

---

***DISEÑO DE UN PROCESO PARA LA  
RECUPERACIÓN Y DEGRADACIÓN DE FENOL  
DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES***

---

***JUAN PABLO GUTIÉRREZ HERNÁNDEZ***



**Universidad Nacional de Colombia  
Sede Manizales**



---

***DISEÑO DE UN PROCESO PARA LA  
RECUPERACIÓN Y DEGRADACIÓN DE FENOL  
DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES***

---

***JUAN PABLO GUTIÉRREZ HERNÁNDEZ***

**Universidad Nacional de Colombia  
Sede Manizales  
Facultad de Ingeniería y Arquitectura  
Departamento de Ingeniería Química**

Agosto de 2007

**JAVIER FONTALVO ALZATE**  
**PH. D. PROFESOR DIRECTOR**

**MIGUEL ÁNGEL GÓMEZ GARCÍA**  
**PH. D. PROFESOR CO-DIRECTOR**



**G.I.A.N.T.**  
**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN**  
**APLICACIÓN DE NUEVAS**  
**TECNOLOGÍAS**



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA  
SEDE MANIZALES

*Se agradece el apoyo económico por parte de la Dirección de Investigaciones de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales*

## **RESUMEN**

En esta tesis se analizan distintas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con fenol con el fin de seleccionar aquellas que muestren mejores características de remoción del agente contaminante. Se analizan tecnologías de separación convencionales, procesos de degradación y nuevas tecnologías de recuperación de contaminantes (procesos no convencionales). Entre estos nuevos procesos, se presenta la pervaporación, la cual es una tecnología prometedora para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con componentes orgánicos. Esta tecnología ha sido aplicada principalmente a procesos de separación asociados a la producción de un agente químico, pero en menor medida a procesos de descontaminación de aguas residuales. Se discuten los procesos de transporte asociados con esta tecnología y se analizan, además, las principales variables que afectan el proceso de la pervaporación. Se propone un método para determinar las condiciones de temperatura y presión para la pervaporación. Los resultados obtenidos por simulación son analizados y finalmente se plantea un esquema de pervaporación compuesto por 10 unidades. Así, se logra disminuir la concentración de fenol desde 60000ppm hasta concentraciones menores que 200ppm. El fenol recuperado está lo suficientemente concentrado como para ser reutilizado en el proceso productivo. La corriente que tiene una con 200ppm es ingresada a un foto-reactor de 60m el cual es capaz de reducir la concentración de fenol hasta 0.05ppm. El esquema de tratamiento propuesto logra reducir la concentración a niveles menores que los establecidos actualmente en la ley colombiana de vertimiento de aguas residuales contaminadas con fenol (0.2ppm).

**Palabras claves:** Pervaporación, Membranas, Aguas residuales, Fenol, Nuevas tecnologías

## **ABSTRACT**

In this thesis different technologies for the treatment of industrial wastewater contaminated with phenol are analyzed with the purpose of selecting those that show better characteristics of removal of the polluting agent. Conventional technologies of separation, degradation processes and new technologies (nonconventional processes) of recovery of polluting agents are analyzed. Between these new processes, the pervaporation is discussed. This is a promising technology for the treatment of wastewater contaminated with organic compounds. This technology has been applied mainly to processes of separation associated to the production of chemical agents, but hardly studied to processes of decontamination of water. The transport phenomena associated with this technology and the main variables that affect the process are discussed and analyzed. A method to determine the conditions of temperature and pressure for the pervaporation is showed. The simulations results are analyzed and finally a scheme of pervaporation made up of 10 units is proposed. It is capable to diminish the concentration of phenol from 60000ppm to concentrations lesser than 200ppm. The phenol recovered is sufficiently concentrated like being reused in the productive process. The stream that has a concentration of 200ppm is entered to a photo-reactor of 60m length which is able to reduce the concentration of phenol until 0.05ppm. The scheme proposed in this thesis can low the concentration to levels smaller than the established ones at the moment in the Colombian law of contaminated residual wastewater polluted with phenol (0.2ppm).

**Keywords:** Pervaporation, Membranes, Wastewater, Phenol, New technologies



## TABLA DE CONTENIDO

<b>Nomenclatura</b>	<b>III</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>V</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>VI</b>

<b>Introducción y alcances de esta tesis</b>	<b>1</b>
--	----------

### Capítulo 1

#### **Diseño conceptual de procesos de descontaminación de aguas**

<b>1.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>7</b>
<b>1.2</b>	<b>Tecnologías aplicadas a la descontaminación de aguas fenólicas</b>	<b>7</b>
1.2.1	Tecnologías convencionales de recuperación	8
1.2.2	Tecnologías de degradación	12
1.2.2.1	Procesos biotecnológicos	12
1.2.2.2	Procesos o tecnologías avanzadas de oxidación	12
1.2.2.2.1	Tecnologías no foto-químicas	14
1.2.2.2.2	Tecnologías foto-químicas	16
<b>1.3</b>	<b>Nuevas tecnologías y procesos híbridos</b>	<b>20</b>
1.3.1	Pervaporación	21
1.3.2	Extracción con solvente con ayuda de membranas (ME)	21
1.3.3	Sistema de membrana para la recuperación de aromáticos (MARS)	23
<b>1.4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>25</b>
<b>1.5</b>	<b>Referencias</b>	<b>28</b>

### Capítulo 2

#### **Pervaporación aplicada a procesos de descontaminación de aguas residuales**

<b>2.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>31</b>
<b>2.2</b>	<b>Pervaporación</b>	<b>32</b>
<b>2.3</b>	<b>Membranas</b>	<b>33</b>
2.3.1	Estructuras de las membranas sintéticas	34
2.3.2	Membranas utilizadas para la remoción de fenol	36
<b>2.4</b>	<b>Módulos de pervaporación</b>	<b>37</b>
<b>2.5</b>	<b>Procesos de transporte</b>	<b>39</b>
2.5.1	Transferencia de masa	39
2.5.2	Transferencia de energía	44

<b>2.6</b>	<b>Principales variables en pervaporación</b>	<b>49</b>
2.6.1	Tipo de membrana utilizada	50
2.6.2	Presión en el permeato	51
2.6.3	Temperatura y presión en el retentato	52
2.6.4	Concentración inicial	54
2.6.5	Utilización de sweep	55
<b>2.7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>57</b>
<b>2.8</b>	<b>Referencias</b>	<b>58</b>

## **Capítulo 3**

### **Proceso combinado pervaporación – foto-catálisis heterogénea**

<b>3.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>63</b>
<b>3.2</b>	<b>Diseño de los procesos de pervaporación</b>	<b>63</b>
<b>3.3</b>	<b>Proceso de foto-catálisis heterogénea</b>	<b>74</b>
<b>3.4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>81</b>
<b>3.5</b>	<b>Referencias</b>	<b>82</b>

<b>Agradecimientos</b>	<b>85</b>
------------------------	-----------



## NOMENCLATURA

$A$	Área
$C$	Concentración molar
$C_p$	Capacidad calorífica a presión constante
$D$	Diámetro
$E$	Flux de energía
$E_a$	Energía de activación de la ecuación de Arrhenius
$F$	Flujo molar
$\hat{f}$	Fugacidad
$\underline{H}$	Entalpía parcial
$h$	Coefficiente de transferencia de calor
$I_\alpha$	Intensidad de luz UV
$K$	Constante de adsorción
$k$	Coefficiente de transferencia de materia o constante de Arrhenius
$N$	Flux molar
$n$	Número de moles
$P$	Presión
$P_M$	Permeabilidad a través de la membrana independiente del espesor de la misma
$\bar{P}_M$	Coefficiente de permeación
$p$	Presión parcial
$R_g$	Constante universal de los gases ideales
$S$	Parámetro de sensibilidad
$T$	Temperatura
$t$	Tiempo
$V$	Volumen
$x$	Composición molar en fase líquida
$y$	Composición molar en fase vapor

### Letras griegas

$\beta$	Exponente de la intensidad de luz UV en la velocidad de reacción
$\gamma$	Coefficiente de actividad
$\ell_M$	Espesor de la membrana
$\kappa$	Parámetro geométrico del reactor
$\tau$	Tiempo de residencia

### Subíndices

$a$	Agua
$C$	Punto crítico
$cond$	Proceso conductivo
$conv$	Proceso convectivo
$f$	Fenol
$i$	Componente $i$ en una mezcla multicomponente

<i>t</i>	Total
<i>W</i>	Ventana de reactor irradiada con luz UV
0	Condición de entrada o estado de referencia

### **Superíndices**

<i>IP</i>	Interfase entre la membrana y el fluido en el permeato
<i>IR</i>	Interfase entre la membrana y el fluido en el retentato
<i>L</i>	Fase líquida
<i>M</i>	Membrana
<i>P</i>	Permeato
<i>R</i>	Retentato
<i>sat</i>	Punto de saturación
<i>V</i>	Fase vapor
<i>vap</i>	Vaporización

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-1:</b> Variación de las cargas de adsorción con el número de átomos de aluminio presentes en la zeolita (Figura adaptada de Khalid et al, 2004)	9
<b>Figura 1-2:</b> Procesos que ocurren en una partícula foto-catalítica (Blesa, 2001)	18
<b>Figura 1-3:</b> Proceso de pervaporación	21
<b>Figura 1-4:</b> Proceso de extracción con solvente con ayuda de membranas	22
<b>Figura 1-5:</b> Proceso MARS	23
<b>Figura 1-6:</b> Influencia del <i>NaCl</i> en el equilibrio líquido-líquido (Han et al, 2001)	24
<b>Figura 2-1:</b> Esquema general de un proceso de pervaporación	32
<b>Figura 2-2:</b> Clasificación de la pervaporación	33
<b>Figura 2-3:</b> Esquema del transporte de materia a través de la membrana	34
<b>Figura 2-4:</b> Clasificación estructural de las membranas	35
<b>Figura 2-5:</b> Comparación de diferentes membranas para la remoción de fenol de soluciones acuosas (Gupta et al, 2003; Kujawski et al, 2004)	37
<b>Figura 2-6:</b> Diferentes módulos utilizados en pervaporación	38
<b>Figura 2-7:</b> Transporte a través de las membranas. Modelo de flujo en poros (a) y modelo de solución-difusión (b)	40
<b>Figura 2-8:</b> Representación de la polarización de la concentración	41
<b>Figura 2-9:</b> Efecto de los cambios de concentración de fenol en el retentato	43
<b>Figura 2-10:</b> Esquema de la transferencia de masa en un pervaporador	43
<b>Figura 2-11:</b> Representación del proceso de transferencia de energía. Adaptada de Karlsson et al, 1996	45
<b>Figura 2-12:</b> Esquema del transporte de energía a través de una membrana de pervaporación	46
<b>Figura 2-13:</b> Efecto de los cambios de temperatura en el retentato	46
<b>Figura 2-14:</b> Transferencia de energía en un pervaporador	47
<b>Figura 2-15:</b> Contribuciones de los calores de expansión del agua (a) y el fenol (b) al calor total involucrado	48
<b>Figura 2-16:</b> Esquemas básicos de pervaporación. (a) Sin sweep, (b) con sweep en paralelo y (c) con sweep en contracorriente	49
<b>Figura 2-17:</b> Influencia de la membrana en un pervaporador en el área de membrana utilizada (a) y en la composición molar de salida en el permeato (b)	50
<b>Figura 2-18:</b> Influencia de la presión en el permeato sobre el área total de la membrana (a) y sobre la composición molar en el permeato (b) para las dos membranas seleccionadas	51
<b>Figura 2-19:</b> Influencia de la temperatura sobre la fugacidad de fenol en el retentato	52
<b>Figura 2-20:</b> Influencia de la temperatura de alimentación al retentato sobre el área total de la membrana (a) y sobre la composición molar en el permeato (b) para las dos membranas seleccionadas	53
<b>Figura 2-21:</b> Influencia de la concentración sobre la fugacidad de fenol en el retentato	54
<b>Figura 2-22:</b> Influencia de la concentración de alimentación al retentato sobre el área total de la membrana (a) y sobre la composición molar en el permeato (b)	55

para las dos membranas seleccionadas	
<b>Figura 2-23:</b> Influencia de la temperatura de entrada del sweep sobre el área de membrana utilizada	<b>56</b>
<b>Figura 2-24:</b> Efecto de la temperatura sobre el calor de vaporización	<b>56</b>
<b>Figura 2-25:</b> Influencia del flujo de sweep sobre (a) el área de membrana y (b) la composición molar de fenol a la salida del permeato	<b>57</b>
<b>Figura 3-1:</b> Configuraciones del proceso de pervaporación	<b>64</b>
<b>Figura 3-2:</b> Temperatura de burbuja de la mezcla fenol-agua a 12 bar con el modelo UNIFAC Dortmund y Peng-Robinson	<b>65</b>
<b>Figura 3-3:</b> Esquema de un condensador	<b>66</b>
<b>Figura 3-4:</b> Presión de burbuja de la mezcla fenol-agua a 40°C	<b>66</b>
<b>Figura 3-5:</b> Tren de pervaporadores	<b>67</b>
<b>Figura 3-6:</b> Perfil de concentración y temperatura en el retentato del tren de pervaporadores	<b>68</b>
<b>Figura 3-7:</b> Perfil de fugacidad de fenol en el tren de pervaporadores	<b>69</b>
<b>Figura 3-8:</b> Concentración a la salida del permeato en cada módulo	<b>69</b>
<b>Figura 3-9:</b> Esquema de pervaporación sin sweep para la membrana PEBA	<b>70</b>
<b>Figura 3-10:</b> Equilibrio líquido-líquido de la mezcla fenol-agua obtenido con el modelo termodinámico UNIFAC Dortmund	<b>71</b>
<b>Figura 3-11:</b> Disminución del área de membrana utilizada con respecto al flujo de sweep de vapor de agua a varias temperaturas de entrada en el retentato	<b>72</b>
<b>Figura 3-12:</b> Concentración de fenol a la salida del permeato en cada módulo de pervaporación	<b>72</b>
<b>Figura 3-13:</b> Esquema de pervaporación con sweep para la membrana PEBA	<b>73</b>
<b>Figura 3-14:</b> Concentración óptima de $TiO_2$ para la degradación del fenol. Intensidad de la luz = $17.5mW/cm^2$ ; Concentración inicial = 19ppm (Chen et al, 1999)	<b>75</b>
<b>Figura 3-15:</b> Mecanismo de reacción en la degradación del fenol (Salaices et al, 2004)	<b>75</b>
<b>Figura 3-16:</b> Principales variables en el proceso de degradación foto-catalítica del fenol. Las condiciones básicas de simulación fueron: Concentración inicial de fenol = 200ppm, Temperatura = 150°C, Intensidad de la luz UV = $24mW/cm^2$ , Presión parcial de oxígeno = 0.5atm, Parámetro geométrico = $1m^{-1}$	<b>79</b>
<b>Figura 3-17:</b> Perfil de concentraciones en el foto-reactor modelado y simulado	<b>81</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1-1:</b> Calificación de los adsorbentes	<b>11</b>
<b>Tabla 1-2:</b> Potenciales redox ( $E^\circ$ ) de agentes oxidantes. Adaptada de Blesa (2001)	<b>13</b>
<b>Tabla 1-3:</b> Constantes de velocidad del radical $HO^\bullet$ y del $O_3$ Adaptada de Blesa (2001).	<b>13</b>
<b>Tabla 1-4:</b> Resumen de las ventajas y desventajas de las tecnologías analizadas	<b>25</b>
<b>Tabla 3-1:</b> Constantes de la velocidad de reacción para la degradación de fenol	<b>76</b>

tomados de Chen et al (1999)

**Tabla 3-2:** Condiciones de salida del retentato en el tren de pervaporación

**80**



## INTRODUCCIÓN Y ALCANCES DE ESTA TESIS

En los últimos años, se ha observado un incremento en los niveles de contaminación de una forma exagerada y descontrolada. Esto se debe a los desperdicios domésticos, industriales y agroindustriales derivados de las actividades humanas. Estas generan un sin número de contaminantes que, en muchas ocasiones, son arrojados al medio ambiente sin ningún tratamiento. Muchas de estas sustancias contaminantes son altamente tóxicas y difíciles de degradar por la naturaleza. Estos desechos contaminan las aguas superficiales y subterráneas, provocando graves mutaciones genéticas, enfermedades y hasta la muerte de especies vegetales y animales, incluyendo los seres humanos (Blesa, 2001; Spigno et al, 2004; Abu-Hamed et al, 2004).

Una de las causas de las graves situaciones económicas que afrontan algunos países latinoamericanos, como Colombia, es la falta de sostenibilidad del desarrollo. Este desarrollo o crecimiento no sostenible se contrapone a la realidad del crecimiento demográfico. Un ejemplo claro de esto son los estados o países que, pese a notables progresos económicos, no presentan mejoras en la calidad de vida de sus habitantes. En América Latina, los niveles de contaminación han alcanzado valores dramáticos en áreas rurales y zonas cercanas a complejos industriales. Esta situación se debe a factores tan variados como el manejo inadecuado de los recursos naturales e hídricos, al desaprovechamiento de sustancias útiles en los procesos, a la falta de inversión de la industria pública y privada en la optimización ambiental de los procesos químicos y, especialmente, a la reacción retardada de la población y de la comunidad científica para enfrentar los problemas de contaminación.

Es claro entonces que se necesitan nuevos procedimientos que utilicen desarrollos tecnológicos propios para solucionar los problemas de contaminación que afronta América Latina y en particular Colombia. Es necesario investigar e implementar nuevas tecnologías que permitan optimizar los procesos con el objetivo principal de disminuir la generación de residuos.

En nuestro país, uno de los tantos llamados “*en vía de desarrollo*”, el sector industrial ha aumentado conforme pasan los años. A este crecimiento industrial va asociado un aumento de la carga contaminante generada por los diferentes procesos existentes. Uno de los principales contaminantes, no sólo en el país sino en el mundo, es el fenol. Este es un compuesto orgánico muy tóxico incluso en concentraciones tan bajas como 25ppm (Xiao et al., 2006) y se encuentra clasificado en el puesto 65 de la lista “*Priority pollutants*” publicado por la *Environmental Protection Agency* de Estados Unidos, EPA (EPA, *Priority pollutants*). El fenol es una importante materia prima y producto de muchas de las ramas industriales, como por ejemplo la petroquímica, farmacéutica, plásticos y pesticidas. La producción mundial de fenol alcanzó 8.4 millones de toneladas en el 2004 (Xiao et al, 2006) lo cual se ve reflejado en un incremento en los niveles de contaminación por éste compuesto.

Las corrientes de desecho industriales que contienen fenol generalmente se encuentran en fase acuosa. El rango de concentración de estas corrientes depende de muchos factores,

pero en términos generales se encuentra entre 100 y 90000ppm (Xiao et al, 2006). Estas concentraciones son muy elevadas, y su libre vertimiento al medio ambiente trae consecuencias nefastas para los seres vivientes.

El tratamiento directo convencional de dichas corrientes fenólicas involucra grandes costos, reflejados principalmente en la sección de recuperación o separación de fenol. En la actualidad muchos grupos de investigación están haciendo esfuerzos para encontrar una tecnología que reduzca eficientemente la concentración de contaminantes a niveles aceptables, considerando, principalmente, los aspectos económicos. En promedio las regulaciones ambientales mundiales establecen como nivel aceptable concentraciones de fenol menores que 0.5ppm (Ahmaruzzaman et al, 2005). Entonces, tomando en cuenta la alta toxicidad y el carácter peligroso del fenol, es necesaria e importante la descontaminación de estos efluentes por un tratamiento previo a la descarga en los sistemas de drenaje naturales o artificiales. Se deben usar tecnologías apropiadas para este tratamiento teniendo en cuenta factores como la economía y el impacto social.

En el presente trabajo se investigan y analizan tecnologías para el tratamiento de una corriente fenólica industrial. La corriente que se desea descontaminar tiene una concentración de 60000ppm de fenol (lo que equivale a un 6% en peso), se encuentra a temperatura ambiente y con un flujo volumétrico de 3m<sup>3</sup>/día. La legislación ambiental colombiana en el decreto 1594 de 1984 establece que la concentración máxima permisible de una corriente industrial contaminada con fenol es de 0.2ppm. Se plantea como principal objetivo llevar la concentración final de contaminante por debajo de la establecida por la ley colombiana teniendo presente que la agregación de terceras sustancias se pueden convertir en contaminantes potenciales.

En esta tesis se realiza una recopilación y análisis de las tecnologías más conocidas para la descontaminación de aguas residuales industriales. También se analizan algunos nuevos procesos basados en membranas. Las tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas presentan algunos inconvenientes que hacen que éstas sean poco atractivas para la industria. Los procesos basados en membranas tienen como característica principal el bajo consumo energético comparado con la mayoría de tecnologías de separación. Se fundamentan en la separación selectiva de los componentes presentes en la mezcla que, generalmente, es líquida. Se estudia a fondo la tecnología de membrana llamada pervaporación aplicada a la remoción de contaminantes, particularmente fenol, de aguas residuales industriales.

La pervaporación consiste de una membrana la cual separa dos fases, una líquida a la que se le desea separar uno o varios componentes, y una vapor en la cual éste componente se desea concentrar. La membrana utilizada es selectiva hacia los componentes que se desean separar. Se analizan las principales variables que afectan la pervaporación y se proponen las mejores condiciones de operación para una separación dada. Una variable crítica para la pervaporación es la temperatura a la cual se encuentra la fase líquida. A elevadas temperaturas se favorecen los fluxes a través de la membrana. Debido a que en esta tesis se realiza un análisis netamente teórico de las mejores condiciones, se supondrá que las membranas analizadas tienen la suficiente resistencia térmica como para soportar temperaturas tan elevadas como 180°C. Incluso a esta temperatura, la pervaporación reduce



la concentración de fenol inicial (60000ppm) hasta un valor cercano a los 170ppm. Esta concentración está por encima de lo que dictamina la ley colombiana para el vertimiento de residuos líquidos. Por lo tanto, es necesario ingresar esta corriente a una etapa de degradación del contaminante.

El tema central de esta tesis es reducir la concentración inicial hasta niveles aceptables para las tecnologías de degradación. La mayoría de ellas no son aplicables a concentraciones mayores que 1000ppm (Blesa, 2001). Por lo tanto, la corriente que contiene 170ppm de fenol es adecuada para ingresarla a una etapa de degradación. Se propone aquí como etapa de degradación la foto-catálisis heterogénea. Esta tecnología consiste de un reactor que opera con luz ultravioleta (UV) y con un catalizador que, generalmente, es dióxido de titanio ( $TiO_2$ ). Los resultados muestran que estos reactores presentan tiempos de residencia considerablemente más altos, comparados con los reactores convencionales. Esto se refleja en grandes tamaños o elevados tiempos de operación.

