de 3700ppm de  $O_2$ .

#### 4. Conclusiones.

Se prepararon membranas mixtas de ultrafiltración a partir de PSf y resinas de intercambio. La presencia de cargas fijas de las resinas produce modificaciones en la estructura y propiedades físico-químicas de la membrana. Las membranas con resinas de intercambio catiónico presentaron el mayor rendimiento tanto en los flujos como en la calidad del permeado. Estas membranas presentaron DQO menores a 100ppm, lo que las hacen aptas para el tratamiento de efluentes oleosos emulsionados de acuerdo a la legislación de San Luis (Argentina) que establece que el contenido de hidrocarburos en aguas para descarga en ríos o calidad de riego debe poseer una demanda química de oxígeno (DQO) menor a 100 mg  $O_2/L$ .

#### Referencias

1. R. Rakic, Z. Rakic. Tribological Aspects of the Choice of Metalworking Fluid in Cutting Processes. Journal of Materials Processing Technology 124(2002)25-31.
2. P.T. Anastas, J.B. Zimmerman. Design of trough the 12 Principles Green Engineering. Environmental Science & Technology, 37(2003)95-101.
3. J. B. Zimmerman, A. F. Clarens, K. F. Hayes, S. J. Skerlos. Design of Hard Water Stable Emulsifier Systems for Petroleum and Bio-based Semi-Synthetic Metalworking Fluids. Environmental Science Technology 37(2003)5278-5288.

4. M Greeley, N. Rajagopalan. Impact of Environmental Contaminants on Machining Properties of Metalworking Fluids. *Tribology International* 37(2004)327–332.
5. M. Cheryan and N. Rajagopalan. Membrane Processing of Oily Streams. *Wastewater Treatment and Waste Reduction. Journal Membrane Science* 151(1998)13-28.
6. B. Boughton, A. Horvath. Environmental Assessment of Used Oil Management Methods. *Environmental Science & Technology*, vol. 38, no. 2(2004)353-358.
7. Wilfried J. Bartz. Lubricants and the Environment. *Tribology International* Vol. 31, N 1–3, (1998)35–47.
8. P. R. Babu, V.G. Gaikar. Membrane Characteristics as Determinant in Fouling of UF Membranes. *Separation and Purification Technology* 24(2001)23–34.
9. J. N. Hokstad, P. S. Daling, M. Buffagnia, S. A. Johnsen. Chemical and Ecotoxicological Characterization of Oil-Water Systems. *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 5,1(1999)75-80.
10. M.J. Sheehan. The “State of the Art” of Metalworking Fluid (MWF) mist in the us: Reducing Exposures by Controls, Cooperation and Consensus. *J. Aerosol Ser.* Vol. 29(1)(1998)1219-1220.
11. P. Jancknecht, A.D. Lopez, A.M. Mendes, Removal of industrial cutting oil from oil emulsions by polymeric Ultra-and microfiltration membranes. *Environ. Sci. Technol.* 2004 38(18) 4878-4883.
12. M. Gryta, K. Karakulski and A. W. Morawski, Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD. *Water Res.* 35 (15) (2001) 3665-3669.
13. J. Mueller, Y. Cen, R. H. Davis, Crossflow microfiltration of oily water *J. Memb. Sci.* 129 (1997) 221-235.
14. M. Masuelli, N. A. Ochoa, J. Marchese, Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes, *J. Memb. Sci* 226 (2003) 203-211.
15. J. Marchese, N. Ochoa, C. Pagliero and C. Almandoz, "Pilot scale ultrafiltration of an emulsified oil wastewater", *Environ. Sci. and Technol.* , 34, N°14(2000) 2990-2996.
16. Preparation of Asymmetric Polysulfone Membranes. Analysis of Formation Process. C. Pagliero, N. Ochoa, J. Marchese. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 41(1996)321-330.
17. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition. 1992. American Public Health Association, 1015 15th Street, N. W., Washington, D. C. 20036.