Los resultados de la pervaporación son muy satisfactorios y muestran que ésta tecnología es muy atractiva para la reducción de la concentración de contaminantes disueltos en agua. Los grandes tiempos de residencia del foto-reactor hacen que ésta tecnología sea poco atractiva, aunque se debe aclarar que los porcentajes de degradación son cercanos al 100%, alcanzándose concentraciones finales de fenol menores que 0.1ppm.

## Referencias

- Abu-Hamed, T.; Bayraktar, E.; Mehmetoglu, Ü.; Mehmetoglu, T. The biodegradation of benzene, toluene and phenol in a two-phase system. *Biochem. Eng. J.* **19** (2004) 137-146.
- Ahmaruzzaman, M.; Sharma, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. *J. Colloid. Interface Sci.* **287** (2005) 14-24.
- Blesa, M. A. Eliminación de contaminantes por foto-catálisis heterogénea. 2001.
- EPA, Priority pollutants, Code of Federal Regulations (CFR), title 40, Part 423, Appendix A.
- Spigno, S.; Zilli, M.; Nicoletta, C. Mathematical modelling and simulations of phenol degradation in biofilters. *Biochem. Eng. J.* **19** (2004) 267-275.
- Xiao, M.; Zhou, J.; Tan, Y.; Zhang, A.; Xia, Y.; Ji, L. Treatment of highly-concentrated phenol wastewater with an extractive membrane reactor using silicone rubber. *Desalination* **195** (2006) 281-293.



# ***1***

## ***DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS***

## **RESUMEN**

---

El diseño conceptual es una etapa muy importante en el desarrollo e implementación de procesos químicos. A partir de él, se escogen, las que se consideran, las mejores opciones para el procesamiento de una sustancia determinada. En el presente capítulo se analizan distintas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con fenol. Se analizan tecnologías de separación convencionales como la destilación, pasando por procesos de degradación como los biotecnológicos y procesos avanzados de oxidación (PAO). En la sección final de este capítulo se analizan las nuevas tecnologías de recuperación de contaminantes. Como característica general, ellas están basadas en membranas que ayudan a la separación selectiva del contaminante. Entre estos nuevos procesos, se presenta la pervaporación, la cual parece ser una tecnología prometedora para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con componentes orgánicos.

---

## 1.1 INTRODUCCIÓN

La selección de procesos de descontaminación de aguas requiere una discusión detallada de numerosos factores que se deben considerar cuando se evalúan las operaciones unitarias, procesos y otros métodos de tratamiento para alcanzar los objetivos finales de descontaminación. Algunos de los factores más importantes que se deben considerar son:

Características del agua residual: Estas afectan directamente el tipo de proceso que se debe usar (tratamiento biológico, químico o simplemente separación) y los requerimientos previos de adecuación para la operación adecuada del proceso de descontaminación.

Componentes que inhiben y afectan negativamente los procesos: Si un proceso se ve afectado por la presencia de un contaminante se debe replantear el proceso o solucionar el inconveniente y así seleccionar la operación de descontaminación óptima.

Concentración de descarga: Algunas tecnologías de descontaminación logran mayor porcentaje de remoción o degradación del contaminante que otras. Además, la concentración inicial de contaminante es una limitante muy importante para algunos tratamientos.

Costos fijos y variables: Como en todo proceso, los costos deben ser mínimos pero los beneficios deben ser máximos. Debe existir un equilibrio que lleve al proceso a ser económicamente eficiente. Esta relación costo-beneficio depende tanto de la tecnología como de las condiciones de operación.

Disponibilidad de espacio: Se debe tener en cuenta el espacio necesario por la totalidad de la tecnología y el disponible para el tratamiento de las aguas residuales en una locación determinada.

Teniendo presentes los anteriores criterios se podrán tomar decisiones acerca de qué tecnología o proceso será el más conveniente para el tratamiento del agua residual particular. En la bibliografía existen reportadas muchas tecnologías que prometen ser muy eficientes y económicas. Sin embargo, estas se deben analizar particularmente y no se deben generalizar.

## 1.2 TECNOLOGÍAS APLICADAS A LA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS FENÓLICAS

Muchas han sido las tecnologías que se han investigado para el tratamiento de efluentes industriales, pero sólo unas pocas han mostrado ser realmente eficientes. Para el caso particular del tratamiento de corrientes fenólicas, estas tecnologías se pueden clasificar en dos grandes grupos:

1. Tecnologías de recuperación.

## 2. Tecnologías de degradación.

En las primeras se encuentran todos aquellos procesos u operaciones unitarias que intentan separar y recuperar el contaminante del agua residual. La principal ventaja de estos procesos es la posible reutilización del contaminante, lo cual tiene implicaciones económicas que podrían llegar a ser muy importantes. En el segundo grupo se encuentran procesos de reacción donde se busca llevar los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono y agua, aunque existen procesos cuyo objetivo es sólo disminuir el grado del contaminante (oxidación o mineralización incompleta).

### **1.2.1 TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES DE RECUPERACIÓN**

Los procesos convencionalmente usados para la recuperación de un contaminante de aguas residuales son:

- Destilación.
- Extracción.
- Absorción.
- Adsorción.

La **destilación, extracción y absorción** son procesos de separación muy conocidos y estudiados que se basan en el equilibrio de fases vapor (gas) - líquido y líquido - líquido. Generalmente, estas unidades no alcanzan la separación total de la mezcla, lo que es una desventaja cuando se trata de un proceso de tratamiento de aguas. Cuando la concentración en la fase líquida de un componente es muy baja, la velocidad de transferencia de masa hacia la otra fase, ya sea vapor o líquido, también será muy baja. Esto se refleja en los enormes tamaños de los equipos para lograr la separación deseada. En algunas ocasiones se agrega un tercer componente a la mezcla inicial. Esto con el objetivo de modificar el equilibrio de fases a favor de la separación del contaminante. Así, se pueden lograr altos grados de separación pero la mezcla queda con este tercer componente que en muchas ocasiones puede ser mucho más peligroso para el ambiente.

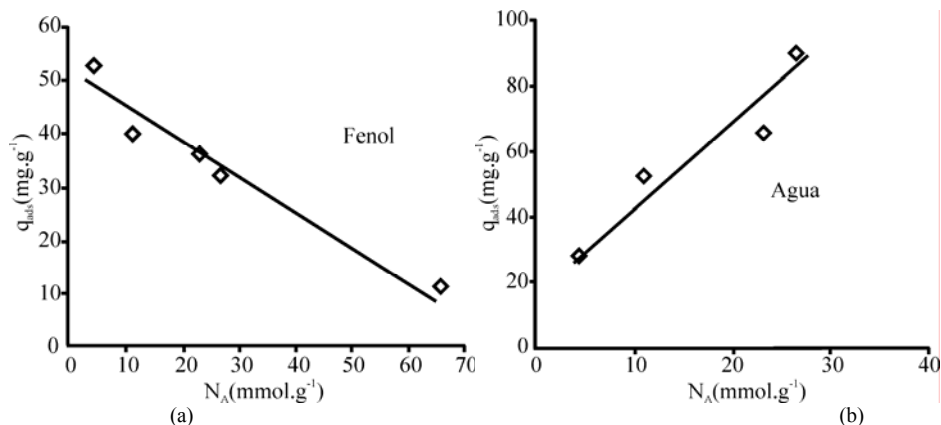
La concentración de fenol bajo estudio (60000ppm) es relativamente baja para las operaciones de recuperación del contaminante. Sin embargo, la **adsorción** es muy adecuada y utilizada en estos casos. Es una operación donde se aprovecha la afinidad que poseen algunos materiales sólidos por un componente en particular. Debido a esta afinidad existe una transferencia de materia la cual se da desde una fase líquida, vapor o gas hacia un material sólido el cual tiene la capacidad de “retenerlo”. Muchos sólidos son capaces de adsorber componentes de corrientes gaseosas o líquidas. Sin embargo, sólo unos pocos tienen la suficiente selectividad y capacidad de retención para ser aplicados comercialmente. La **adsorción en fase gaseosa** no es conveniente para el caso particular, ya que la corriente original se encuentra en fase líquida y **su evaporación involucrará costos adicionales** los cuales podrían llegar a ser muy elevados.

La adsorción en fase gaseosa ha sido más estudiada que la adsorción en fase líquida debido a la complejidad del procedimiento experimental de ésta última. Sin embargo en los

últimos años se han desarrollado nuevas técnicas analíticas que permiten el estudio de los procesos de adsorción de los líquidos (Seader et al, 1998).

Para el caso particular de la corriente residual de fenol acuoso se han estudiado una amplia gama de materiales adsorbentes, de los cuales los más importantes, utilizados y estudiados son:

- **Carbón activado:** Es el material adsorbente más ampliamente estudiado. Su capacidad de adsorción y su selectividad son elevadas. Con respecto al proceso de adsorción no caben dudas de que el carbón activado es uno de los materiales más ideales. Todas las operaciones de adsorción deben estar acompañadas por un proceso de regeneración. Es aquí donde el carbón activado presenta problemas. La regeneración térmica es costosa y complicada (Khalid et al, 2004). La principal causa de esto es que existe una alta pérdida de material por ciclo, cerca de 5-10% y además las necesidades energéticas para la regeneración son muy elevadas ya que se requieren temperaturas tan altas como 500°C para que el componente se desorba completamente (Roostaei et al, 2004). Además, este material disminuye su capacidad de adsorción con cada regeneración debido principalmente a las modificaciones que sufre la superficie con el proceso de regeneración. Su área específica se ve modificada (reducida) a causa de los cambios de temperatura. Debido a los inconvenientes que presenta el carbón activado, se han estudiado nuevos materiales los cuales presentan características adsorbentes muy interesantes. Algunos estudios se han centrado principalmente en mejorar las características para la regeneración del carbón activado. Es así que se tienen materiales que presentan menos capacidad de adsorción pero resisten condiciones térmicas más severas que el carbón activado (Al-Asheh et al, 2003; Roostaei et al, 2004)
- **Zeolitas y arcillas:** La adsorción de una solución acuosa en una zeolita depende no sólo de la estructura porosa de la zeolita sino también de la competencia que existe entre el adsorbato orgánico y el agua por los sitios de adsorción (Khalid et al, 2004). Es por tal motivo que la hidrofobicidad del material es tan importante. La Figura 1-1 muestra la correlación que existe entre la cantidad de fenol y de agua adsorbidos en la zeolita (expresada en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) y el número de átomos ( $N_A$ ) de aluminio de la zeolita.



**Figura 1-1:** Variación de las cargas de adsorción con el número de átomos de aluminio presentes en la zeolita (Figura adaptada de Khalid et al, 2004)

Como se puede observar en la Figura 1-1(a), la concentración de fenol adsorbido en los poros de la zeolita decrece cuando se incrementa el número de átomos de aluminio por gramo de zeolita. Por el contrario, la concentración de agua contenida en la zeolita aumenta a medida que también lo hace el número de átomos de aluminio por gramo de zeolita, Figura 1-1(b). Por lo tanto, la adsorción de fenol se ve favorecida en zeolitas con una alta relación de silicio a aluminio, el cual es un material altamente hidrofóbico. En la investigación de Khalid et al (2004) también se advierte de las altas interacciones que existen entre la zeolita y el agua, incluso para el material más hidrofóbico allí estudiado (zeolita tipo Y con una relación  $Si/Al$  de 100) además, aunque en menor proporción, de la influencia de la estructura de las zeolitas sobre la capacidad de adsorción. Pero de sus resultados es posible concluir que el principal parámetro que determina la adsorción competitiva del fenol en presencia de agua es el carácter hidrofóbico de las zeolitas. Sin embargo, si la hidrofobicidad del material es extrema existirán pobres condiciones de contacto entre la solución que contiene el contaminante y el material sólido, generando esto graves problemas de transferencia de materia desde la fase fluida hacia las partículas adsorbentes (Li et al, 2002). La principal ventaja de los materiales zeolíticos y arcillosos es su resistencia a la regeneración ya que pueden soportar temperaturas más altas que el carbón activado. Sin embargo, para concentraciones iniciales de fenol mayores que 1200ppm, los materiales estructurados presentan capacidades de adsorción muy por debajo de la que podría presentar un carbón activado (Li et al, 2002; Khalid et al, 2004). La resistencia mecánica de los materiales zeolíticos y arcillosos también es mayor que la del carbón activado (las pérdidas de material por ciclo de operación son menores) (Roostaei et al, 2004).

- **Bio-adsorbentes:** Tratando de disminuir los costos de adquisición del carbón activado pero intentando conservar sus propiedades, se han realizado numerosos estudios sobre carbones obtenidos naturalmente de algunos residuos y de la industria petrolífera. Los estudios realizados han mostrado que ninguno de estos bio-adsorbentes en forma de carbón (simulando al carbón activado) ha logrado superar las capacidades de adsorción y selectividad que presenta el carbón activado. Los más altos rendimientos se han alcanzado por medio de tratamientos a estos materiales con algunos químicos los cuales mejoran sus capacidades adsorbentes llegando hasta cerca de un 50% de la eficiencia alcanzada por el carbón activado. Los problemas de resistencia mecánica y térmica son más severos en los materiales obtenidos a partir de estos residuos (Ahmaruzzaman et al, 2005). Por lo tanto, la utilización de estos materiales como posibles adsorbentes no es muy viable desde el punto de vista económico y técnico ya que se requerirá renovar constantemente el adsorbente generando contaminación con residuos sólidos y sobrecostos.

Para aplicaciones comerciales, un adsorbente debe poseer las siguientes características (Seader et al, 1998):

- 1) Alta selectividad para así realizar buenas separaciones.
- 2) Alta capacidad para minimizar la cantidad de material adsorbente utilizado.
- 3) Estabilidad térmica y química. Incluso el material adsorbente debe ser muy poco soluble en el fluido para conservar la cantidad de material y sus propiedades.



- 4) Estabilidad mecánica y dureza para evitar el rompimiento de las partículas y su erosión.
- 5) Alta resistencia al ensuciamiento para aumentar la vida útil del material.
- 6) Evitar reacciones indeseables con las sustancias a adsorber (adsorbatos).
- 7) Alta resistencia a la regeneración del material para evitar así la pérdida de las propiedades adsorbentes.
- 8) Bajo costo.

En la Tabla 1-1 se muestran las principales propiedades y características que presentan los materiales mencionados anteriormente. La calificación se da de 1 a 3, siendo 3 la mejor calificación, significando esto que presenta características muy buenas o un costo muy bajo. La calificación de cada material se da de acuerdo a lo dicho en los párrafos anteriores.

**Tabla 1-1:** Calificación de los adsorbentes

Características	Calificación de los materiales		
	Carbón activado	Zeolitas y arcillas	Bio-adsorbentes
Selectividad	3	2	3
Capacidad	3	1	1
Estabilidad química	2	3	1
Estabilidad térmica	1	3	1
Estabilidad mecánica	1	2	1
Costo	2	1	3
<b>Promedio</b>	<b>2.00</b>	<b>2.00</b>	<b>1.67</b>

De la Tabla 1-1 se puede observar que el material menos recomendado, para el caso particular, son los bio-adsorbentes. La selección entre el carbón activado y las zeolitas se debe realizar por sus características propias aplicadas al caso particular de descontaminación.

La adsorción presenta múltiples inconvenientes principalmente en su operación de regeneración. Es allí donde todos los materiales presentan problemas, en menor medida las zeolitas y arcillas. La pérdida de material adsorbente, incluso las zeolitas, en las etapas de regeneración, es elevada, reflejándose esto en los costos de adquisición del material. El proceso de regeneración en sí es operativamente costoso ya que involucra grandes consumos de energía para la desorción del fenol, y es por este motivo que esta operación no es óptima, aunque es la más utilizada para los procesos de descontaminación de aguas residuales que contienen fenol.

En algunas ocasiones, y principalmente para contribuir a la disminución de los costos de tratamiento, muchas empresas *no desorben el fenol*. El proceso consiste en utilizar bio-adsorbentes, los cuales son muy económicos, y después de que las partículas han alcanzado su máxima capacidad de adsorción, se procede a desecharlas con el fenol adsorbido. Ambientalmente esto no es conveniente y genera problemas mucho más graves de contaminación ya que no sólo se está arrojando fenol adsorbido en un material al medio ambiente, sino que también se arrojan residuos sólidos, los cuales requieren un tratamiento especial.

### **1.2.2 TECNOLOGÍAS DE DEGRADACIÓN**

En esta clasificación, existe un amplio número de tecnologías utilizadas y sus principales representantes son:

**1.2.2.1 Procesos biotecnológicos:** Se fundamentan en complejos mecanismos bioquímicos que utilizan un biocatalizador para el cual el contaminante es su fuente de carbono. En el proceso de biodegradación, el alimento de los microorganismos (contaminantes) se transforma en productos de una toxicidad menor. Por lo tanto, la disminución del carbono orgánico total (COT) del agua residual no es muy alta, es decir, la contaminación por carbono aún sigue presente. Otra gran desventaja de estos procesos biotecnológicos es la adición de carga orgánica a la mezcla inicial, los microorganismos. Si estos no se encuentran inmovilizados en un soporte determinado se necesitará una posterior separación de ellos, o dejarlos en el agua residual, lo cual iría en contra de los objetivos perseguidos por un proceso de descontaminación. Por otra parte, debido a la resistencia del fenol a la descomposición por los microorganismos y al carácter tóxico que este representa para los mismos, la degradación biológica de estos desechos no es recomendable para concentraciones mayores que 200ppm (Han et al, 2001; Abu-Hamed et al, 2004). Esto es una enorme limitante de los procesos biotecnológicos ya que generalmente las corrientes de desecho presentan concentraciones de fenol mayores que este límite.

**1.2.2.2 Procesos o tecnologías avanzadas de oxidación (PAO o TAO):** Se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes. Se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ( $HO\cdot$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunos PAO recurren además a reductores químicos (donadores de electrones) que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

Entre las principales ventajas de los PAO se pueden mencionar:

- No cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente desde la fase original.
- Generalmente se consigue la degradación (mineralización) completa del contaminante formando principalmente dióxido de carbono y agua. Las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos o barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (hasta ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.

- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos alternativos, como la desinfección con cloro.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud que poseen los desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Los PAO son especialmente útiles como pre-tratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un mejoramiento de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

Los radicales hidroxilo generados por los PAO son especies adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar de  $10^6$  a  $10^{12}$  veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono,  $O_3$  (Legrini et al, 1993).

**Tabla 1-2:** Potenciales redox ( $E^\circ$ ) de agentes oxidantes. Adaptada de Blesa (2001)

<b>Especie</b>	<b><math>E^\circ</math> (V, 25°C)</b>
Fluor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical peróxido	1.70
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Yodo	0.54

Los potenciales redox mostrados en la Tabla 1-2 están referidos al electrodo normal de hidrógeno. La Tabla 1-2 muestra que después del fluor, el radical hidroxilo es la especie oxidante más energética. Nótese de la misma tabla que este radical se encuentra por encima del oxígeno atómico, del ozono, del peróxido y del cloro.

**Tabla 1-3:** Constantes de velocidad del radical  $HO^\cdot$  y del  $O_3$ . Adaptada de Blesa (2001).

<b>Compuesto</b>	<b>Constantes de velocidad (L/mol·s)</b>	
	<b><math>HO^\cdot</math></b>	<b><math>O_3</math></b>
Alquenos clorados	$10^9 - 10^{11}$	$10^{-1} - 10^3$
Fenoles	$10^9 - 10^{10}$	$10^3$
Aromáticos	$10^8 - 10^{10}$	$1 - 10^2$
Cetonas	$10^9 - 10^{10}$	1
Alcoholes	$10^8 - 10^9$	$10^{-2} - 1$
Alcanos	$10^6 - 10^9$	$10^{-2}$

En la Tabla 1-3 se muestran las constantes de velocidad,  $k$ , en L/mol·s del radical hidroxilo en comparación con el ozono para la degradación de algunos compuestos

orgánicos (Blesa, 2001). Se debe destacar que, para ser eficientes, los PAO deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario. De la Tabla 1-3 se puede concluir que todos los compuestos orgánicos mostrados, en los cuales están incluidos los compuestos fenólicos, presentan una mayor velocidad de degradación en un proceso basado en la generación de radicales hidroxilo que en un proceso basado en ozono. En otras palabras, un PAO degrada más rápido estos compuestos orgánicos que un proceso de ozonización. Esto se ve reflejado en los tamaños finales de los equipos de degradación

**1.2.2.2.1 Tecnologías no foto-químicas:** Como su nombre lo indica, son tecnologías que no involucran la utilización de la luz como ayudante a la degradación. Son varias las tecnologías no foto-químicas y entre ellas las más importantes son:

- **Cloración:** Las propiedades de desinfección del cloro son muy conocidas y éste ha sido ampliamente aplicado a la desinfección del agua que es destinada al consumo humano. No es muy recomendada para el tratamiento de compuestos fenólicos ya que durante el proceso se pueden generar clorofenoles los cuales son cancerígenos y más contaminantes que el propio fenol (Blesa, 2001; Legrini et al, 1993). Es muy utilizada como pre-tratamiento de procesos biotecnológicos.
- **Ozonización:** El ozono es un poderoso oxidante y eficiente bactericida. El método no es tan tóxico como los tratamientos que usan cloro ya que no se producen compuestos secundarios clorados. Este método se ha usado como tratamiento de efluentes acuosos extremadamente contaminados. Como los compuestos orgánicos tratados con este reactivo producen aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, la ozonización es un buen pre-tratamiento para un posterior proceso biológico y versátil para técnicas combinadas. Las desventajas de este tratamiento son (Blesa, 2001; Legrini et al, 1993):
  - Dificultades en la transferencia de masa ya que el contaminante se encuentra en fase líquida y el oxidante en fase gas.
  - Es necesaria una agitación muy eficiente lo cual agrega costos al proceso.
  - Se debe tener una relación molar alta de  $O_3$  a contaminante (mayor que 5:1) lo cual se ve reflejado en los costos operativos del proceso (Blesa, 2001).
  - El método no conduce a mineralización completa.
  - Las aguas tratadas no pueden contener ozono residual, por lo tanto deben introducirse desgasificadores finales en el circuito, aumentando aún más el costo del proceso.
  - No permite trabajar a temperaturas elevadas por el peligro de volatilización de los compuestos orgánicos.

Generalmente, las velocidades de reacción guardan una proporcionalidad exponencial con la temperatura; a mayores temperaturas mayores serán las velocidades de reacción. El no poder operar a temperaturas altas supone un tamaño de reactor no óptimo para el proceso.

- **Ozono/ $H_2O_2$ :** La ozonización transforma los contaminantes en compuestos más simples, los cuales son más fáciles de degradar por el agente oxidante. Se logra una mejoría agregando peróxido de hidrógeno. El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Sin embargo, existe una gran dosis de empirismo en el uso de mezclas oxidantes, por lo tanto es difícil prever el

rendimiento del sistema, el cual debe determinarse con ensayos de laboratorio. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación de  $H_2O_2$  y  $O_3$  es sin duda la más usada. Este tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados. Por lo tanto, es excelente para el postratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro. Uno de los principales campos de aplicación es la degradación de plaguicidas presentes en aguas. También se ha usado en la decoloración de compuestos de aguas residuales de la industria papelera y otros procesos industriales.

- **Reactivo de Fenton:** El reactivo Fenton es una mezcla de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas. Esta mezcla es la encargada de la degradación de los componentes orgánicos. En la actualidad no es claro cuál es el estado de oxidación del ion  $Fe$  que es responsable del proceso de descomposición. El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar una gran cantidad de compuestos orgánicos. La mineralización no es completa, por lo tanto, es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables (Blesa, 2001). No se forman compuestos secundarios clorados y las velocidades de transferencia de materia no son tan bajas como en la ozonización o procesos que utilizan un gas como oxidante. En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de  $Fe$  y  $H_2O_2$ . Se debe tener en cuenta que un exceso de  $Fe$  puede causar condiciones para el atrapamiento de radicales hidroxilo, lo cual hace ineficiente el proceso (Blesa, 2001). Generalmente las aguas finales del proceso se alcalinizan y se agrega simultáneamente un floculante para eliminar así el hierro remanente. Esto genera lodos que obligan a su posterior gestión.
- **Oxidaciones electroquímicas:** La aplicación de una corriente eléctrica entre dos electrodos determinados y en presencia de agua con electrolitos, produce reacciones químicas con la generación del radical hidroxilo que oxida luego la materia orgánica. La eficiencia del sistema puede mejorarse si se agrega una sal ferrosa, entonces, el proceso se conoce como electro-Fenton. Si se usa un ánodo de sacrificio de  $Fe$ , que provee cantidades estequiométricas de  $Fe$  para la reacción de Fenton, el proceso se conoce como peroxicoagulación. Este último presenta mejores rendimientos que el electro-Fenton en la oxidación de compuestos orgánicos debido al suministro estequiométrico de hierro. Se han utilizado electrodos de carbono para la degradación de fenol a concentraciones de hasta 3500ppm. El electrolito comúnmente usado para la conducción de la corriente eléctrica es el cloruro de sodio ( $NaCl$ ). Debido a las reacciones electroquímicas que ocurren en el agua residual se producirá cloro molecular. Esto no es conveniente ya que este compuesto puede reaccionar con el fenol y producir clorofenoles. Otra gran desventaja de esta tecnología es la desactivación de los electrodos encargados del suministro de energía. Esta se da por el ensuciamiento que generalmente proviene de la polimerización de los compuestos orgánicos allí presentes (Köbahti et al, 2001).
- **Oxidación en agua sub y super-crítica:** Estas técnicas permiten la oxidación, con oxígeno o aire, de los contaminantes de una mezcla en agua, a presiones y temperaturas altas. Los procesos que operan en condiciones sub-críticas son llamados también oxidación en aire húmedo (*wet air oxidation*, WAO), se trabaja a presiones entre 10-220bar y temperaturas entre 150–370°C. Se pueden oxidar corrientes acuosas con concentraciones de contaminante de hasta 20000ppm (Blesa, 2001). La adición de otro oxidante como el  $O_3$  o  $H_2O_2$  mejora la eficiencia. En contraste con la incineración, hay poca interacción con el ambiente y puede acoplarse fácilmente con

un tratamiento biológico. Se debe mencionar que la mineralización es incompleta debido a la formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, alcoholes, aldehídos o cetonas. La solubilidad del oxígeno en agua genera problemas de transferencia de masa que puede limitar su eficiencia. Su mayor desventaja es el requerimiento de materiales de construcción muy costosos. La oxidación con agua supercrítica o método OXAS usa agua en condiciones de presión y temperatura superiores que las del punto crítico<sup>1</sup>, entre 450-700 °C y presiones cercanas a los 25 MPa. En estado supercrítico, el agua se comporta como un fluido cuya viscosidad, densidad y constante dieléctrica son relativamente bajas. En tales condiciones, disminuye el número de puentes de hidrógeno, aumenta la solubilidad de los compuestos orgánicos y disminuye la solubilidad de los electrolitos (Blesa, 2001). Por ello, el OXAS posee características que lo llevan a ser un excepcional sistema de tratamiento, con una eficiencia de oxidación mayor que 99.9% en tiempos de contacto muy breves (del orden de pocos minutos). Además, no se requiere ningún tratamiento adicional de los efluentes gaseosos. Debido a la alta solubilidad del  $O_2$  en agua supercrítica, no existen problemas de transferencia de masa. Como, además, la tensión superficial es nula, el  $O_2$  penetra en los poros más pequeños y puede oxidar cualquier sustancia orgánica, incluso algunos sólidos. En contraposición, el proceso requiere condiciones severas de operación lo cual se ve reflejado en los costos operativos del proceso; es además poco atractivo para aguas diluidas. Necesita materiales especiales de construcción que soporten altas temperaturas y presiones, además de soportar la corrosión que puede surgir debido a que el agua se encuentra en condiciones extremas, elevando así el costo total del proceso.

**1.2.2.2.2 Tecnologías foto-químicas:** El surgimiento de esta tecnología se fundamenta en el aprovechamiento de generar radicales hidroxilo por medio de la luz (generalmente ultravioleta, UV). Entre las principales ventajas con que cuenta este grupo de tecnologías se encuentran:

- Evita el uso de terceras sustancias (como el ozono o peróxido) o reduce su cantidad.
- La luz, en contacto directo con un agente que es fotoinducido, aumenta la velocidad de la reacción.

La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos. Los PAO mediados por luz no son adecuados para procesar mezclas de sustancias de elevada absorptividad, o con altas concentraciones de sólidos en suspensión, pues la *eficiencia cuántica* (número de eventos producidos por fotón absorbido) disminuye por la pérdida de luz, por dispersión y/o absorción de luz competitiva (Legrini et al, 1993).

Algunas de las aplicaciones que se presentan en la literatura son:

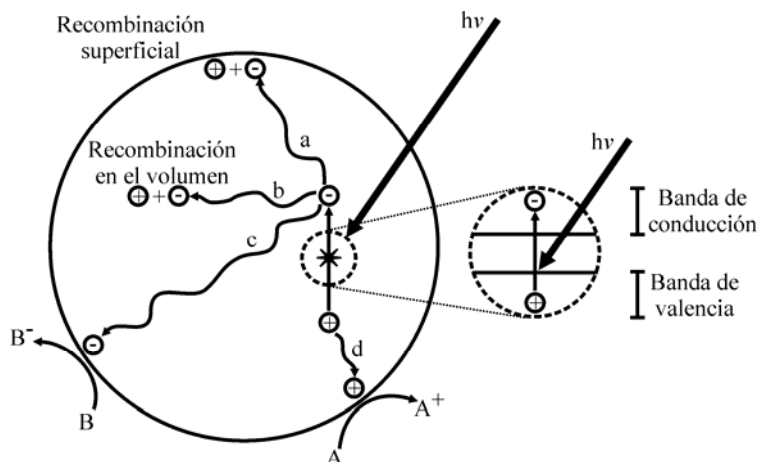
---

<sup>1</sup> Punto crítico del agua:  $T_C = 374$  °C;  $P_C = 22.1$  MPa (Reid et al, 1987)

- **Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UV):** La excitación bajo la irradiación a longitudes de onda menores que 190nm conduce, en la mayoría de los casos, a la degradación de la materia orgánica en fases condensadas y gaseosas. La técnica se utiliza para la degradación de contaminantes en aguas y en corrientes de aire con alto contenido de humedad, para la obtención de agua ultrapura y para el tratamiento de compuestos difíciles de oxidar. El proceso posee alta eficiencia por la intensidad de la iluminación y la alta absorción del  $H_2O$  a las longitudes de onda usadas. Por otra parte, no es necesario agregar agentes químicos y resulta un método competitivo y simple. Sin embargo, requiere el suministro de  $O_2$ , el uso de material de cuarzo y la provisión de alta potencia. Principalmente estos dos últimos aumentan considerablemente los costos de adquisición y de operación (Legrini et al, 1993).
- **UV/ $H_2O_2$ :** Se fundamenta en el rompimiento del  $H_2O_2$  en radicales hidroxilo por medio de los fotones de la luz UV. Estos fotones deben tener una energía superior a la del enlace  $O-O$ . El uso de esta tecnología ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente accesible, es térmicamente estable, posee solubilidad infinita en el agua (no existen problemas de transferencia de masa), además, como se mencionó anteriormente, es una fuente efectiva de  $HO\cdot$ , produciendo 2  $HO\cdot$  por cada  $H_2O_2$ . La inversión de capital es mínima y la operación es simple, pero costosa. En contraposición, dada la baja absorción de  $H_2O_2$ , se necesitan altas concentraciones del oxidante. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de  $H_2O_2$  para evitar un exceso que podría retardar la degradación ya que este exceso con altas concentraciones de  $HO\cdot$  da lugar a reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación (Legrini et al, 1993).
- **UV/Ozono:** La irradiación del ozono en agua produce  $H_2O_2$  en forma cuantitativa. El  $H_2O_2$  así generado se fotoliza a su vez generando radicales  $HO\cdot$ . Por lo tanto, este método podría considerarse, en principio, como una forma costosa de generar  $H_2O_2$  y luego  $HO\cdot$ . La eficiencia es superior a la de  $O_3$  o UV directa y el reactor no necesita ser de cuarzo pues se puede irradiar con luz UV de longitud de onda más elevada, entre 280-330nm. Si la irradiación se produce a longitudes de onda menores que 310nm, el método puede aprovechar la fotólisis de  $O_3$  que produce una cantidad adicional de  $HO\cdot$  y otros oxidantes, con el consiguiente aumento de la eficiencia. El uso de ozono, como ya se ha comentado, implica siempre altos costos de capital y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, problemas de seguridad y salud y limitaciones de transferencia de masa por la baja solubilidad del  $O_3$  en agua, así como el peligro del escape a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) causado por el burbujeo del reactivo (Legrini et al, 1993; Blesa, 2001).
- **Foto-Fenton:** Los procesos Fenton generalmente no conducen a la mineralización completa del contaminante, por lo tanto, debe utilizarse la irradiación luminosa para promover una degradación más importante del contaminante. El método es eficiente pero tiene la desventaja de que debe agregarse peróxido de hidrógeno continuamente y mantener condiciones ácidas (Blesa, 2001).
- **Foto-catálisis heterogénea:** La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de

destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.



**Figura 1-2:** Procesos que ocurren en una partícula foto-catalítica (Blesa, 2001)

La Figura 1-2 esquematiza los procesos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en este lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso de recombinación de las cargas generadas es indeseable ya que se pierde la energía lumínica absorbida. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo,  $O_2$  y materia orgánica, respectivamente).

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ , óxidos de hierro,  $WO_3$ ,  $ZnS$ , etc. Estos materiales son económicamente accesibles. Además, la mayoría de ellos pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ( $\lambda > 310$  nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar y así disminuir los costos operativos del proceso. Los foto-catalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores y, particularmente, el  $TiO_2$ , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio intervalo de pH (Legrini et al, 1993).

La eficiencia de la reacción foto-catalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que



compite con la separación entre las cargas foto-generadas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea (Blesa, 2001).

Existen algunas estrategias para mejorar la eficiencia del proceso foto-catalítico, entre las cuales se pueden mencionar (Legrini et al, 1993; Blesa, 2001):

- *Modificación del semiconductor*: ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda (luz visible) o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. La separación efectiva de las cargas foto-generadas puede conseguirse, por ejemplo, por medio de la deposición de metales en la superficie del semiconductor. Así se alteran las propiedades eléctricas de éste, puesto que se crean nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor.
- *Uso de un sistema de semiconductores acoplados*: la iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfase que existe entre los dos. Con ello se logra aumentar la eficiencia de la separación de cargas foto-generadas y extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas aumentando así el rendimiento cuántico y la eficiencia del proceso.
- *Uso de foto-catalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos*: de esta forma, se separan las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación electrón – hueco. La utilización de corrientes eléctricas incrementa los costos de operación.

A pesar de las limitaciones, los procesos foto-catalíticos basados en el dióxido de titanio, han alcanzado un elevado grado de madurez tecnológica. Si bien el rendimiento cuántico (número de eventos producidos por fotón absorbido) suele ser bajo en términos de conversión química, los rendimientos obtenidos, en términos de conversión en función del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas son adecuadamente elevados en muchos casos (Legrini et al, 1993).

Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones  $OH^-$  adsorbidos, generando radicales  $HO^\cdot$  y/o otros radicales. La foto-catálisis heterogénea comparte con los otros PAO la característica de involucrar radicales hidroxilo en el mecanismo de reacción. Normalmente, en aplicaciones ambientales, los procesos foto-catalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es el principal receptor de electrones (agente oxidante). Si las aguas contienen iones metálicos nobles o pesados, los electrones de la banda de conducción pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor. La factibilidad del proceso depende críticamente de la estabilidad del semiconductor, y ello limita severamente las opciones de elección de los materiales.

En general, la principal desventaja de las tecnologías no foto-químicas y foto-químicas es el alto costo de los reactivos (como el ozono o el peróxido) y los altos consumos de energía generados por las lámparas UV. Sin embargo, la utilización de radiación solar como una fuente de energía, en lugares donde ésta pueda ser aprovechada, reduce los costos energéticos significativamente.

Esplugas et al (2002) realizaron una comparación de los PAO para tratar una corriente que contenía fenol a una concentración que variaba entre 90ppm y 100ppm. En esa investigación se muestra que, para el tratamiento de ese contaminante, el proceso con el reactivo Fenton arroja las mayores velocidades de degradación, cerca de 40 veces más rápido que un proceso de foto-catálisis. En el mismo trabajo se muestra además que los costos de un proceso foto-catalítico son aproximadamente 100 veces mayores que los costos de un proceso con reactivo Fenton. Esplugas et al (2002) concluyeron que económicamente es más apropiado utilizar ozono ya que se alcanzan niveles de conversión del 100%. Sin embargo, no se muestra el grado de disminución del carbono orgánico total (COT) de esta tecnología, lo cual es lo verdaderamente importante.

Se debe tener en cuenta que tanto el peróxido como el ozono son sustancias peligrosas y está restringido su uso en muchos lugares del mundo. El peróxido es un mutagénico y se ha llegado a restringir si su concentración en el aire es mayor que 1ppm. Para el caso del ozono, son muy conocidos sus efectos dañinos sobre la salud humana y ha llegado a restringirse a concentraciones en el aire mayores que 0.05ppm ([www.state.nj.us](http://www.state.nj.us), página consultada por última vez en enero de 2007). Por lo tanto, de las tecnologías avanzadas de oxidación mencionadas, las más interesantes de estudiar son aquellas que no utilizan agentes químicos adicionales como lo son: el proceso UV y la foto-catálisis heterogénea. De estos procesos, la foto-catálisis heterogénea ha alcanzado mayores rendimientos que la tecnología basada solo en luz UV (Legrini et al, 1993).

*Muchas de las tecnologías de degradación mencionadas anteriormente no son aplicables a concentraciones mayores que 1000ppm. Otras incluso presentan un límite de concentración del orden de 200ppm. La concentración inicial de contaminante que es objeto de estudio en este trabajo está muy por encima de estos valores. Es claro entonces que es necesario remover algo de contaminante para que las tecnologías de degradación sean aplicables.*

### **1.3 NUEVAS TECNOLOGÍAS Y PROCESOS HÍBRIDOS**

Algunos procesos tales como la destilación, adsorción, absorción y extracción líquido-líquido pueden ser útiles para alcanzar bajos niveles de concentración de fenol. Sin embargo, son económicamente poco viables dada la concentración de la sustancia a remover y la gran cantidad de energía, solvente o adsorbente necesario según la operación de separación.

Los procesos basados en membranas han sido muy aplicados para la separación de mezclas cuyas características las hacen difíciles de separar por métodos convencionales (Baker, 2004). Recientemente se han aplicado dichas tecnologías de separación basadas en membranas a la descontaminación de aguas residuales y a la recuperación de componentes contaminantes los cuales pueden ser reutilizados (Ten et al, 2000). En otras palabras, muchas de las nuevas tecnologías de los procesos de descontaminación están basadas en membranas y es por esta razón que esta sección está dedicada a revisar los principales avances que se han obtenido en este tipo de procesos.

### 1.3.1 PERVAPORACIÓN

La pervaporación es una tecnología de membrana utilizada para separar mezclas líquidas. En la pervaporación una mezcla líquida se pone en contacto con un lado de la membrana, mientras que el otro lado está en contacto con una corriente llamada permeato, la cual es removida como un vapor. La característica principal de la pervaporación es que la separación alcanzada depende de la diferencia de presiones parciales entre los dos lados de la membrana. Para lograr esta diferencia de presiones, generalmente el lado del permeato se encuentra a baja presión mediante la succión generada por una bomba de vacío. La membrana juega un papel muy importante ya que los componentes viajan selectivamente a través de ella. Una representación de un proceso de pervaporación se muestra en la Figura 1-3.

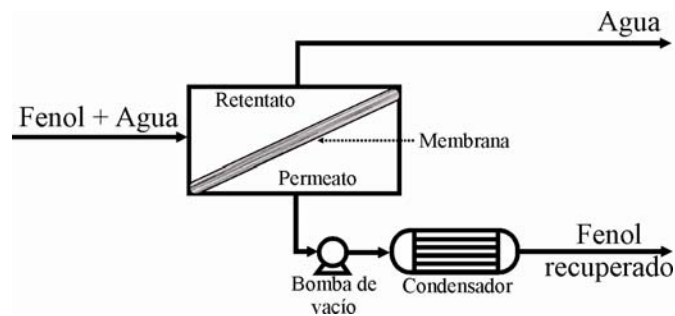


Figura 1-3: Proceso de pervaporación

Con la pervaporación se pueden alcanzar altos niveles de separación para la mezcla de estudio (fenol-agua). Además, debido a la evaporación y al transporte selectivo, el consumo energético será menor que una operación de destilación. Es por estos motivos que esta tecnología merece mayor atención de la que se le podría dar en este capítulo. Por lo tanto, un estudio más profundo se realizará posteriormente en este trabajo.

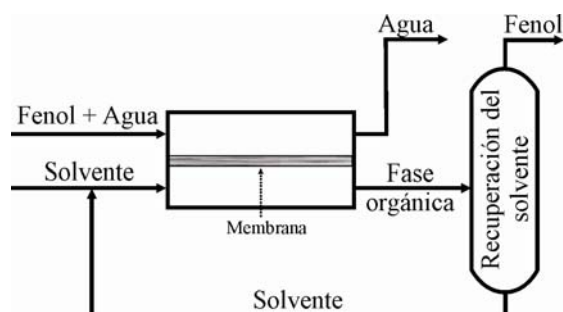
### 1.3.2 EXTRACCIÓN CON SOLVENTE CON AYUDA DE MEMBRANAS (ME)

Esta tecnología es muy similar a la extracción con solvente convencional. La gran diferencia radica en la forma de contacto de ambas fases. En el proceso ME, el alimento, el cual contiene el contaminante, ingresa a la unidad de extracción y hace contacto con un lado de la membrana. Por el otro lado, un solvente, afín al contaminante, se pone también en contacto con la membrana. El proceso de transferencia de materia se da entre la fase acuosa y el solvente. Las membranas utilizadas en estos procesos son membranas hidrofóbicas, que dificultan el transporte del agua a través de ellas hacia la fase orgánica (solvente) (Lazarova et al, 2004). Los solventes utilizados son poco, o nada, miscibles con el agua, reduciendo aún más la fuerza impulsora para su transporte a través de la membrana.

En este tipo de procesos se usan principalmente los solventes polares y no polares. Estos últimos presentan un coeficiente de distribución bajo para el fenol lo que se ve reflejado en las bajas eficiencias de recuperación. Los solventes polares presentan mejores coeficientes de distribución, sin embargo, en los procesos de extracción con solventes polares, las aguas residuales a menudo necesitan un tratamiento antes de la descarga para

remover el solvente disuelto (Han et al, 2001) ya que estos, generalmente, son contaminantes peligrosos.

Al ser la membrana hidrofóbica, u organofílica, el solvente que se encuentra en contacto con ella llenará todos sus poros e intentará atravesar la membrana y dirigirse hacia la fase acuosa. Para evitar el transporte del solvente hacia la fase acuosa se hace necesario aplicar una mayor presión en el lado de la membrana donde se encuentra la fase acuosa (Pierre et al, 2001; Lazarova et al, 2004; Xiao et al, 2006). Esto último hace que el transporte del solvente hacia la fase acuosa sea mínimo (o nulo) y, por otro lado, ayuda a aumentar la fuerza impulsora para el transporte del contaminante hacia el solvente. Sin embargo, la fuerza impulsora para el transporte del agua también se ve favorecida por esta diferencia de presiones. Si se aplica una diferencia de presiones demasiado elevada se podría vencer la resistencia mecánica de la membrana (Han et al, 2001).



**Figura 1-4:** Proceso de extracción con solvente con ayuda de membranas

A pesar de todas las precauciones tomadas para que sólo el fenol permée (se transfiera) a través de la membrana, el transporte tanto de agua como de solvente también se puede dar, aunque en menor proporción. Esto se debe a que las fuerzas impulsoras para el transporte de agua y solvente hacia la fase orgánica y acuosa, respectivamente, son muy altas ya que estas sustancias únicamente se encuentran en un sólo lado de la membrana. Debido a que el solvente se encuentra concentrado en la fase orgánica, él tenderá a transferirse hacia la fase acuosa, y lo mismo ocurre con el agua. El principal inconveniente se presenta cuando el solvente permea hacia la fase acuosa. Algunos de estos componentes son incluso más dañinos para el ambiente que el contaminante original. Por lo tanto, se debe tener cuidado en la aparición de estos solventes en la fase acuosa ya que se podrían convertir en un gran traspíe para esta tecnología (Kujawski et al, 2004).

Con el esquema anterior, posterior a la unidad de extracción, es necesaria una unidad de recuperación del solvente para su reutilización. El fenol puede ser almacenado o reutilizado de nuevo en el proceso productivo. Los niveles de recuperación alcanzados son del orden del 95% del contaminante entrante (Kujawski et al, 2004; Xiao et al, 2006). El contaminante remanente en la fase acuosa debe ser recuperado o degradado. Por lo tanto, es necesaria una unidad posterior de recuperación o degradación. Por ejemplo, para una corriente que presenta una concentración de fenol de 1000ppm, la cantidad de fenol remanente en la fase acuosa será de aprox. 50ppm, concentración que se encuentra muy por encima de la normatividad colombiana en vertimientos de agua (0.2ppm, de acuerdo al decreto 1594 de 1984).

Los costos de este esquema de tratamiento son elevados, principalmente por la unidad de recuperación del solvente, que generalmente es una operación de destilación. Se deben tener presentes, además, los costos del solvente. Esta tecnología será conveniente cuando el solvente sea un co-reactivo del proceso lo cual disminuiría enormemente los costos al obviar la unidad de recuperación de éste. La principal desventaja de esta tecnología es el gran número de unidades de separación y/o reacción necesarias y el solvente utilizado ya que este se podría convertir en un contaminante más si la separación y la recuperación no es muy buena (Pierre et al, 2001; Kujawski et al, 2004).

### 1.3.3 SISTEMA DE MEMBRANA PARA LA RECUPERACIÓN DE AROMÁTICOS (MARS)

Esta tecnología es similar a la anterior. Los compuestos fenólicos son ácidos débiles y, por lo tanto, se disocian en un medio básico y se asocian de nuevo en un medio ácido. El proceso consiste básicamente de dos unidades: una de recuperación del contaminante y la otra de extracción del mismo (Han et al, 2001). La representación esquemática de esta tecnología se muestra en la Figura 1-5.

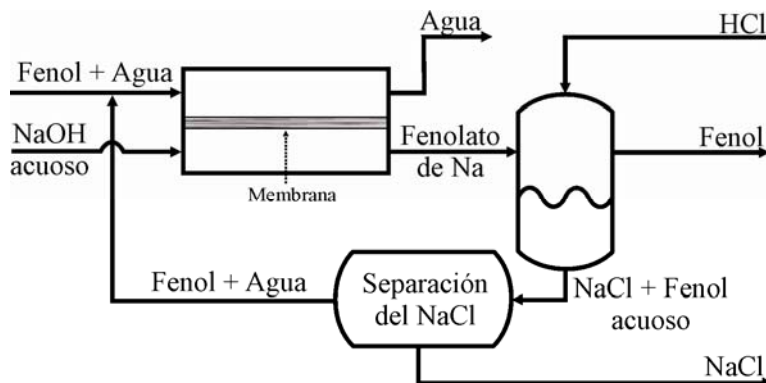
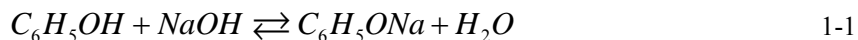


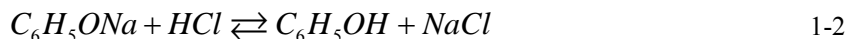
Figura 1-5: Proceso MARS

La corriente contaminante ingresa a la unidad de separación con membranas (unidad de recuperación). La membrana es hidrofóbica lo que hace que principalmente el fenol la atraviese y se concentre al otro lado de ésta. El fenol que traspasa la membrana reacciona inmediatamente con el hidróxido de sodio produciendo fenolato de sodio, el cual es altamente soluble en agua. La reacción se muestra a continuación:

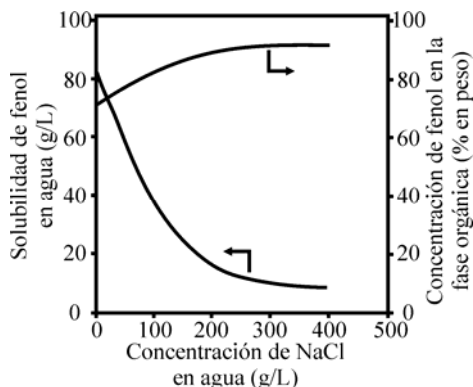


En el lado donde se produce el fenolato (permeato), las concentraciones de fenol serán bajas, debido a la reacción, lo cual contribuye a aumentar la fuerza impulsora para la transferencia de masa y, consecuentemente, el flux a través de la membrana. Se han alcanzado coeficientes globales de transferencia de masa relativamente bajos lo que se ve reflejado en las grandes áreas de membrana utilizadas (Han et al, 2001; Ferreira et al, 2002; Ferreira et al, 2005). Esta tecnología presenta notables mejoras comparada con la extracción con solvente con ayuda de membranas.

La reacción mostrada en la ecuación 1-1 es reversible si se cambian las condiciones de acidez de la mezcla. Es decir, si el fenolato producido se mezcla con una solución ácida se formará de nuevo el fenol original. De esto se encarga la unidad de extracción mostrada en la Figura 1-5. La reacción es la siguiente:



Experimentalmente se han llevado ambas reacciones (ecuaciones 1-1 y 1-2) a temperaturas cercanas a los 50°C (Han et al, 2001; Ferreira et al, 2002; Ferreira et al, 2005). Ya que el fenol se encuentra concentrado y en una solución salina acuosa, se formará un equilibrio líquido-líquido. Por lo tanto, es posible recuperar una gran cantidad del fenol del agua residual. El cloruro de sodio disminuye la solubilidad del fenol en agua (Han et al, 2001) y favorece la separación de éste, concentrándolo en la fase orgánica como se puede observar en la Figura 1-6.



**Figura 1-6:** Influencia del  $NaCl$  en el equilibrio líquido-líquido (Han et al, 2001)

La concentración del fenol recuperado en la unidad de extracción es del orden de 85% másico. Esta corriente podría estar lo suficientemente concentrada como para reutilizarla en una unidad del proceso original, por ejemplo, un reactor. Los niveles totales de remoción del fenol del agua residual son del orden del 94% (Han et al, 2001; Ferreira et al, 2002; Ferreira et al, 2005). Los niveles de pH utilizados en el lado del permeado son de alrededor de 13 para garantizar altas disociaciones del fenol permeado (Han et al, 2001; Ferreira et al, 2002; Ferreira et al, 2005). Las condiciones de basicidad son severas, lo cual puede afectar negativamente las propiedades de permeación y selectividad de la membrana utilizada que, generalmente, es polimérica. Además, a estas condiciones de pH puede ocurrir la oxidación del fenol hacia quinonas (Han et al, 2001). Por lo tanto, es necesario eliminar todo el oxígeno contenido en el agua residual, lo cual se hace con el burbujeo de nitrógeno gaseoso (Han et al, 2001; Ferreira et al, 2002; Ferreira et al, 2005) incrementando los costos del proceso.

Este proceso se ha aplicado industrialmente en el tratamiento de residuos acuosos resultantes de la producción de resinas poliméricas basadas en fenol. Estuvo en operación y seguimiento durante 8 meses, periodo en el cual se obtuvieron resultados prometedores, pero su principal inconveniente fue la alta concentración de contaminante en el efluente de

la unidad de recuperación. La corriente residual original contenía un promedio de 40000ppm de fenol y la concentración final lograda por la unidad de remoción fue de 1000ppm (corriente nombrada “agua” en la Figura 1-5) (Ferreira et al, 2002; Ferreira et al, 2005). Esto indica que será necesaria otra unidad adicional encargada de la destrucción de este fenol remanente, lo cual incrementaría los costos.

La tecnología MARS es interesante y novedosa, pero debido a sus limitaciones y a sus condiciones severas de pH no parece ser muy apropiada para el tratamiento de corrientes contaminadas con fenol. Además, utiliza componentes adicionales como el *NaCl*, cuya separación y purificación no es muy compleja pero involucra costos adicionales que podrían ser muy elevados.

## 1.4 CONCLUSIONES

Los procesos aplicados e investigados para la descontaminación de aguas residuales industriales son numerosos y en este trabajo sólo se mencionan los de mayor aplicación, más eficientes y más recientes. La Tabla 1-4 presenta una comparación entre los diferentes tipos de tecnologías mencionadas en este documento y sirve como criterio de selección a la hora de escoger alguna de ellas para la recuperación o degradación de fenol.

**Tabla 1-4:** Resumen de las ventajas y desventajas de las tecnologías analizadas

<b>Tecnología, proceso o unidad de descontaminación</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<i>Destilación, extracción y absorción</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muy conocidos y estudiados.</li> <li>• Se basan en equilibrios termodinámicos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bajas velocidades de transferencia de materia.</li> <li>• Costos operativos muy elevados debido a altos consumos energéticos o de solvente.</li> </ul>
<i>Adsorción</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muy aplicado a procesos de descontaminación.</li> <li>• Se pueden lograr concentraciones muy bajas de contaminante para el agua residual efluente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Los materiales adsorbentes son costosos.</li> <li>• Existen pérdidas considerables de material adsorbente en cada ciclo de operación.</li> <li>• Los costos de regeneración son elevados.</li> </ul>
<i>Biodegradación</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El proceso es económico y simple.</li> <li>• Se alcanzan conversiones altas del contaminante.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contaminación resultante de los propios microorganismos.</li> <li>• Tiempos de residencia muy elevados.</li> <li>• Altos costos asociados con la separación de los microorganismos.</li> <li>• Es aplicable para concentraciones de fenol menores que 200ppm.</li> </ul>
<i>Cloración</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ha sido muy aplicada como proceso de potabilización del agua.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de clorofenoles.</li> </ul>
<i>Ozonización</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El ozono es un poderoso oxidante.</li> <li>• La tecnología es muy conocida y aplicada.</li> <li>• Costos operativos bajos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La mineralización no es completa.</li> <li>• Problemas con la transferencia de materia.</li> <li>• Costos de adquisición elevados.</li> </ul>
<i>Ozono/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Existe un aprovechamiento de la sinergia.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El ozono y peróxido son sustancias peligrosas y su uso está restringido.</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altos grados de mineralización.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No es aplicable a concentraciones muy altas de contaminante.</li> </ul>
<b>Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El proceso es económico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No se alcanza la mineralización completa del contaminante.</li> <li>• Generación de lodos los cuales deben ser removidos.</li> </ul>
<b>Oxidación electroquímica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se alcanzan elevadas conversiones de contaminante se la concentración inicial de éste es menor que 1000ppm.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desactivación de lo electrodos.</li> <li>• La mineralización no es completa.</li> <li>• Aplicable a bajas concentraciones de contaminante.</li> <li>• Elevados consumos energéticos.</li> </ul>
<b>Oxidación con haces de electrones</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevados grados de mineralización.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proceso altamente costoso.</li> </ul>
<b>Oxidación en agua sub y super-crítica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aplicable hasta concentraciones de 20000ppm.</li> <li>• Cuando se utiliza agua super-crítica se alcanzan altos niveles mineralización.</li> <li>• En agua supercrítica no existen problemas de transferencia de materia.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mineralización incompleta cuando se utiliza agua sub-crítica.</li> <li>• Problemas de transferencia de materia cuando se utiliza agua sub-crítica.</li> <li>• Se requiere evaporación, altas temperaturas y presiones.</li> <li>• Los costos operativos son altos.</li> <li>• Los materiales de construcción son costosos.</li> </ul>
<b>UV</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No necesita agentes químicos adicionales.</li> <li>• El proceso es muy simple.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevados costos de adquisición y operación.</li> </ul>
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No existen problemas de transferencia de materia.</li> <li>• Se alcanzan niveles de mineralización elevados.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Son necesarias altas concentraciones de peróxido.</li> <li>• Los costos de operación son elevados debido a los altos consumos energéticos.</li> </ul>
<b>UV/Ozono</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elevadas conversiones.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Problemas de transferencia de masa.</li> <li>• Costos de adquisición elevados.</li> <li>• Posible escape de contaminantes a la atmósfera.</li> </ul>
<b>Foto-Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es un método eficiente con altas conversiones de degradación.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Costos de operación altos debido a los altos consumos energéticos.</li> </ul>
<b>Foto-catálisis heterogénea</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Los catalizadores utilizados con económicos.</li> <li>• Se pueden alcanzar conversiones elevadas.</li> <li>• Se alcanzan altos niveles de mineralización.</li> <li>• El proceso es simple.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La eficiencia cuántica es baja.</li> <li>• Puede presentar elevados consumos energéticos.</li> </ul>
<b>Pervaporación</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se alcanzan altos niveles de recuperación de fenol.</li> <li>• Ha sido ampliamente estudiada y recientemente aplicada a procesos de descontaminación.</li> <li>• Se pueden alcanzar altas velocidades de transferencia de materia.</li> <li>• El espacio ocupado por esta unidad es mínimo en comparación con otras tecnologías.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No ha tenido aplicaciones industriales en procesos de descontaminación importantes.</li> <li>• La resistencia térmica y mecánica de las membranas es generalmente baja.</li> </ul>
<b>Extracción con ayuda de membranas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es posible recuperar el fenol y así aprovecharlo nuevamente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La operación es compleja.</li> <li>• Es necesaria una unidad adicional</li> </ul>



		<p>para la recuperación del solvente y otra para la degradación del contaminante remanente.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Se debe evitar que el agua que contenía fenol se contamine de nuevo con el solvente.</li> <li>• Los costos de operación son elevados.</li> </ul>
<b>MARS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se alcanzan altos niveles de recuperación del contaminante.</li> <li>• La sal presenta un efecto positivo sobre el equilibrio líquido-líquido.</li> <li>• Se han reportado estudios industriales que muestran su aplicabilidad.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Los coeficientes de transferencia de materia son bajos.</li> <li>• Las condiciones severas de basicidad pueden afectar las propiedades de la membrana.</li> <li>• Es necesaria otra unidad para la destrucción del fenol remanente.</li> <li>• Los costos de separación de la sal podrían llegar a ser muy elevados.</li> </ul>

Los procesos convencionales de separación no son económicamente atractivos para la eliminación de fenol de corrientes acuosas debido a que serían necesarios equipos de tamaños muy grandes, altos consumos de energía o grandes cantidades de solvente. La adsorción es una tecnología que ha sido ampliamente aplicada a procesos de descontaminación. Particularmente para el tratamiento de efluentes fenólicos esta tecnología presenta serios problemas en la etapa de regeneración, los cuales están íntimamente relacionados con los materiales adsorbentes. En la actualidad, muchos grupos de investigación están haciendo esfuerzos para encontrar un material tan adsorbente como el carbón activado pero tan resistente como las zeolitas (Khalid et al, 2004; Ahmaruzzaman et al, 2005). Hasta el momento, la adsorción no parece ser la tecnología más apropiada para el tratamiento de este tipo de efluentes.

El fenol es un componente químicamente resistente a la degradación biológica. Por lo tanto, en los procesos de biodegradación aplicados a la descontaminación de corrientes fenólicas, los tamaños de los reactores resultan ser muy grandes, incluso para el tratamiento de corrientes con concentraciones relativamente bajas (200ppm).

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) alcanzan mayores niveles de mineralización que los procesos de biodegradación. En otras palabras, la reducción del carbono orgánico total (COT) lograda es mayor. De los PAO, los procesos foto-químicos presentan una gran ventaja y es la posibilidad de utilizar la luz solar como fuente de energía la cual ayuda a la degradación de la materia orgánica. La foto-catálisis heterogénea muestra ser una tecnología adecuada para la degradación de fenol ya que no requiere la utilización de componentes químicos adicionales como el ozono, además de utilizar un catalizador económico como lo es el  $TiO_2$ .

Los nuevos desarrollos alcanzados en el área de descontaminación de efluentes acuosos son atractivos gracias a los ahorros energéticos ofrecidos por los procesos de membranas y a los altos grados de separación de los mismos. Debido a la elevada concentración de fenol (60000ppm) es necesaria una unidad de recuperación o remoción de este componente. Una de las tecnologías más prometedoras basadas en membranas es la pervaporación. En el siguiente capítulo se analizará este proceso con mayor detalle.

En Colombia, y en muchos lugares del mundo, el gobierno controla los desechos arrojados al medio ambiente por medio de un impuesto llamado “tasa retributiva”. De acuerdo al decreto 1594 de 1984, la cantidad de dinero que se le debe pagar al gobierno colombiano por el vertimiento de residuos líquidos es proporcional a la concentración de contaminantes en el agua residual. Con un método adecuado de recuperación, como la pervaporación y, si es necesario, un método posterior de degradación, como la foto-catálisis heterogénea, se podría disminuir, en cantidades considerables, la carga del efluente contaminante, obteniéndose así un ahorro adicional.

## 1.5 REFERENCIAS

- Abu-Hamed, T.; Bayraktar, E.; Mehmetoglu, Ü.; Mehmetoglu, T. The biodegradation of benzene, toluene and phenol in a two-phase system. *Biochem. Eng. J.* **19** (2004) 137-146.
- Ahmaruzzaman, M.; Sharma, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. *J. Colloid. Interface Sci.* **287** (2005) 14-24.
- Al-Asheh, S.; Banat, F.; Abu-Aitah, L. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Sep. Purif. Technol.* **33** (2003) 1-10.
- Blesa, M. A. Eliminación de contaminantes por foto-catálisis heterogénea. 2001.
- Baker, R. W. Membrane technology and applications. 2ª edición. John Wiley & Sons (2004).
- Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S.; Pacual, E.; Rodríguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.* **36** (2002) 1034-1042.
- Ferreira, F. C.; Han, S.; Boam, A.; Zhang, S.; Livingston, A. G. Membrane aromatic recovery system (MARS): lab bench to industrial pilot scale. *Desalination.* **148** (2002) 267-273.
- Ferreira, F. C.; Peeva, L.; Boam, A.; Zhang, S.; Livingston, A. Pilot scale application of the membrane aromatic recovery system (MARS) for recovery of phenol from resin production condensates. *J. Membr. Sci.* **257** (2005) 120-133.
- 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.* **188** (2001) 219-233.
- Khalid, M.; Joly, G.; Renaud, A.; Magnoux, P. Removal of phenol from water by adsorption using zeolites. *Ing. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 5275-5280.
- Köbahti, B. K.; Salih, B.; Tanyolaç, A. Electrochemical conversion of phenolic wastewater on carbon electrodes in the presence of NaCl. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77** (2001) 70-76.
- Kujawski, W.; Warszawski, A.; Ratajczak, W.; Porebski, T.; Capała, W.; Ostrowska, I. Removal of phenol from wastewater by different separation techniques. *Desalination.* **163** (2004) 287-296.
- Lazarova, A.; Boyadzhieva, S. Treatment of phenol-containing aqueous solutions by membrane-based solvent extraction in coupled ultrafiltration modules. *Chem. Eng. J.* **100** (2004) 129-138.
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **93** (1993) 671-698.
- Li, A.; Zhang, Q.; Zhang, G.; Chen, J.; Fei, Z.; Liu, F. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent. *Chemosphere.* **47** (2002) 981-989.
- Pierre, F. X.; Souchon, I.; Marin, M. Recovery of sulphur aroma compounds using membrane-based solvent extraction. *J. Membr. Sci.* **187** (2001) 239-253.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. The properties of gases and liquids. McGraw-Hill. 1987.
- Roostaei, N.; Tezel, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *J. Environ. Manag.* **70** (2004) 157-164.
- Seader, J. D.; Henley, E. J. Separation process principles. John Wiley & Sons, Inc. 1998.
- Ten, P. K.; Field, R. W. Organophilic pervaporation: an engineering science analysis of component transport and the classification of behaviour with reference to the effect of permeate pressure. *Chem. Eng. Sci.* **55** (2000) 1425-1445.
- Xiao, M.; Zhou, J.; Tan, Y.; Zhang, A.; Xia, Y.; Ji, L. Treatment of highly-concentrated phenol wastewater with an extractive membrane reactor using silicone rubber. *Desalination* **195** (2006) 281-293.

# 2

## *PERVAPORACIÓN APLICADA A PROCESOS DE DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS RESIDUALES*

## **RESUMEN**

---

La pervaporación es una tecnología de separación que ha logrado gran aceptación industrial gracias a su bajo consumo energético y a sus altas capacidades de separación. Es una tecnología basada en membranas selectivas hacia uno o más componentes presentes en la mezcla líquida. Esta tecnología ha sido aplicada principalmente a procesos de separación asociados a la producción de un agente químico, pero en menor medida, a procesos de descontaminación de aguas residuales. En este capítulo se analiza la pervaporación aplicada a la remoción de fenol acuoso. También se presentan brevemente los principales componentes de las unidades de pervaporación, las membranas y los módulos. Se discuten los procesos de transporte asociados con esta tecnología y se analizan, además, las principales variables que afectan el proceso de la pervaporación. Con esto último, se logran definir las mejores condiciones de temperatura y presión a las cuales debe operarse esta unidad para lograr elevados porcentajes de remoción en bajas áreas de membrana.

---

## 2.1 INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales se han convertido poco a poco en un problema latente en las industrias. Las legislaciones y restricciones gubernamentales se han vuelto mucho más severas. Una de las principales consecuencias de la globalización ha sido la adaptación que deben realizar las industrias a los, ahora exigentes, mercados internacionales. El no cumplimiento de las normas ambientales, por ejemplo, se ve reflejado en la baja competitividad de las industrias a nivel mundial. De aquí que las empresas se vean obligadas a fomentar e implementar procesos ambientalmente amigables.

Las tecnologías convencionales de separación se han intentado aplicar a la descontaminación de aguas residuales industriales sin mucho éxito. Las nuevas tecnologías han tenido la misma tendencia pero éstas han mostrado mejores resultados que los procesos convencionales. La pervaporación, una tecnología relativamente nueva, se ha aplicado generalmente para la deshidratación de componentes orgánicos, especialmente la concentración de la mezcla etanol-agua por encima de su composición azeotrópica. Esta tecnología también ha sido aplicada a las separaciones de componentes orgánicos cuyos puntos de ebullición son semejantes (Fontalvo, 2006).

En la actualidad, no existen muchos estudios de la pervaporación aplicada a la descontaminación de aguas residuales (Lipnizki et al, 1999; Lipnizki et al, 2001; Peng et al, 2003). Esta se fundamenta en la posibilidad de separar el componente orgánico diluido en una corriente acuosa (separación orgánico-agua). Los resultados obtenidos son alentadores debido a las características propias de la pervaporación, la cual es una tecnología que utiliza de manera más eficiente la energía suministrada comparada con los procesos convencionales de separación como la destilación (Humphrey et al, 1992).

En el presente capítulo se discute la pervaporación aplicada al proceso de remoción de fenol de aguas residuales industriales y se clasifica la pervaporación de acuerdo a su afinidad hacia el componente a ser separado. Las membranas juegan un papel muy importante en la pervaporación y es por tal motivo que hay una sección dedicada a la discusión de este tema. Se seleccionan, a partir de una revisión bibliográfica, las membranas que presentan las mejores características de remoción y se aplican a un sistema de pervaporación simple. Además, se mencionan los principales módulos utilizados en pervaporación, fundamentales para el diseño a escala industrial.

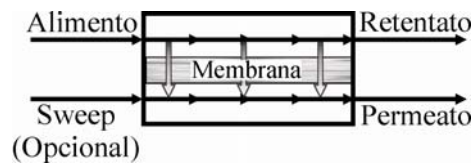
Como toda operación de separación, la pervaporación está gobernada por los procesos de transporte que ocurren en ella. El fenómeno de transferencia de materia es de mucha importancia en esta tecnología debido a la selectividad de la membrana. El proceso de transferencia de energía también debe tenerse en cuenta ya que la evaporación selectiva de los componentes hace que exista una disminución en la temperatura de la alimentación. En este capítulo se hace un breve análisis de estos fenómenos por separado, aunque se debería tener en cuenta que ellos están acoplados. Esto permitirá extraer algunas conclusiones importantes sobre la verdadera importancia de cada uno de ellos en los procesos de pervaporación.

La pervaporación es una tecnología en la que influyen muchas variables de diseño como son temperaturas, presiones, etc. En la parte final de este capítulo se realiza un análisis de cada una de las variables más importantes y que afectan el desempeño de un pervaporador. Se evidenciará que algunas de estas variables influyen notoriamente en esta operación y que su estudio y análisis podría mejorar notablemente su desempeño.

Algunos de los resultados mostrados en este capítulo se obtuvieron con ayuda de herramientas implementadas en el lenguaje matemático MatLab<sup>®</sup>, el cual fue utilizado como lenguaje de programación. Los modelos fueron codificados y simulados por el autor empleando el software mencionado.

## 2.2 PERVAPORACIÓN

La pervaporación es una operación de separación basada en membranas que consiste básicamente de una alimentación de dos o más componentes que son parcialmente separados por medio de una barrera semipermeable, la membrana (Fontalvo, 2006). Un esquema de un proceso de pervaporación se muestra en la Figura 2-1.



**Figura 2-1:** Esquema general de un proceso de pervaporación

Se puede observar que el alimento es separado en dos corrientes, el retentato y el permeato. La primera es la parte del alimento que no alcanza a pasar a través de la membrana y la segunda es la parte del alimento que logra vencer las resistencias al transporte a través de la membrana. Este es inducido por la diferencia de presiones de vapor (o fugacidades) entre el alimento y el permeato. Esta fuerza impulsora se puede obtener de varias maneras. A escala de laboratorio, es común encontrar diseños que utilizan bombas de alto vacío en el lado del permeato. Industrialmente, realizar el vacío con este tipo de dispositivos no es económicamente viable. Es preferible generarlo por el enfriamiento y condensación del permeato, lo que crea un vacío parcial en este lado de la membrana. Este vacío parcial se complementa con una bomba de vacío cuyo consumo de energía se verá reducido.

Los orígenes de la pervaporación se remontan a la década de 1910, pero sus primeros estudios en laboratorio se realizaron en la década de 1950 para separar mezclas de hidrocarburos. Entre 1970 y 1980 la compañía Monsanto publicó una gran cantidad de patentes pero ninguna de ellas fue escalada a nivel industrial sino hasta principios de la década de 1980. En esta década se alcanzaron notables desarrollos en la fabricación de membranas lo cual condujo al avance mismo en los procesos de pervaporación (Baker, 2004).

Hoy en día, esta operación de separación se ha estudiado para separar una gran cantidad de mezclas. La pervaporación se puede clasificar en dos grandes grupos, como se puede observar en la Figura 2-2.



**Figura 2-2:** Clasificación de la pervaporación

La pervaporación hidrofílica ha tenido un desarrollo más notable que la organofílica y se ha empleado principalmente para la obtención de etanol anhidro. Esta operación conlleva un ahorro significativo del consumo energético total ya que la evaporación de la mezcla es más selectiva que una destilación convencional. A nivel mundial se han instalado más de 100 plantas para la producción de etanol anhidro (Baker, 2004) lo cual demuestra su gran aceptación en el sector industrial.

La pervaporación organofílica se puede clasificar en dos grupos, como se puede observar también en la Figura 2-2. La pervaporación orgánico/orgánico se ha empleado para la separación de mezclas de punto de ebullición similares o para mezclas orgánicas azeotrópicas (Fontalvo, 2006). La pervaporación hidrofóbica se destaca en la descontaminación de aguas residuales (aplicaciones ambientales). Este tipo de separaciones presenta un elevado potencial ya que ofrece la oportunidad de remover contaminantes que se encuentren a bajas concentraciones en aguas residuales (del orden de cientos de partes por millón).

En la literatura se han reportado procesos basados en pervaporación para la separación de fenol de aguas residuales. Los datos experimentales muestran que se pueden alcanzar altos porcentajes de remoción si se selecciona la membrana correcta para la operación (Kwjawski et al, 2004). Debido a los costos de las membranas, la pervaporación como única operación de tratamiento no es una alternativa viable. Por lo tanto, esta se debe acoplar a otra unidad de separación o degradación para equilibrar los costos fijos con los costos operativos del proceso de tratamiento. Un ejemplo de ello es la combinación de la pervaporación con procesos de adsorción que usan carbón activado como material adsorbente (Lipnizki et al, 1999; Kwjawski et al, 2004). Se han alcanzado niveles muy bajos de fenol en el efluente final del proceso pero, como se indica en el capítulo 1, la adsorción no es un proceso ambientadamente amigable.

## 2.3 MEMBRANAS

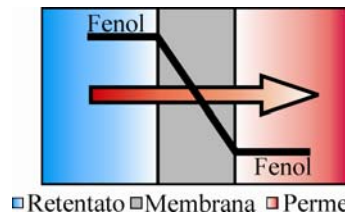
Los procesos basados en membranas dependen en gran medida del desarrollo que se ha alcanzado con respecto a éstas. En algunas aplicaciones tales como la desalinización del agua de mar, aplicaciones médicas y farmacéuticas, se han alcanzado grandes avances en el desarrollo de dichas membranas. Por lo tanto, estas tecnologías basadas en membranas, y aplicadas a los procesos anteriormente mencionados, arrojan eficiencias muy superiores que las tecnologías convencionales (Baker, 2004). Sin embargo, para algunas otras aplicaciones, principalmente aquellas de separación, las tecnologías convencionales son más competentes que los procesos basados en membranas (Strathmann, 2001). Con el desarrollo de nuevas membranas que poseen mejores propiedades de transporte, mayor

estabilidad térmica y química, han surgido un gran número de aplicaciones potenciales. Entre ellas se encuentran los procesos de descontaminación de aguas residuales.

Las propiedades claves que determinan el desempeño de una buena membrana son:

1. Alta selectividad.
2. Fluxes elevados a través de ellas.
3. Buena estabilidad mecánica, térmica y química bajo las condiciones de operación.
4. Baja tendencia al ensuciamiento.
5. Bajos costos y de fácil producción.

La función de las membranas en los procesos de separación está determinada por sus propiedades de transporte para los diferentes componentes presentes en la mezcla de alimentación. La velocidad de transporte de un componente a través de una membrana está determinada, generalmente, por su permeabilidad y por la fuerza impulsora a través de ella. La fuerza impulsora para los procesos de pervaporación, como se había mencionado anteriormente, son los gradientes de fugacidad o presión parcial. La función de las membranas se puede observar esquemáticamente en la Figura 2-3.



■ Retentato ■ Membrana ■ Permeato  
**Figura 2-3:** Esquema del transporte de materia a través de la membrana

En la Figura 2-3 se puede observar el transporte del fenol a través de la membrana desde el permeato (líquido) hacia el retentato (vapor). *Se debe aclarar que el perfil mostrado es una aproximación al perfil de fugacidad a través de la membrana y no de concentraciones.* La permeabilidad de un cierto componente en una membrana está determinada por su concentración y su movilidad en la estructura de la membrana. En una matriz polimérica homogénea, la concentración de un componente en una membrana está determinada por su solubilidad en el polímero. En una estructura porosa, la concentración de un componente en la membrana está determinada por el tamaño molecular del componente y por la estructura de los poros de la membrana.

### 2.3.1 ESTRUCTURAS DE LAS MEMBRANAS SINTÉTICAS

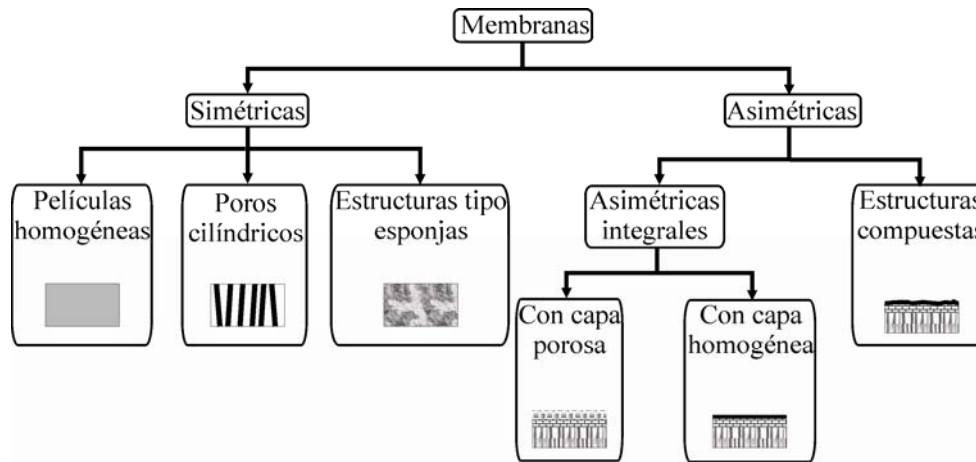
Los principales materiales usados para la fabricación de membranas son tan diversos como sus aplicaciones. Entre los materiales usados como membranas, o para la fabricación de ellas, se encuentran:

- Polímeros.
- Cerámicas.
- Vidrios.
- Metales.



- Líquidos.

Específicamente, en pervaporación, los materiales usados para la fabricación de membranas son polímeros y, en menor medida, cerámicas. Sus estructuras pueden ser películas densas o un medio con poros cilíndricos o una estructura tipo esponja. Las películas densas son características de los polímeros y los medios porosos de las cerámicas. En la Figura 2-4 se puede observar la clasificación de las membranas de acuerdo a su estructura.



**Figura 2-4:** Clasificación estructural de las membranas

Las membranas simétricas son aquellas químicamente homogéneas, es decir, completamente uniformes en su composición. Ejemplos de ellas son las membranas homogéneas, con poros cilíndricos o en forma de esponjas (con poros no simétricos).

El transporte a través de las membranas es inversamente proporcional al espesor de las mismas (Peng et al, 2003). En las operaciones de separación basadas en membranas son deseables elevados fluxes debido a los requerimientos económicos. Por lo tanto, la membrana debería ser tan delgada como fuere posible. Las membranas asimétricas consisten de una capa superficial extremadamente delgada soportada sobre un material mucho más grueso y muy poroso. Este material de soporte no debe poseer ninguna resistencia a la permeación. Todas las características de selectividad y permeabilidad se ven concentradas en la delgada capa superficial, es decir, el material poroso sólo sirve de soporte estructural de la verdadera membrana. Las membranas con estructuras compuestas se diferencian de las otras por los componentes presentes en la capa superficial; generalmente estas capas están formadas por diferentes tipos de polímeros, compuestos metálicos o cerámicos.

Económicamente, las membranas asimétricas presentan notables ventajas sobre las simétricas. En la actualidad, las membranas asimétricas se utilizan en aplicaciones industriales mientras que las membranas simétricas son muy comunes en equipos de pervaporación a escala de laboratorio. El principal requerimiento de las membranas asimétricas es que el material de soporte debe ser muy poroso para que no se aumente la resistencia a la transferencia de materia y, además, no debe poseer ninguna interacción

química con el polímero, evitando así las posibles modificaciones de las características de permeación.

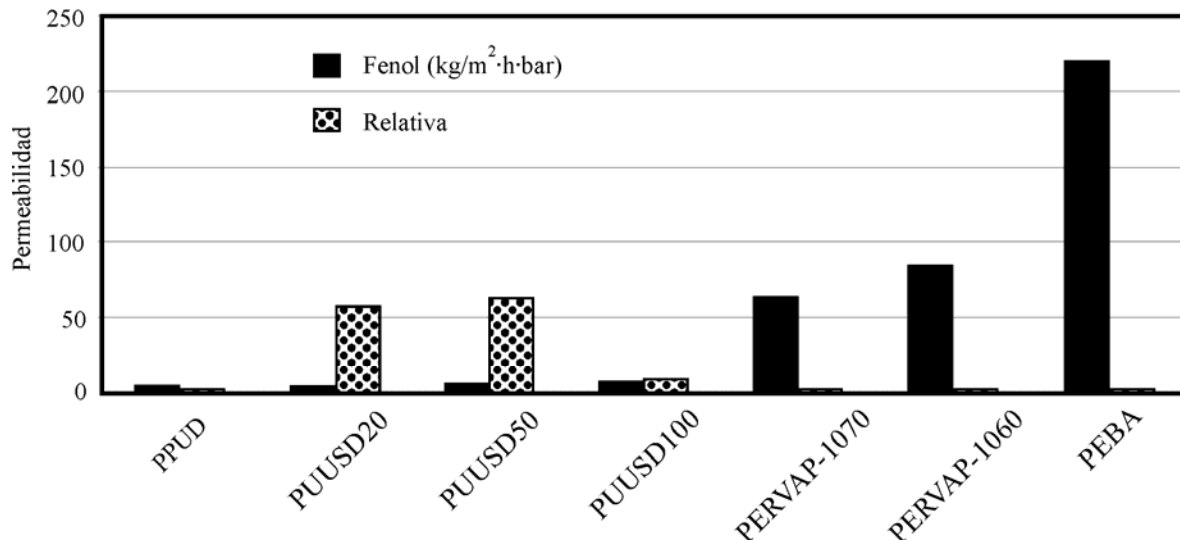
### **2.3.2 MEMBRANAS UTILIZADAS PARA LA REMOCIÓN DE FENOL**

Las membranas usadas para la remoción de compuestos orgánicos disueltos en aguas son generalmente fabricadas de materiales hidrofóbicos y no porosos puestas en forma de una capa delgada sobre un material poroso (membranas asimétricas) o, con menor frecuencia, como densas capas (membranas homogéneas) (Peng et al, 2003). Estos materiales hidrofóbicos son preferidos para la descontaminación de aguas porque la separación de una pequeña cantidad de componente orgánico de la mezcla es relativamente sencilla y consume mucha menos energía que la separación del agua de las soluciones acuosas.

Una de las membranas más utilizadas para la remoción de componentes orgánicos de aguas consiste de una capa selectiva de *poli-dimetil-siloxano* (PDMS), la cual presenta buenas características de estabilidad en condiciones de operación industriales. La selectividad de la PDMS para algunos componentes es relativamente elevada. Incluso en casos donde la PDMS exhibe una selectividad moderada, este material puede conseguir los requerimientos finales para una determinada aplicación (Peng et al, 2003).

Para la remoción de algunos componentes en particular, la PDMS muestra ser la membrana más adecuada. Adicionalmente a la PDMS, existen otros materiales para la fabricación de membranas que pueden ser utilizadas en la remoción de componentes orgánicos de soluciones acuosas. El material conocido como *bloque de poli-eter-poli-amida* (PEBA) es un bloque de un copolímero de poli-eter el cual tiene una estructura flexible y baja temperatura de transición vítrea separada por bloques de poli-amida. Recientemente se ha avanzado enormemente en la modificación de las membranas existentes para mejorar las características de permeación, selectividad y, principalmente, la resistencia mecánica, química y térmica.

Particularmente, para fenol se han utilizado membranas tipo PDMS y PEBA. En la Figura 2-5 se muestra una comparación de varias de estas membranas utilizadas para la separación de fenol. En esta figura se muestra también la permeabilidad relativa de las membranas (relación entre la permeabilidad del fenol y la del agua a través de la membrana, siendo ésta un parámetro adimensional).



**Figura 2-5:** Comparación de diferentes membranas para la remoción de fenol de soluciones acuosas (Gupta et al, 2003; Kujawski et al, 2004)

Las membranas PPUD, PUUSD20, PUUSD50, PUUSD100 están reportadas en el artículo de Gupta et al (2003) y son membranas de *poli-uretanúrea*. Las membranas PERVAP son membranas basadas en PDMS y aparecen reportadas, junto con la membrana PEBA, en Kujawski et al (2004).

Como se puede observar en la Figura 2-5, la membrana PEBA muestra una permeabilidad muy superior que las otras membranas para la remoción de fenol. Su permeabilidad relativa con respecto al agua es muy baja, lo cual indica que la permeabilidad del agua es considerable, reflejándose esto en los fluxes a través de la misma. La membrana PUUSD50, por el contrario, presenta muy bajos fluxes de fenol pero una alta permeabilidad relativa, en otras palabras, esta última membrana es mucho más selectiva que la PEBA. Por lo tanto, estas dos membranas serán analizadas con mayor detalle posteriormente.

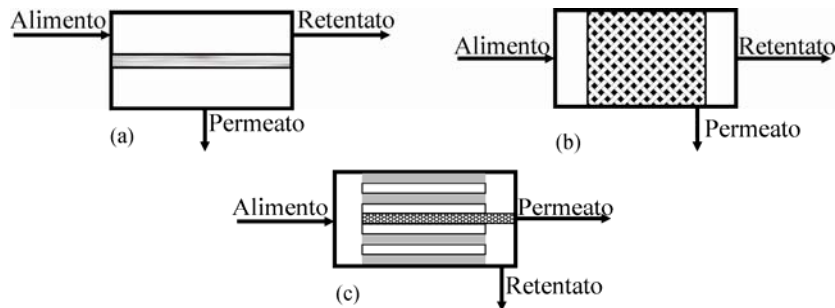
## 2.4 MÓDULOS DE PERVAPORACIÓN

Las membranas son fabricadas como hojas planas, fibras huecas (*hollow fibers*), tubos capilares o simples tubos. Estas son instaladas en dispositivos especiales, los cuales son llamados *módulos de membranas* o *módulos de pervaporación*. Los módulos más comúnmente utilizados son los llamados *plate-and-frame*, en forma de espiral (*spiral-wound*) y los *hollow-fiber*. Los módulos de pervaporación son fabricados especialmente para reducir los efectos de las resistencias al proceso de transferencia de materia pelicular tanto en el retentato como en el permeato. Así, la configuración geométrica de estos puede llegar a ser muy importante en la creación de turbulencia, principalmente en el retentato, el cual es el lugar donde se concentra la mayor resistencia pelicular del proceso de transferencia. En sí, las propiedades de las membranas son propias de cada una de ellas y su naturaleza y características no se ven modificadas por los diferentes módulos de pervaporación.

Los módulos, así como las membranas, deben poseer buenas características, tales como:

1. Alta densidad de empaquetamiento.
2. Buenas características para el control de proceso, especialmente para los fenómenos conocidos como polarización de la concentración y la temperatura (problemas de transferencia de materia y energía a través de la membrana) y el ensuciamiento.
3. Bajos costos de operación y mantenimiento.

Para lograr altas eficiencias en los procesos basados en membranas, la selección del módulo apropiado es de gran importancia.



**Figura 2-6:** Diferentes módulos utilizados en pervaporación

La forma más básica de los módulos *plate-and-frame* se puede describir como una cámara de alimentación junto a una cámara de permeato separadas por una hoja de membrana plana; son similares a un filtro de placas como se puede observar en la Figura 2-6a. Estos módulos se pueden utilizar para caracterizar operativamente diferentes tipos de membranas simplemente cambiando la hoja plana. Además, ellos permiten el uso de materiales de membranas que no pueden ser fabricados en forma de *hollow-fibers* o en espiral (Peng et al, 2003). La desventaja de los diseños *plate-and-frame* radica en que la relación área útil de membrana a volumen de módulo es muy baja comparada con los módulos *spiral-wound* y *hollow-fibers*. Esta baja relación se ve reflejada también en los costos fijos de los procesos de pervaporación.

Los módulos *hollow-fiber* (Figura 2-6b) se pueden configurar para que el líquido fluya en la “coraza” (por fuera de las fibras) o en el lado interno de las fibras. Estos micro-tubos tienen un diámetro aproximado de 50 a 100 $\mu\text{m}$  (Baker, 2004). Es por esta razón que estos módulos poseen una alta relación de área superficial a volumen del módulo ( $10000\text{m}^2/\text{m}^3$  (Lipnizki et al, 2001)). Esto hace posible construir módulos compactos con altas áreas superficiales. La principal desventaja de esta configuración es que si el líquido fluye dentro de las fibras, este tendrá un régimen de flujo laminar debido a su diámetro hidráulico. La resistencia a la transferencia de masa en este régimen es mayor comparada con el régimen de flujo turbulento. Sin embargo, debido al régimen de flujo laminar, la modelación de la transferencia de materia es relativamente fácil y el comportamiento en el escalamiento es más predecible que en otros tipos de módulos (Peng et al, 2003). Otra desventaja de este módulo es que si se presenta un problema con la membrana la unidad entera debe ser reemplazada. La configuración alternativa (flujo de líquido exterior a las fibras) tiene la ventaja de la elevada turbulencia que puede ser obtenida, disminuyendo así la resistencia

pelicular al transporte de materia, sin embargo, puede ocurrir una mala distribución del flujo líquido y bajos tiempos de contacto (Seader et al, 1998; Baker, 2004).

Los módulos denominados *spiral-wound* se pueden describir, en términos simples, como un módulo de *plate-and-frame* enrollado dentro de un cilindro con el flujo de líquido entrando por una cara circular del cilindro y saliendo por la otra (Figura 2-6c). Los espaciadores porosos separan las capas de las membranas. La alimentación fluye axialmente en los canales creados entre las membranas y los espaciadores. El permeato pasa a través de la membrana y viaja hacia dentro del cilindro siguiendo un camino en forma de espiral hacia el centro de éste, donde es recolectado en una tubería. Los espaciadores del alimento también actúan como creadores de turbulencia, reduciendo así la resistencia pelicular a la transferencia de materia. La gran limitante de este tipo de módulos son las elevadas caídas de presión en el lado del permeato que pueden surgir debido a los caminos en forma de espiral. Es por este motivo que estos módulos no deben tener diámetros mayores que 30cm (Seader et al, 1998).

Existen otros tipos de módulos de pervaporación reportados en la literatura (Lipnizki et al, 1999). En algunas ocasiones la selección del módulo puede verse limitada por la imposibilidad o dificultad de construir membranas que se acoplen a éste.

## **2.5 PROCESOS DE TRANSPORTE**

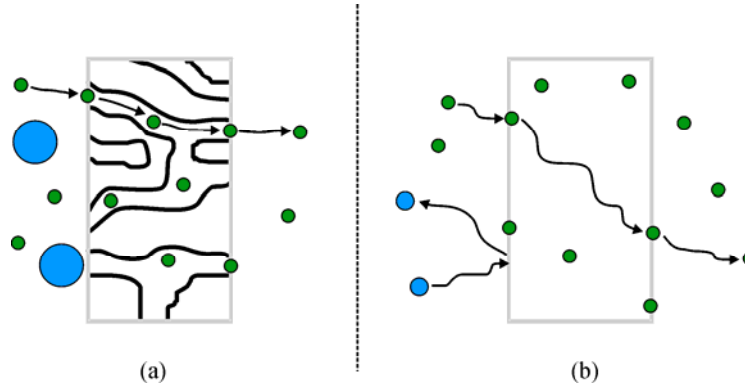
En pervaporación, así como en cualquier operación unitaria de separación, los procesos de transporte juegan un papel muy importante en el diseño de los equipos. La habilidad más importante de las membranas es la de controlar la velocidad de permeación de las diferentes especies involucradas en el transporte. La transferencia de materia es el fenómeno más importante de cualquier operación de separación basada en membranas. Debido a la continua evaporación selectiva de los componentes, el estudio del transporte de energía puede llegar a ser muy importante para las consideraciones de diseño de los procesos de pervaporación. En esta sección se estudian ambos procesos para el caso particular de la separación de fenol.

### **2.5.1 TRANSFERENCIA DE MASA**

Los dos modelos usados para describir el proceso de permeación para los procesos de membrana en general se ilustran en la Figura 2-7. Allí se muestra el modelo de flujo en poros (Baker, 2004), en el cual, los componentes que permean son transportados a través de los poros de las membranas. La separación ocurre porque uno, o varios, de los componentes presentes en el retentato es “filtrado” por los poros de la membrana. El otro es el modelo de solución-difusión, Figura 2-7b, el cual es aceptado por la mayoría de los investigadores en membranas y en tecnologías basadas en membranas (Wijmans et al, 1995). El mecanismo de transporte del modelo de solución-difusión consiste básicamente de tres pasos consecutivos (Figura 2-7b):

1. Sorción de los componentes que permean desde la alimentación en fase líquida hacia la membrana.

2. Difusión de dichos componentes en la propia membrana.
3. Desorción de estos componentes en la fase vapor.



**Figura 2-7:** Transporte a través de las membranas.  
Modelo de flujo en poros (a) y modelo de solución-difusión (b)

En el modelo de solución-difusión los componentes que permean se separan debido a las diferencias de solubilidad en el material de la membrana y a la diferencia en las velocidades de difusión de los componentes a través de la misma. Este modelo es útil para simular membranas poliméricas densas, las cuales son utilizadas en pervaporación.

El gradiente del potencial químico o de las fugacidades en ambos lados de la membrana es la fuerza impulsora para la transferencia de materia en pervaporación (Wijmans et al, 1995; Fontalvo, 2006). La fuerza impulsora puede ser creada aplicando, en el lado del permeato, alto vacío o con ayuda de un fluido de arrastre el cual disuelve los componentes en el permeato disminuyendo así el potencial químico en este lado de la membrana. Un gran número de ecuaciones matemáticas han sido planteadas basadas en la ley de Fick para la difusión y en modelos termodinámicos complejos para describir los equilibrios e interacciones existentes entre la fase polimérica y las fases fluidas, retentato y permeato. Sin embargo, estas ecuaciones no pueden predecir el comportamiento real de las operaciones de pervaporación a no ser que estas mismas se usen junto con datos experimentales obtenidos en laboratorio para la membrana y los componentes en particular. Esto se debe, en gran medida, a la falta de comprensión y errores en la predicción de los equilibrios de fases y/o interacciones entre polímeros y fases fluidas (Feng et al, 1997; Lipnizki et al, 1999).

Para evitar tales inconvenientes, es común realizar una serie de simplificaciones y suposiciones al modelo de solución-difusión y llegar finalmente a que la velocidad de transporte de un componente a través de una membrana está determinada por un “*coeficiente de transporte*” multiplicado por la fuerza impulsora del proceso de membranas en particular (Strathmann, 2001; Fontalvo, 2006). Este “*coeficiente de transporte*” es llamado también *permeabilidad* y es dependiente de cada membrana y su espesor, de la temperatura de operación y del sistema sometido a pervaporación.

Por lo tanto, el flux de materia a través de una membrana de pervaporación esta determinado por:

$$N_i^M = \frac{P_{Mi}}{\ell_M} (\hat{f}_i^R - \hat{f}_i^P) \quad 2-1$$

Las condiciones de operación de la pervaporación son “suaves” y por lo tanto, se pueden simplificar un poco las expresiones para fugacidad del retentato y permeato.

$$\begin{aligned} \hat{f}_i^R &\cong x_i \gamma_i P_i^{sat} \\ \hat{f}_i^P &\cong y_i P \end{aligned} \quad 2-2$$

Por lo tanto, el flux a través de la membrana es:

$$N_i^M = \frac{P_{Mi}}{\ell_M} (x_i \gamma_i P_i^{sat}|^{IR} - y_i P|^{IP}) = \bar{P}_{Mi} (x_i \gamma_i P_i^{sat}|^{IR} - y_i P|^{IP}) \quad 2-3$$

Se debe tener presente que las condiciones a las cuales se evalúa la fugacidad del retentato son justo en la interfase retentato-membrana y no a las condiciones del seno del retentato. Lo mismo ocurre para la fugacidad del permeato, la cual debe ser evaluada a las condiciones de la interfase permeato-membrana.

Debido al mismo proceso de transferencia de materia selectivo logrado en una operación de pervaporación, existe una “retención” en la interfase retentato-membrana del componente que no se desea remover. Por lo tanto, la concentración, en la misma interfase, del componente que permea más rápido, es menor que la que se tiene en el seno del fluido. Esto se ve reflejado en una disminución de la fugacidad en el lado del retentato de este mismo componente y, finalmente, en una disminución de la fuerza impulsora para el transporte de materia a través de la membrana. Este fenómeno se conoce con el nombre de *polarización de la concentración* o *efecto de la capa límite sobre la concentración* y se muestra en la Figura 2-8.

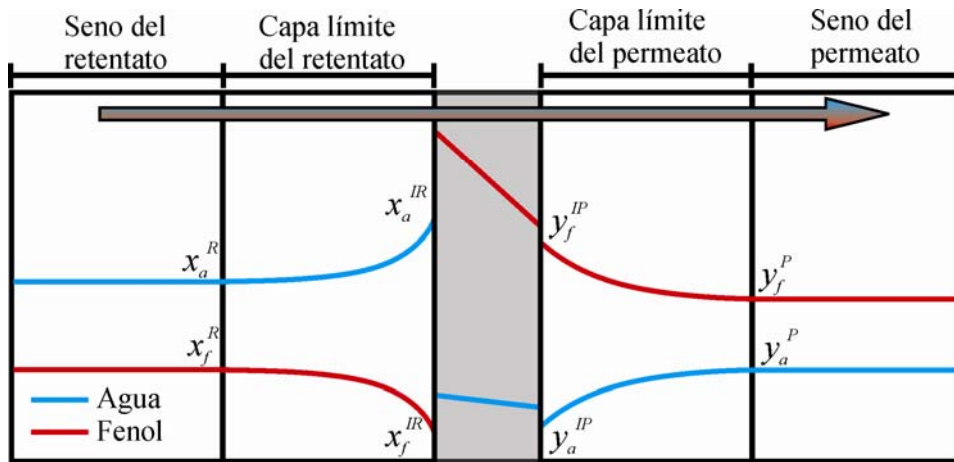


Figura 2-8: Representación de la polarización de la concentración

En la Figura 2-8 se observa que la concentración de agua (subíndice *a*) en la interfase retentato-membrana es más elevada que en el seno del retentato. Además, nótese que la

concentración de fenol (subíndice  $f$ ) en la interfase retentato-membrana es menor que la concentración del mismo componente en la interfase permeato-membrana pero aún así existe transporte de materia. Este se debe a que la fuerza impulsora para la transferencia no es el gradiente de concentraciones sino el de fugacidades. Para que exista transporte de materia en el sentido mostrado en la Figura 2-8 la fugacidad del fenol en el retentato debe ser mayor que en el permeato.

Por lo tanto, el flux de materia a través de una membrana en un proceso de pervaporación está descrito por la ecuación 2-4 donde se puede observar claramente que la resistencia a la transferencia de materia en el retentato está compuesta por dos contribuciones: una conductiva y otra convectiva. Lo mismo ocurre para el permeato.

$$N_i = k_i^R (x_i^R - x_i^{IR}) + x_i^R N_i^R = N_i^M = k_i^P (y_i^{IP} - y_i^P) + y_i^{IP} N_i^P \quad 2-4$$

Debido a las condiciones “suaves” de temperatura y presión a las que se encuentra el permeato y además a sus características de flujo, se ha observado experimental y teóricamente que la resistencia a la transferencia de materia en este lado de la membrana es despreciable,  $y_i^{IP} \approx y_i^P$  (Lipnizki et al, 2001; Fontalvo 2006). Por lo tanto, la ecuación 2-4 se simplifica a:

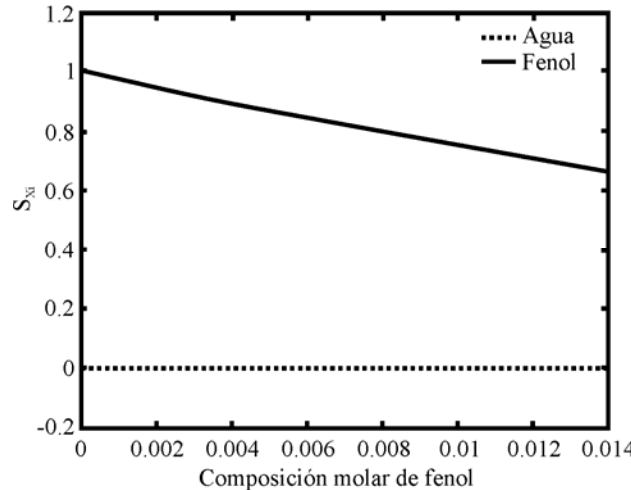
$$N_i = k_i^R (x_i^R - x_i^{IR}) + x_i^R N_i^R = N_i^M = y_i^P N_i^P \quad 2-5$$

La polarización en la concentración tiene consecuencias desfavorables tales como bajas productividades y bajos grados de separación. Esta afecta principalmente la fugacidad de los componentes en el retentato (Feng et al, 1997; Lipnizki et al, 1999; Lipnizki et al, 2001; Fontalvo 2006). Por lo tanto, es deseable estudiar el efecto que presenta un cambio de concentración de alguno de los componentes en la fuerza impulsora o, en otras palabras, sobre la fugacidad de los componentes en la fase líquida. Tal efecto se estudiará con ayuda de la ecuación 2-6, la cual se interpreta como una sensibilidad de la fugacidad del componente  $i$  con respecto a la variación de la composición molar de fenol.

$$S_{xi} = \frac{x_f}{\hat{f}_i^L} \frac{d\hat{f}_i^L}{dx_f} \quad 2-6$$

En la Figura 2-9 se muestra una gráfica de este parámetro de sensibilidad para cada uno de los componentes presentes en la mezcla. En ella se puede observar que la sensibilidad de la fugacidad del agua no varía con la concentración de fenol. Se puede concluir, con ayuda de la ecuación 2-6 y la Figura 2-9, que si en el retentato se tiene una concentración molar de 1.2% (equivalente a 6% másico) una disminución de un 1% en la concentración de fenol entre el retentato y la interfase retentato-membrana trae como consecuencia que la fuerza impulsora también disminuya cerca del 0.7% para el fenol y 0% para el agua. Este efecto es un poco más pronunciado cuando la concentración de fenol en el retentato es muy baja, tal como puede observarse en la Figura 2-9.





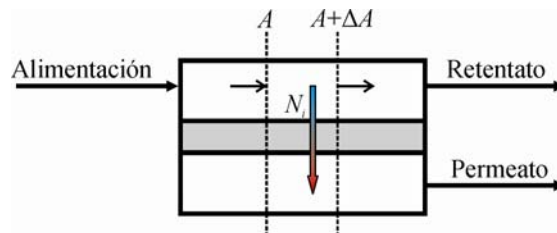
**Figura 2-9:** Efecto de los cambios de concentración de fenol en el retentato

Se podría dar el caso en el que los cambios en las concentraciones entre el seno del fluido y la interfase retentato-membrana fuesen mayores que el 1%. Por lo tanto, se deben garantizar condiciones de turbulencia para que dichos cambios no sean muy elevados y así poder despreciar los efectos de la resistencia a la transferencia de materia en el lado del retentato, lográndose así incrementar la fuerza impulsora para la transferencia de materia.

De acuerdo a lo anterior se puede concluir que en el lado del retentato, así exista resistencia a la transferencia de materia, **la concentración no afecta mucho la fuerza impulsora o la fugacidad en la fase líquida, para el caso particular**. Por lo tanto, la ecuación 2-3 se puede reescribir de la forma:

$$N_i = N_i^M = \frac{P_{Mi}}{\ell_M} \left( x_i \gamma_i P_i^{sat} |^{x^R, T^{IR}} - y_i P |^P \right) = \bar{P}_{Mi} \left( x_i \gamma_i P_i^{sat} |^{x^R, T^{IR}} - y_i P |^P \right) \quad 2-7$$

La ecuación 2-7 plantea que el flux de transferencia de materia en una unidad de pervaporación se puede evaluar a las **condiciones de concentración** del seno de ambas fases sin que exista mucho error en la evaluación de las fugacidades y de la fuerza impulsora. Nótese que la temperatura a la cual está evaluada la fugacidad en el retentato es a la cual se encuentra la interfase retentato-membrana.



**Figura 2-10:** Esquema de la transferencia de masa en un pervaporador

Planteando en balance de materia diferencial en el lado del retentato, tomando como base la Figura 2-10, se tiene que:

$$\frac{dF_i^R}{dA} = -N_i \quad 2-8$$

La ecuación 2-8, en combinación con la ecuación 2-7, permitirá resolver el balance de materia de un pervaporador **isotérmico** de área de membrana fija. Los resultados de las simulaciones se mostrarán más adelante en este mismo capítulo.

### 2.5.2 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

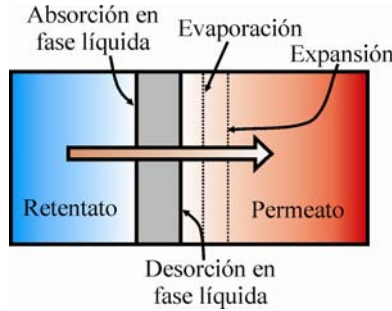
La mayoría de la literatura sobre pervaporación se centra principalmente en el estudio de la transferencia de materia a través de las membranas, el desarrollo de membranas y las propiedades de separación de éstas. Todas estas investigaciones son de gran importancia para el desarrollo e implementación de esta tecnología. Sin embargo, debido a que la pervaporación involucra un cambio de fase (transporte desde una fase líquida hacia una fase vapor), existe un consumo de energía en éste proceso. Este se puede observar experimentalmente en la diferencia de temperatura que existe entre la alimentación y el retentato. Los estudios de transferencia de energía en los procesos de pervaporación son escasos en la literatura (Karlsson, 1996).

El proceso de transferencia de masa consiste fundamentalmente de tres pasos: la absorción de las moléculas en el lado del retentato de la membrana, la difusión a través de la membrana y la desorción de las moléculas hacia el permeato. Según lo anterior, los pasos en los cuales existe una transferencia de energía son el de absorción y desorción. Por lo tanto, la cantidad de energía involucrada en dicho proceso requiere datos de calores de absorción de la fase líquida en la membrana y calores de desorción en la fase vapor de las moléculas absorbidas en la membrana. A pesar de esta necesidad, valores de energías de absorción y desorción son muy escasos. Este problema se puede solucionar por un replanteamiento del modelo y del proceso de transporte de energía (Karlsson et al, 1996).

El proceso de transferencia de energía según Karlsson et al (1996) se puede desacoplar de la siguiente manera:

- Absorción de las moléculas en el lado del retentato.
- Difusión a través de la membrana.
- Desorción de las moléculas contenidas en la membrana hacia un permeato líquido que se encuentra a las mismas condiciones del retentato.
- Evaporación del permeato líquido para formar un vapor saturado en equilibrio con este permeato líquido y también con el retentato.
- Expansión del vapor a las condiciones del permeato.

En la Figura 2-11 se puede observar la representación del proceso de transferencia de energía propuesto por Karlsson et al (1996).



**Figura 2-11:** Representación del proceso de transferencia de energía. Adaptada de Karlsson et al, 1996

Es común y, en muchas ocasiones, apropiado suponer que la contribución al transporte de energía de la membrana es despreciable (Feng et al, 1997). Por lo tanto, la temperatura a ambos lados de la membrana es aproximadamente la misma. Debido a que las fases en la cercanía a la membrana son las mismas (según lo propuesto) y se encuentran a las mismas condiciones, los calores de absorción y desorción de las moléculas transportadas a través de la membrana se deben anular. Ya que la energía transportada se debe conservar, la energía extraída del retentato debe ser absorbida por el retentato ( $E^R = E^P$ ), por lo tanto, se tiene que:

$$E = E_{conv}^R + E_{cond}^R = E_{cond}^P + E_{conv}^P \quad 2-9$$

La ecuación 2-9 hace mención al transporte de energía a través del sistema retentato-membrana-permeato y plantea que éste se debe principalmente a la contribución conductiva (*cond*) y convectiva (*conv*) en ambas fases, retentato (*R*) y permeato (*P*). Por lo tanto, el flux de energía a través de este sistema está dado por:

$$E = \sum_i N_i \underline{H}_i^R \Big|_{T^R, P^R} + h^R (T^R - T^I) = \sum_i N_i \underline{H}_i^P \Big|_{T^P, P^P} + h^P (T^I - T^P) \quad 2-10$$

En la ecuación 2-10 no se incluye el término de la energía necesaria para la evaporación o expansión debido a que se utilizan entalpías parciales en cada fase.

En las operaciones de pervaporación se suele despreciar la resistencia a la transferencia de energía en el lado del permeato. Esto se debe a las condiciones de bajas presiones en esta fase y a que la composición de los componentes en este lado de la membrana depende de la relación de las sustancias que la atraviesan (Feng et al, 1997; Baker, 2004). Por lo tanto, se puede asumir que la temperatura en la superficie de la membrana es aproximadamente igual a la temperatura en el permeato ( $T^I \approx T^P$ ).

La resistencia a la transferencia de masa que ocurre en la capa límite en la fase de retentato ha recibido especial atención en los últimos años (Fontalvo, 2006). Esta capa límite también ofrece una resistencia a la transferencia de energía. En el seno del retentato, la transferencia de energía es muy eficiente debido a la alta turbulencia allí lograda. Pero cerca de la membrana, existe una región, la capa límite, en la cual la velocidad de flujo del retentato disminuye a valores muy bajos comparados con aquellos alcanzados en el seno de esta fase. La transferencia de energía convectiva se reduce y se hace más importante la

transferencia de energía conductiva. La consecuencia de este fenómeno es una caída de la temperatura en la capa límite. Este efecto, análogo al fenómeno la polarización de la concentración en la transferencia de masa, se denomina *polarización de la temperatura* o *efecto de la capa límite sobre la temperatura*. Este fenómeno se puede apreciar en la Figura 2-12.

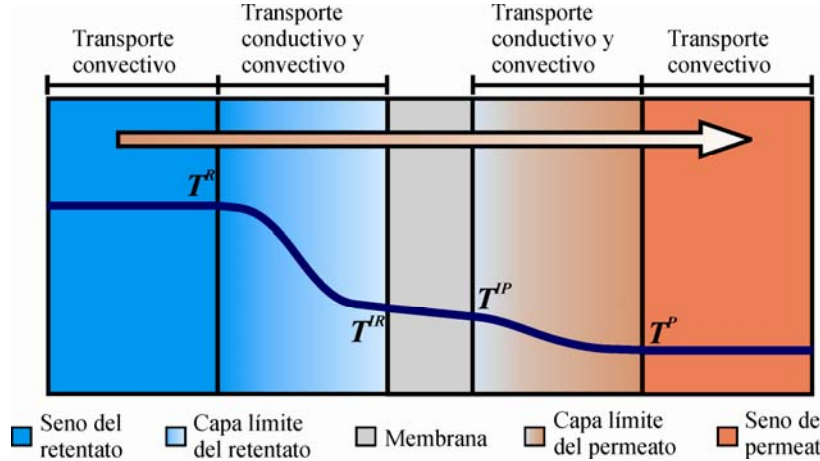


Figura 2-12: Esquema del transporte de energía a través de una membrana de pervaporación

El fenómeno de la polarización de la temperatura puede ser más pronunciado en membranas con altas permeabilidades y delgadas. Ya que estos dos criterios generalmente son deseables a nivel industrial, la polarización de la temperatura debe ser investigada con mucho detalle (Favre, 2003). A continuación se plantea la ecuación 2-11 con la cual se estudiará la sensibilidad de la fugacidad de ambos componentes (fenol y agua) con respecto a la temperatura.

$$S_T = \frac{T}{\hat{f}_i^L} \frac{d\hat{f}_i^L}{dT} \tag{2-11}$$

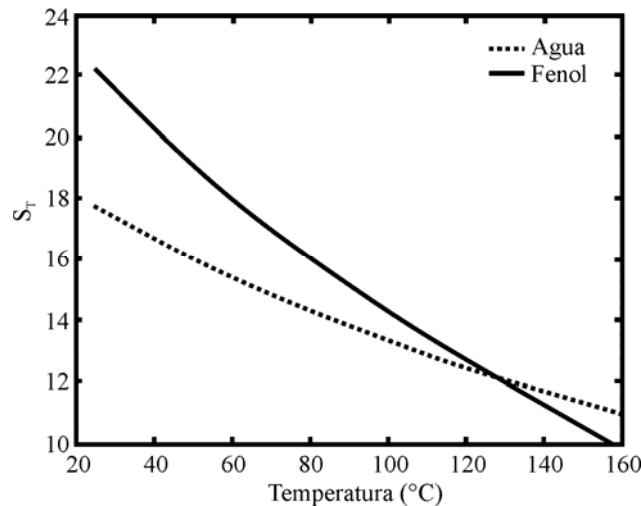


Figura 2-13: Efecto de los cambios de temperatura en el retentato

En la Figura 2-13 se puede observar que los cambios de temperatura afectan la fugacidad de ambos componentes de una manera más pronunciada que lo que lo hacían los cambios en las concentraciones (Figura 2-9). De la Figura 2-13 se puede concluir que los efectos se vuelven menos importantes a medida que se incrementa la temperatura en el retentato. Además, como se puede observar en esta misma figura, si la temperatura desciende en un 1% con respecto al seno del retentato, la disminución de la fuerza impulsora puede ser del orden del 23%. Por lo tanto, **la resistencia a la transferencia de energía en la capa límite del retentato no puede ser despreciada para este sistema en particular**, debido a su gran influencia sobre la fugacidad de ambos componentes y sobre la fuerza impulsora de los mismos.

En las operaciones de separación convencionales donde se involucra la condensación o evaporación de un vapor o líquido, respectivamente, la predicción de los coeficientes de transferencia de energía es relativamente compleja. Por lo tanto, no es de extrañar que para la pervaporación, donde existen fuertes interacciones de las fases con el polímero de la membrana, también sea complicado predecir estos coeficientes de transferencia de energía. Favre (2003) recomienda realizar experimentos para cada tipo de membrana y módulo utilizado en pervaporación para determinar dichos coeficientes. **Existe una alta necesidad de desarrollar una correlación específica para la transferencia de energía con cambio de fase a través de una pared permeable**. La ecuación 2-10 se puede reorganizar de la forma:

$$E = \sum_i N_i \underline{H}_i^L \Big|_{T^R, P^R} + h^R (T^R - T^I) = \sum_i N_i \left( \underline{H}_i^L \Big|_{T^R, P^R} + \Delta \underline{H}_i^L \Big|_{T^R, P^R}^{T^P, P^{sat}} + \Delta \underline{H}_i^{vap} \Big|_{T^P, P^{sat}} + \Delta \underline{H}_i^V \Big|_{T^P, P^{sat}} \right) \quad 2-12$$

En la Figura 2-14 se muestra un módulo común de pervaporación de área de membrana fija.

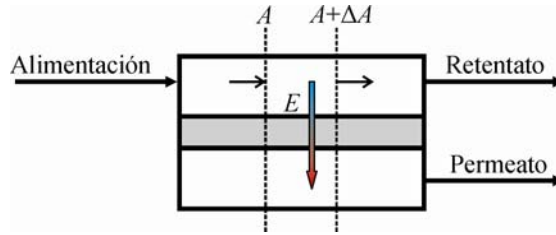


Figura 2-14: Transferencia de energía en un pervaporador

Planteando un balance diferencial de energía en el pervaporador mostrado en la Figura 2-14 y utilizando la ecuación 2-12, se obtiene que el cambio axial de la temperatura en el retentato es función de los fluxes a través de la membrana, además del cambio total de la entalpía.

$$\frac{dT^R}{dA} = \frac{-\sum_{i=1}^n N_i \Delta \underline{H}_i}{\sum_{i=1}^n F_i^R C_{Pi}^L \Big|_{T^R, P^R}} \quad 2-13$$

Donde:

$$\Delta \underline{H}_i = \Delta \underline{H}_i^L \Big|_{T^R, P^R}^{T^P, P^{sat}} + \Delta \underline{H}_i^{vap} \Big|_{T^P, P^{sat}} + \Delta \underline{H}_i^V \Big|_{T^P, P^{sat}}^{T^P, P^P} \quad 2-14$$

Generalmente se desprecia el término de la energía debida a la expansión tanto en la fase líquida como en la fase vapor (Favre, 2003). Estos corresponden al primer y último término del lado derecho de la ecuación 2-14. En la Figura 2-15 se puede observar la contribución de ambos calores de expansión (el de líquido y el de vapor) sobre el calor total involucrado en el proceso de transferencia suponiendo que el sistema es isotérmico ( $T^R \approx T^I \approx T^P$ ).

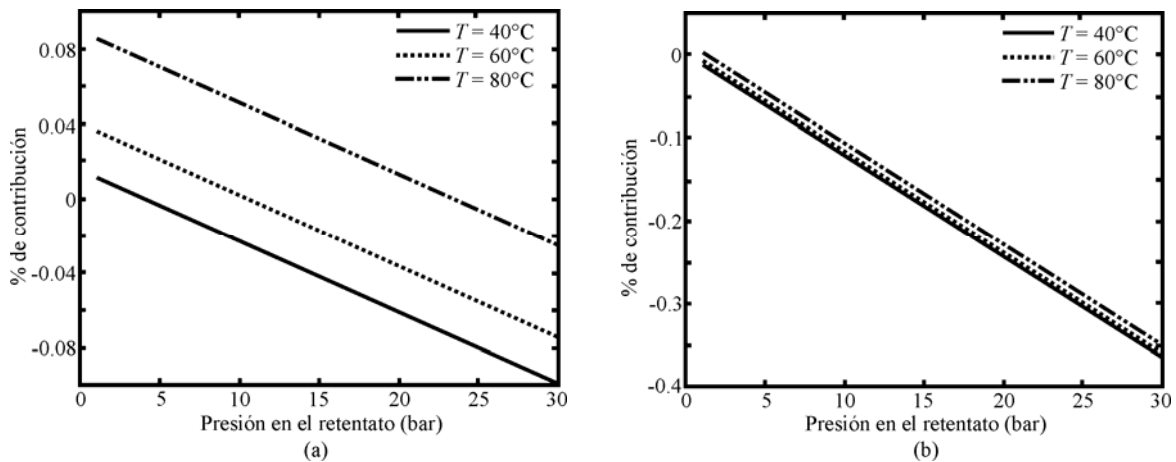


Figura 2-15: Contribuciones de los calores de expansión del agua (a) y el fenol (b) al calor total involucrado

En la Figura 2-15 se puede observar que a medida que se incrementa la presión en el retentato, los calores de expansión (ecuación 2-14) se hacen cada vez más importantes contrarrestando el calor de vaporización. El efecto de la temperatura es muy bajo para el fenol pero relativamente alto para el agua. Sin embargo, nótese que la máxima contribución alcanzada no supera el 0.4%, lo cual es muy bajo. Es, por lo tanto, adecuado suponer, para este sistema, que **los calores asociados con los procesos de expansión son despreciables**. Entonces, el balance de energía en el pervaporador, ecuación 2-13, se puede expresar de la forma:

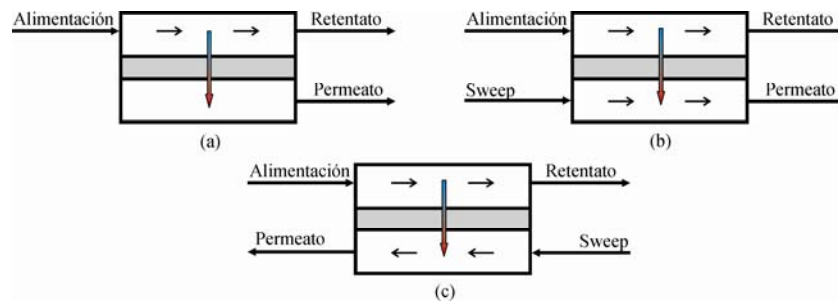
$$\frac{dT^R}{dA} = \frac{-\sum_{i=1}^n N_i \Delta \underline{H}_i^{vap} \Big|_{T^P, P^{sat}}}{\sum_{i=1}^n F_i^R C_{Pi}^L \Big|_{T^R, P^R}} \quad 2-15$$

Nótese que el efecto de la capa límite en el lado del retentato sobre la temperatura afecta principalmente la fuerza impulsora para el proceso de transferencia de materia pero no la fuerza impulsora para la transferencia de energía. En otras palabras, la temperatura en la interfase retentato-membrana (la cual, para todas las simplificaciones realizadas en este documento y en esta sección, es muy similar a la temperatura en el permeato) se hace necesario utilizarla sólo en el cálculo de la fugacidad en la fase del retentato.

Para obtener una completa solución de un pervaporador es necesario resolver simultáneamente el balance de materia (ecuación 2-8) y el de energía (ecuación 2-15) y así mismo los balances en el lado del permeato, los cuales dependen de la configuración de flujo especificada (flujo en paralelo o flujo en contracorriente).

## 2.6 PRINCIPALES VARIABLES EN PERVAPORACIÓN

La comprensión de los efectos que tienen las variables operacionales en la pervaporación es un factor crítico para la remoción de componentes orgánicos disueltos en agua. De hecho, es difícil evaluar un proceso de pervaporación con sólo examinar variables propias de la membrana como la selectividad o permeabilidad sin considerar los parámetros relacionados con el proceso en sí, como lo son la temperatura y concentración en la alimentación, presiones en el retentato y en el permeato y la utilización de gas de arrastre o sweep, como se puede observar en la Figura 2-16. Un pequeño cambio en alguno de estos parámetros podría resultar en drásticos cambios en la eficiencia de la separación. Esto se debe a que los mecanismos de interacción de las variables, los procesos de transporte y la membrana son complejos.



**Figura 2-16:** Esquemas básicos de pervaporación. (a) Sin sweep, (b) con sweep en paralelo y (c) con sweep en contracorriente

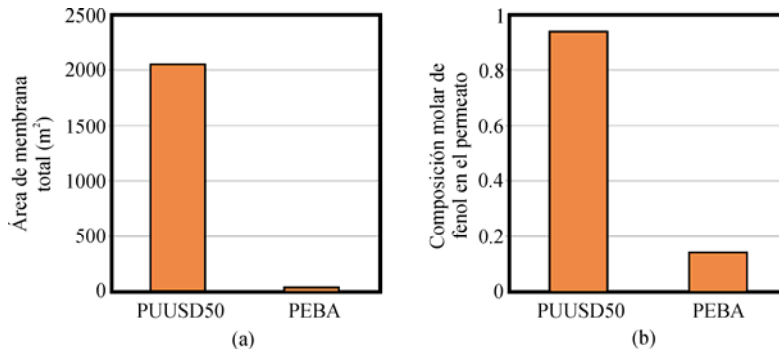
En la Figura 2-16 se ilustran los esquemas básicos de pervaporación. En esta figura se puede observar la pervaporación sin sweep (Figura 2-16a), cuya configuración puede variar entre paralelo (como se muestra), contracorriente o de flujo cruzado, pervaporación con sweep en paralelo (Figura 2-16b) y la pervaporación con sweep en contracorriente (Figura 2-16c). Se tiene evidencia experimental y teórica que la operación en cualquiera de las dos configuraciones de flujos arrojan prácticamente los mismos resultados para bajas presiones en el permeato (Lipnizki et al, 1999). Por lo tanto, sólo es necesario estudiar una configuración y, por facilidad en la simulación, se mostraran los resultados con la configuración en paralelo.

En esta sección se analizarán las principales variables manipulables en el proceso de pervaporación aplicado a la remoción de contaminantes y se mostrarán sus efectos en el grado de recuperación de éstos. Como se podrá observar, algunas de estas variables afectan enormemente el proceso de pervaporación. Todos los resultados mostrados a continuación se realizaron para obtener una concentración másica de fenol a la salida del retentado de 3%.

**2.6.1 TIPO DE MEMBRANA UTILIZADA**

La permeabilidad y las características de las membranas son propiedades importantes del sistema, los cuales debe evaluarse en detalle. En la Figura 2-5 se muestra una gama de membranas utilizadas en la remoción de fenol. En esta figura se puede observar que la membrana llamada PEBA presenta una permeabilidad muy alta comparada con las otras membranas pero su permeabilidad relativa (permeabilidad del fenol dividida entre la permeabilidad del agua) es muy baja, lo que indica que la selectividad de la membrana también lo es. En otras palabras, la membrana remueve cantidades importantes de ambos componentes. En esta misma figura se puede observar que la membrana llamada PUUSD50 presenta características opuestas a la PEBA. Esta membrana muestra una elevada permeabilidad relativa pero la permeabilidad del fenol es muy baja. Esto indica que la membrana remueve lenta, pero selectivamente, el fenol del agua residual. Es interesante ahora realizar un corto análisis con respecto al comportamiento de un pervaporador que tiene una u otra membrana. Resolviendo simultáneamente la ecuación 2-8 y 2-15 para un pervaporador sin sweep, y asumiendo que la temperatura en el permeato es la misma que la temperatura de saturación a la presión del retentado y que la composición molar de los componentes está dada por la relación de fluxes molares (ecuación 2-16), se obtiene la Figura 2-17.

$$y_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \tag{2-16}$$



**Figura 2-17:** Influencia de la membrana en un pervaporador en el área de membrana utilizada (a) y en la composición molar de salida en el permeato (b)

En la Figura 2-17a se puede observar que para la membrana PUUSD50 el área de membrana utilizada para la remoción de esta cantidad de fenol es del orden de los 2050m<sup>2</sup> cerca de 40 veces más membrana que la necesaria si se utilizara PEBA. Esto se debe a que

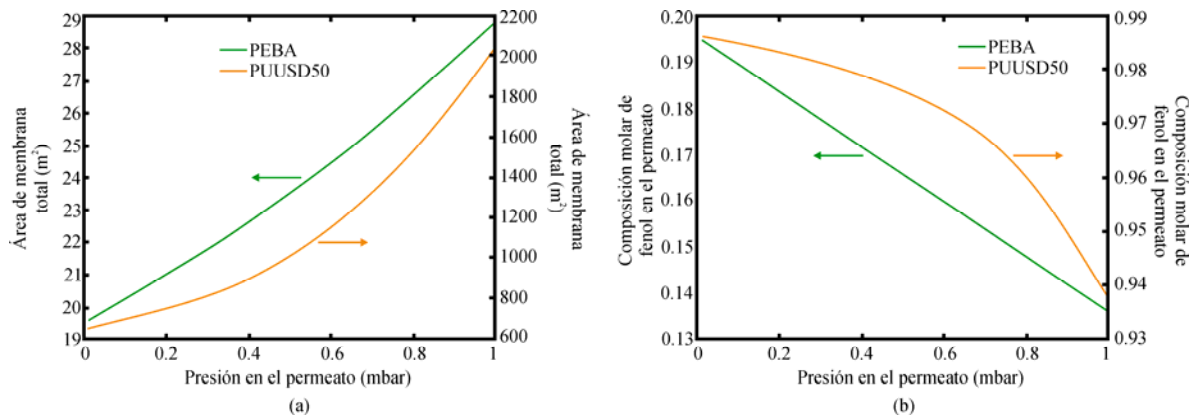


la remoción de fenol por esta última es mucho más rápida (mayor permeabilidad) que la alcanzada con la PUUSD50. Por lo tanto, la PEBA remueve una cantidad fija de fenol en un área de membrana menor que la PUUSD50. En la Figura 2-17b se puede observar que la concentración final en el permeato alcanzado por esta última membrana es mucho mayor que la lograda por la PEBA. Esto se debe a la selectividad de las membranas. Como se había mencionado anteriormente, la selectividad de la PUUSD50 es mucho mayor que la de la PEBA, por lo tanto, la cantidad de moles de agua removida por mol de fenol removido es menor con la membrana PUUSD50 que con la PEBA. La membrana PEBA presenta fluxes de agua muy elevados lo que hace que ésta disuelva el fenol presente en el permeato.

Los resultados presentados en la Figura 2-17 muestran que la membrana ideal sería aquella que tuviese una elevada permeabilidad y selectividad del componente que se desea separar. Esto se reflejaría en las áreas de membrana requeridas para una separación fija y en la concentración final en el permeato.

### 2.6.2 PRESIÓN EN EL PERMEATO

En la ecuación 2-7 se puede apreciar que la presión en el permeato influye de manera inversa sobre la fuerza impulsora, es decir, si se aumenta la presión en esta fase la fuerza impulsora se verá disminuida. Esto afecta en igual proporción al flux a través de la membrana. El estudio de la influencia de la presión en el permeato sobre la pervaporación de fenol de aguas residuales se realizará con ayuda de la Figura 2-18



**Figura 2-18:** Influencia de la presión en el permeato sobre el área total de la membrana (a) y sobre la composición molar en el permeato (b) para las dos membranas seleccionadas

En la Figura 2-18a se puede apreciar que el aumento en la presión del permeato aumenta el área de membrana utilizada para alcanzar la separación deseada. Esto se debe a la disminución de la fuerza impulsora a través de la membrana. En esta misma figura se puede apreciar que cambiar la presión en el permeato entre 0.1mbar y 1mbar incrementa el área de membrana de PEBA en un 47% mientras que para la membrana PUUSD50 el incremento es de 210%, aproximadamente. Entonces, en este intervalo de presión, la membrana más selectiva se ve mucho más afectada por los cambios en la presión en el permeato que la membrana con mayor permeabilidad hacia fenol. En la Figura 2-18b se puede apreciar que el aumento de la presión en el permeato disminuye la concentración final alcanzada en ésta misma fase. Esto se debe a que el flux de fenol a través de las

membranas se ve más favorecido a bajas presiones (aumento de la fuerza impulsora) que el flux de agua debido a la misma selectividad de las membranas.

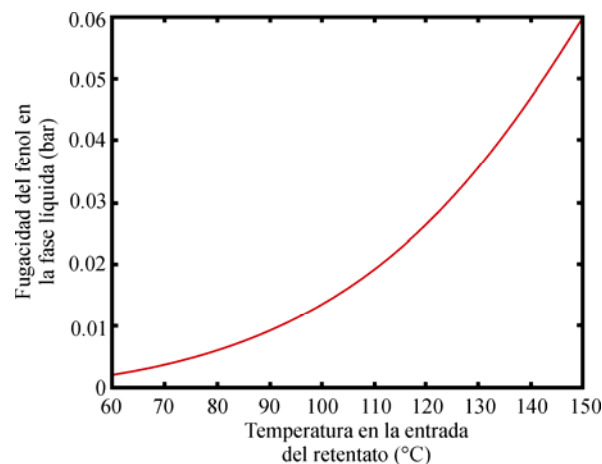
Por lo tanto, en la Figura 2-18 se puede notar claramente que, operativamente, es conveniente operar a bajas presiones. El límite mínimo de presión o máximo vacío, estará determinado por la factibilidad económica de crearlo. En las operaciones de tratamiento de aguas residuales es muy importante la utilización de tecnologías económicas. Generalmente, la creación de vacío es un proceso que demanda mucha energía por lo tanto sus costos podrían llegar a ser muy elevados.

El nivel de concentración del permeato dependerá principalmente del destino final que tendrá ésta corriente. La selección del nivel de vacío también dependerá de éste último parámetro el cual podría llegar a ser muy determinante en el diseño final del proceso de pervaporación.

### 2.6.3 TEMPERATURA Y PRESIÓN EN EL RETENTATO

La ecuación 2-7 nos muestra también que la fuerza impulsora depende de la temperatura tanto en la presión de saturación de los componentes como en el coeficiente de actividad. Estas dos variables se encuentran contenidas en la fugacidad del líquido. Por lo tanto, la variación de la temperatura afectará única y exclusivamente la componente de la fuerza impulsora en la fase del retentato.

En la Figura 2-19 se puede observar el comportamiento de la fugacidad de fenol en la fase líquida con respecto a la temperatura (el agua presenta un comportamiento muy similar pero la fugacidad de este componente varía en el intervalo de 0.2bar y 4.7bar).



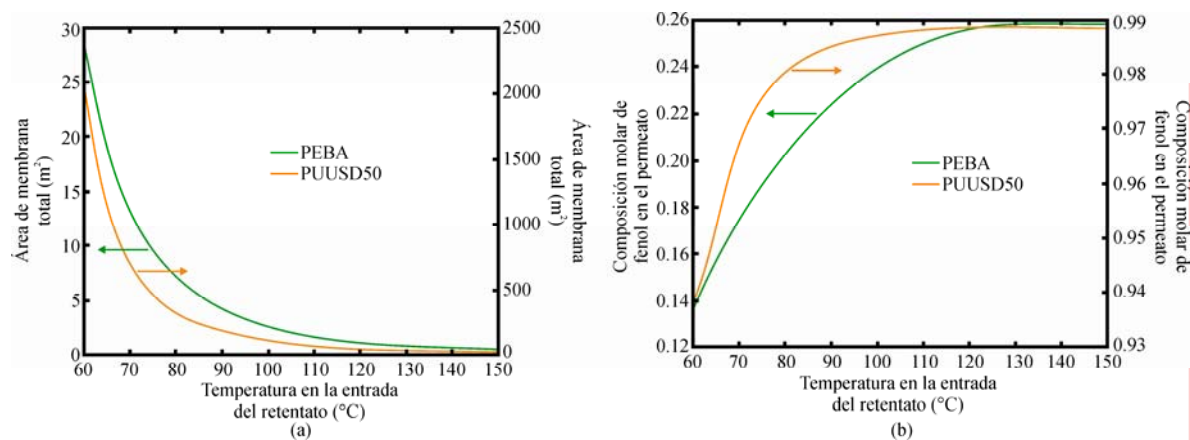
**Figura 2-19:** Influencia de la temperatura sobre la fugacidad de fenol en el retentato

Se puede apreciar en la Figura 2-19 que la fugacidad del fenol aumenta de forma exponencial con la temperatura, por lo tanto, se podría decir que es conveniente operar a temperaturas elevadas, incluso mayores que 100°C. Se debe notar que esta mezcla de fenol-agua tiene una temperatura normal de ebullición de 99.5°C (valor predicho con el modelo

UNIFAC Dortmund y la ecuación de estado de Peng-Robinson). Por lo tanto, si la mezcla está sometida a presiones cercanas a la atmosférica. Por lo tanto, **si se desea operar a temperaturas por encima de este valor se debe comprimir la fase del retentato**. Al realizar esto, la temperatura de burbuja aumenta, permitiendo operar el pervaporador a temperaturas “altas”.

Se debe tener presente la resistencia térmica de la membrana. El tipo común de membranas usadas en pervaporación se compone de polímeros cuya temperatura de transición vítrea está cercana a los 200°C (Baker, 2004). A temperaturas cercanas a este valor, el polímero pierde todas sus propiedades de selectividad y permeabilidad. La nueva tendencia en el desarrollo de membranas, no sólo poliméricas, involucra el aumento de la resistencia térmica (Strathmann, 2001; Baker, 2004).

En la Figura 2-20 se puede apreciar el efecto de la temperatura de alimentación al pervaporador en la fase de retentato. El incremento de la temperatura reduce el área de membrana utilizada para la separación especificada, como se puede apreciar en la Figura 2-20a. Esta disminución del área es mucho más pronunciada para la membrana PUUSD50 cuya reducción es de 2000m<sup>2</sup> si se tiene una alimentación a 60°C hasta 20m<sup>2</sup> si se opera a una temperatura en la alimentación en el retentato de 150°C.



**Figura 2-20:** Influencia de la temperatura de alimentación al retentato sobre el área total de la membrana (a) y sobre la composición molar en el permeato (b) para las dos membranas seleccionadas

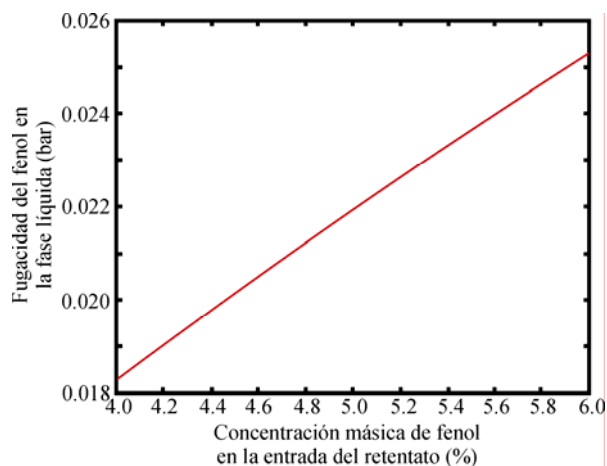
La temperatura también influye sobre la concentración final en el permeato, tal y como se muestra en la Figura 2-20b. A mayor temperatura, la fugacidad del fenol en el retentato se vuelve mayor, aumentando así la fuerza impulsora y el flux de éste componente a través de la membrana. Esto último hace que el fenol se concentre aún más en la fase del permeato. Se pueden alcanzar concentraciones de fenol tan altas como 98.9% molar si se utiliza la membrana PUUSD50.

La temperatura de alimentación influye enormemente sobre el comportamiento de una operación de pervaporación. El incremento de esta variable se ve reflejado en la disminución del área de membrana requerida para una separación específica y, además, en la concentración del componente orgánico en la fase del permeato.

### 2.6.4 CONCENTRACIÓN INICIAL

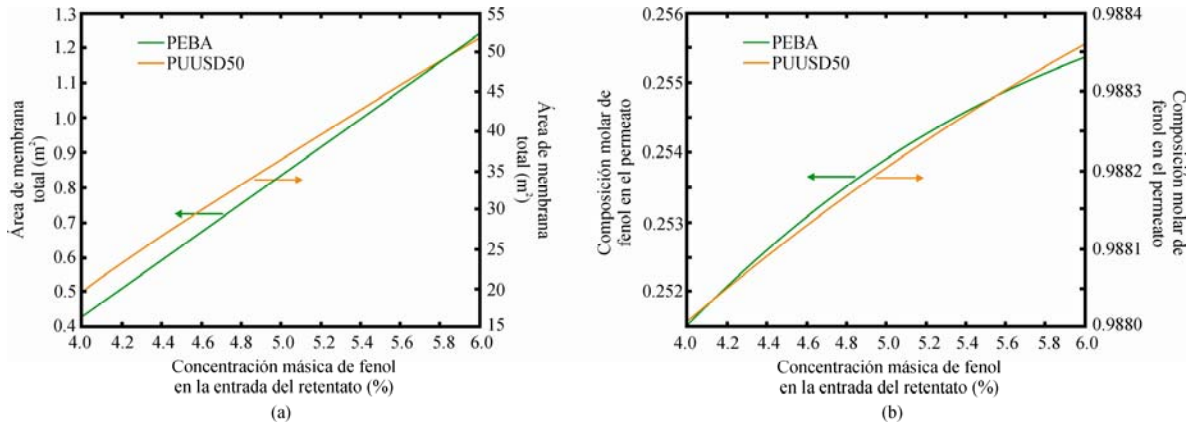
En esta sección se analiza el efecto que presenta la concentración inicial de contaminante sobre una operación de pervaporación. La concentración inicial en el retentato se puede variar simplemente por dilución de la corriente de alimentación. Esto afectaría, no sólo la concentración, sino también el tamaño del pervaporador ya que para disminuir la concentración de  $3\text{m}^3$  de agua la cual presenta una cantidad de contaminante igual a  $60000\text{ppm}$  hasta  $30000\text{ppm}$  son necesarios otros  $3\text{m}^3$  de agua pura. A primera vista, y por los motivos expuestos anteriormente, no parece muy viable disminuir la concentración de contaminante en la alimentación. Este estudio se hace principalmente porque en pervaporación es común arregar una batería de estos módulos para alcanzar las concentraciones deseadas. Por lo tanto, la concentración de alimentación entre módulo y módulo varía.

En la Figura 2-21 se puede apreciar el efecto que presenta la concentración de fenol sobre la fugacidad en la fase líquida. Se observa que la concentración de fenol afecta positivamente la fugacidad en la fase líquida, es decir, al incrementarse la concentración también lo hace la fugacidad. El efecto sobre la fugacidad no es muy pronunciado como lo es el de la temperatura, pues la fugacidad misma presenta un comportamiento lineal con respecto a la concentración (Figura 2-21) y con la temperatura muestra un comportamiento exponencial (Figura 2-19).



**Figura 2-21:** Influencia de la concentración sobre la fugacidad de fenol en el retentato

El efecto de la concentración sobre el comportamiento del pervaporador se puede apreciar en la Figura 2-22.



**Figura 2-22:** Influencia de la concentración de alimentación al retentato sobre el área total de la membrana (a) y sobre la composición molar en el permeato (b) para las dos membranas seleccionadas

En la Figura 2-22a se puede observar que al aumentar la concentración de alimentación también lo hace el área de membrana utilizada para ambas membranas. Esto se debe principalmente al incremento en la cantidad de fenol que se debe remover para alcanzar los niveles deseados de concentración. Debido a la relación lineal entre concentración y área de membrana, la disminución de la primera por dilución, reduce el área de membrana como se muestra en la Figura 2-22a, pero esta última se verá aumentada en igual proporción ya que aumenta el volumen de agua a tratar. Esto no es notable en las figuras mostradas debido a que estas fueron obtenidas para un flujo de agua residual fijo.

El efecto de la concentración de alimentación sobre la concentración final alcanzada en el permeato es muy bajo, como se puede apreciar en la escala de la Figura 2-22b. Esto se debe básicamente al bajo efecto que tiene la concentración sobre la fuerza impulsora (fugacidad del retentato) como se puede apreciar en la Figura 2-21.

### 2.6.5 UTILIZACIÓN DE SWEEP

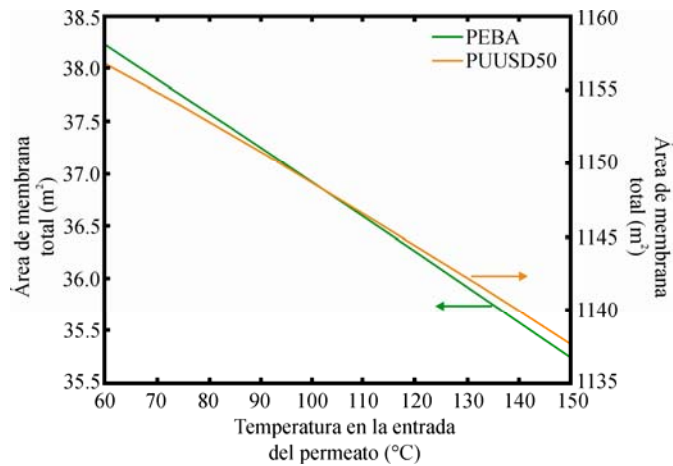
Cuando se utiliza un flujo de sweep, se debe plantear el balance de materia para la fase del permeato, así como el balance de energía. Con ayuda de la ecuación 2-10 se pueden obtener las ecuaciones 2-17 y 2-18 las cuales describen el balance de materia en el permeato y el balance de energía en esta misma fase, respectivamente.

$$\frac{dF_i^P}{dA} = N_i \quad 2-17$$

$$\frac{dT^P}{dA} = 0 \quad 2-18$$

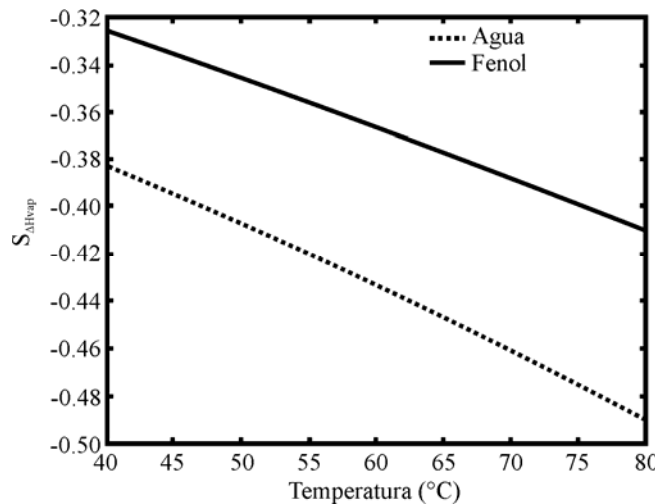
Las ecuaciones 2-17 y 2-18 se deben resolver simultáneamente con las ecuaciones 2-8 y 2-15. La ecuación 2-18 es muy interesante ya que predice una temperatura constante a lo largo del pervaporador para la fase del permeato. Esto se debe a que la cantidad de energía necesaria para la evaporación sólo modifica la temperatura en el retentato, debido a que de allí se toma la mayor parte de esta energía, además, de que *en el modelo se desprecian las resistencias a la transferencia de energía en el permeato*. Cuando la energía para la

evaporación de los componentes es tomada desde el mismo permeato, esta retorna a él, volviendo así invariable la temperatura en este lado de la membrana.



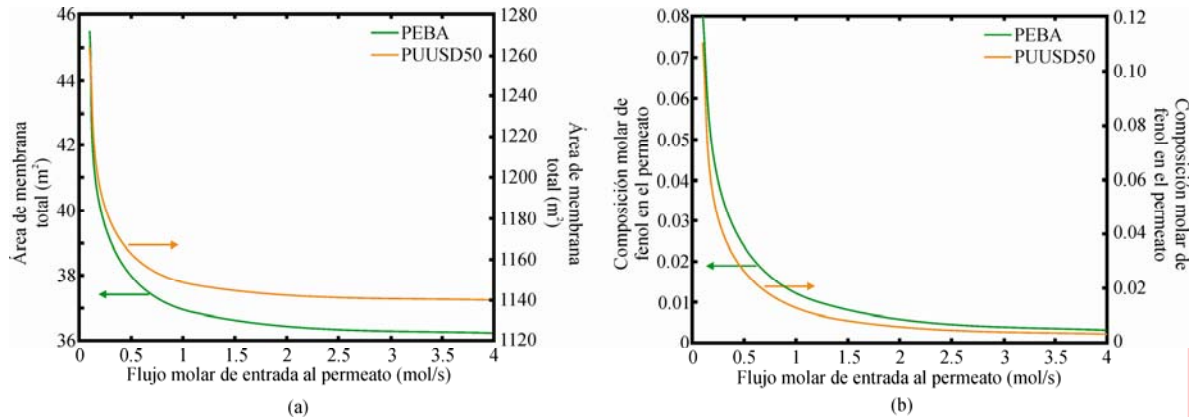
**Figura 2-23:** Influencia de la temperatura de entrada del sweep sobre el área de membrana utilizada

En la Figura 2-23 se puede observar el efecto de la temperatura de entrada del permeato sobre el área de membrana utilizada. Esta variable afecta poco el área de las membranas. Para comprender mejor el efecto de la temperatura sobre el pervaporador observemos la Figura 2-24 en la cual se puede observar la sensibilidad del calor de vaporización con respecto a la temperatura en el permeato. En esta figura se puede notar que un incremento de un 1% en la temperatura provoca un decremento de alrededor de 0.4% en el calor de vaporización. Es decir, la temperatura no influye de forma severa sobre el calor de vaporización. Este efecto se vuelve más pronunciado cuando la temperatura del permeato se incrementa. Esto explica la baja influencia que tiene la temperatura de entrada del permeato sobre el comportamiento del pervaporador.



**Figura 2-24:** Efecto de la temperatura sobre el calor de vaporización

Por lo tanto, el suministro de la energía necesaria para la evaporación de los componentes lo hace principalmente la fase líquida. En otras palabras, el incremento de la temperatura en la corriente de sweep es mucho menos importante que el incremento de la misma variable en el retentato.



**Figura 2-25:** Influencia del flujo de sweep sobre (a) el área de membrana y (b) la composición molar de fenol a la salida del permeato

En la Figura 2-25 se puede observar el efecto del flujo de sweep sobre el área de membrana utilizada (Figura 2-25a) y sobre la composición de salida del fenol en el permeato (Figura 2-25b). Se nota claramente que el incremento del flujo de sweep se ve reflejado en un decremento del área de membrana necesaria para una separación específica. Lo mismo ocurre con la composición molar de fenol a la salida del pervaporador en la fase del permeato. El área de membrana se ve disminuida ya que a medida que aumenta el flujo de sweep, lo hace también el grado de dilución de fenol, incrementando así la fuerza impulsora para la transferencia de materia.

La dilución extrema en el permeato no es conveniente ya que el objetivo de la pervaporación es concentrar el fenol en esta fase, el cual se encuentra poco concentrado en el retentato. Si el fenol no está lo suficientemente concentrado se tendría un proceso “redundante” que ambientalmente sería ineficiente.

La utilización de sweep ayuda a ahorrar membrana pero diluye el fenol en el permeato. El grado de dilución no debe ser muy elevado ya que el fenol estaría transportándose desde una fase que se encuentra contaminada a otra que se estaría contaminando.

## 2.7 CONCLUSIONES

El reto de implementar la pervaporación en operaciones prácticas industriales recae principalmente en el mejoramiento de la calidad y resistencia de las membranas para la remoción de componentes orgánicos disueltos en aguas residuales. Factores importantes que afectan también el comportamiento de las unidades de pervaporación son las condiciones reales propias del agua de desecho, tales como las condiciones de pH y presencia de componentes “extraños” para las membranas, las cuales podrían afectar la resistencia química de las mismas.

La selección del módulo de pervaporación puede llegar a ser determinante en el momento de la implementación de ésta a nivel industrial. Se deben asegurar condiciones de turbulencia para la experimentación y así eliminar o mitigar al máximo las resistencias a la transferencia de materia que no son propias de la membrana (resistencias peliculares de fluido tanto en el retentato como en el permeato).

El efecto de los cambios de concentración entre el seno del fluido y la interfase retentato-membrana es insignificante. Los cambios en la fugacidad de ambos componentes son mínimos, reflejándose esto también en la fuerza impulsora para la transferencia de materia. En principio, no es indispensable realizar predicciones de los coeficientes de transferencia pelicular de materia.

Los efectos de la transferencia de energía, para el caso particular, son muy pronunciados, lo cual hace ineludible el cálculo de los coeficientes de transferencia de energía en el lado del retentato. La diferencia de temperatura entre el seno del retentato y la interfase retentato-membrana afecta el flux de materia, pero escasamente el flux de energía, a través de la membrana. La energía principal asociada con el proceso de pervaporación es la necesaria para el cambio de fase, el calor de vaporización, de ambas sustancias.

La selección de la membrana determina la concentración final alcanzada en el permeato, así como el tamaño final de ésta. La membrana ideal sería aquella con permeabilidad infinita hacia el fenol y selectividad infinita hacia este mismo componente. La fabricación de membranas ha alcanzado niveles sorprendentes pero hace falta una mayor investigación sobre componentes poliméricos que permitan aproximarnos a tales condiciones ideales.

El incremento en la fuerza impulsora para la pervaporación se puede realizar de distintas formas, como por ejemplo la disminución en la presión del permeato y aumento de la misma en el retentato (elevadas temperaturas de operación). La fuerza impulsora también se ve incrementada por la utilización de un fluido de arrastre (sweep). Esto último, en algunos casos, no es conveniente debido a que se pueden alcanzar niveles de dilución en el permeato no permisibles.

Es necesario desarrollar membranas con altas resistencias mecánicas y térmicas que permitan condiciones “más severas” de operación como lo son temperaturas por encima de los 200°C y diferencias de presión entre el retentato y permeato mucho más elevadas.

## 2.8 REFERENCIAS

- Baker, R. W. Membrane technology and applications. 2ª edición. John Wiley & Sons (2004).
- Favre, E. Temperature polarization in pervaporation. *Desalination*. **154** (2003) 129-138.
- Feng, X.; Huang, R. Y. M. Liquid separation by membrane pervaporation: a review. *Ing. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 1048-1066.
- Fontalvo, Javier. Design and performance of two-phase flow pervaporation and hybrid distillation processes. Ph D. Thesis. Universidad de Eindhoven (2006).
- Gupta, T.; Pradhan, N. C.; Adhikari, B. Separation of phenol from aqueous solution by pervaporation using HTPB-based polyuretanurea membrane. *J. Membr. Sci.* **217** (2003) 43-53.
- Humphrey, J. L.; Seibert, A. F. Separation technologies: an opportunity for energy savings. *Chem. Eng. Prog.*



- March* (1992) 32-41.
- Karlsson, H. O. E.; Trägårdh, G. Heat transfer in pervaporation. *J. Membr. Sci.* **119** (1996) 295-306.
- Kujawski, W.; Warszawski, A.; Ratajczak, W.; Porębski, T.; Capała, W.; Ostrowska, I. Removal of phenol from wastewater by different separation techniques. *Desalination*. **163** (2004) 287-296.
- Lipnizki, F.; Field, R. W. Integration of vacuum and sweep gas pervaporation to recover organic compounds from wastewater. *Sep. Purif. Technol.* **22-23** (2001) 347-360.
- Lipnizki, F.; Hausmanns, S.; Ten, P. K.; Field, R. W.; Launfenberg, G. Organophilic pervaporation: prospects and performance. *Chem. Eng. J.* **73** (1999) 113-129.
- Peng, M.; Vane, L. M.; Liu S. X. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation. *J. Hazard. Mater.* **B98** (2003) 69-90.
- Seader, J. D.; Henley, E. J. Separation process principles. John Wiley & Sons (1998).
- Strathmann, H. Membrane separation processes: current relevance and future opportunities. *AIChE J.* **47** (2001) 1077-1087.
- Wijmans, B.; Baker, R. W. The solution-diffusion model: a review. *J. Membr. Sci.* **107** (1995) 1-21.



# 3

***PROCESO COMBINADO  
PERVAPORACIÓN – FOTO-CATÁLISIS  
HETEROGÉNEA***

## **RESUMEN**

---

En este capítulo se proponen unas condiciones de temperatura y presión para la pervaporación. Con estas condiciones, es posible simular esta unidad con el modelo propuesto en el capítulo 2. Los resultados obtenidos por la simulación son analizados y finalmente se propone un esquema de pervaporación compuesto por 10 unidades. Este tren de pervaporación logra disminuir la concentración de fenol desde 60000ppm hasta concentraciones menores que 200ppm. El fenol recuperado está lo suficientemente concentrado como para ser reutilizado en el proceso. La corriente que tiene una concentración de 200ppm es ingresada a un foto-reactor de 60m el cual es capaz de reducir la concentración de fenol hasta 0.05ppm. El esquema de tratamiento propuesto logra reducir la concentración a niveles menores que los establecidos actualmente en la ley colombiana de vertimiento de aguas residuales contaminadas con fenol (0.2ppm).

---

### 3.1 INTRODUCCIÓN

El proceso de apertura de mercados que está viviendo Colombia genera nuevos desafíos para la industria. Uno de ellos es la “*etiqueta verde*” que les permite comercializar libremente sus productos en mercados cada vez más exigentes ambientalmente. Los procesos que afectan negativamente el ambiente ahora tienen menor acogida por los consumidores, los cuales han adquirido consciencia de la contaminación ambiental que ha causado el hombre a través de su desarrollo y evolución.

Una buena alternativa para lograr procesos cada vez más limpios es la implementación de “tecnologías híbridas o intensificadas”. Estas nuevas tecnologías se basan en el aprovechamiento de los nuevos desarrollos logrados por el hombre, tanto en el área de las operaciones de separación como en el área de las unidades de reacción.

Los procesos híbridos consisten en el aprovechamiento de la sinergia generada por la combinación de varios procesos. Un ejemplo de ellos es la combinación de una nueva tecnología de separación, como lo es la pervaporación, con un proceso de degradación que se destaca por su amabilidad con el ambiente, como lo es la foto-catálisis.

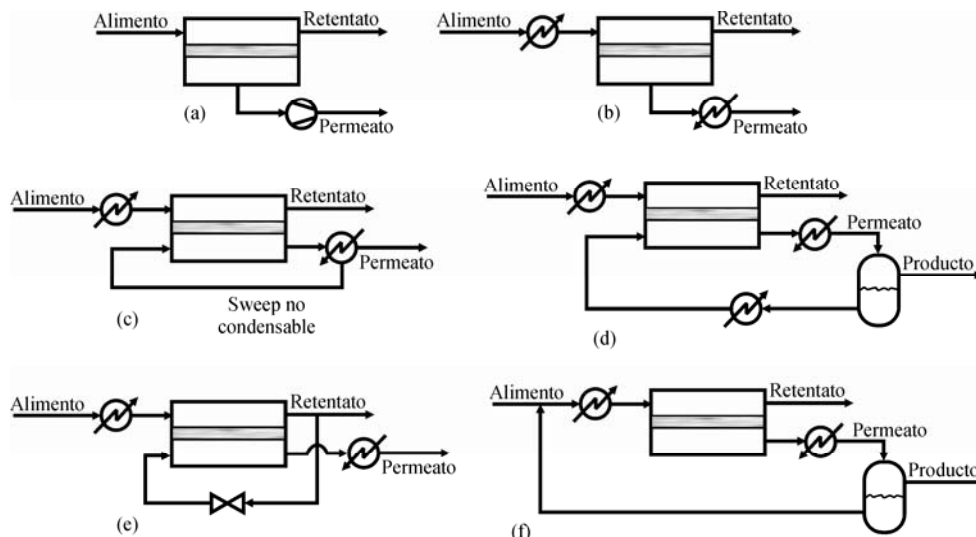
En el presente capítulo se realiza el diseño final del proceso de descontaminación de aguas residuales que contienen fenol. Para lograr esto, se diseña inicialmente un *tren de pervaporación* encargado de reducir la concentración de fenol hasta niveles aceptables para un proceso posterior de degradación, como por ejemplo foto-catálisis. El objetivo final es lograr una corriente con una concentración que se encuentre por debajo de lo que dictamina la normatividad colombiana (0.2ppm).

El análisis de variables para el proceso de pervaporación se realizó en el capítulo 2. En este capítulo se analiza como afectan algunas variables al proceso de degradación por foto-catálisis heterogénea. Seguidamente, se seleccionan unas condiciones favorables para este proceso y se determina el grado de degradación de contaminante.

Algunos de los resultados mostrados en este capítulo se obtuvieron con ayuda de herramientas implementadas en el lenguaje matemático MatLab<sup>®</sup>, el cual fue utilizado como lenguaje de programación.

### 3.2 DISEÑO DE LOS PROCESOS DE PERVAPORACIÓN

El transporte de los componentes a través de las membranas de pervaporación se produce manteniendo un gradiente de las presiones parciales, o fugacidades, a través de la misma. El flux a través de la membrana es proporcional a la diferencia de presiones parciales (concentraciones), pero la separación obtenida está determinada por la selectividad de la membrana y la relación de presiones a ambos lados de la misma. La Figura 3-1 ilustra algunos esquemas de procesos de pervaporación.



**Figura 3-1:** Configuraciones del proceso de pervaporación

A escala de laboratorio, las bajas presiones de vapor requeridas en el lado del permeato de la membrana se producen a menudo con bombas de vacío, como se puede observar en la Figura 3-1a. En un sistema a escala comercial, sin embargo, estas bombas de vacío son poco rentables. En los inicios de la pervaporación, los tamaños de las bombas de vacío se usaban como prueba de que esta tecnología nunca sería económicamente viable y, por lo tanto, no tendría sus representantes en procesos industriales (Baker, 2004). Una manera de disminuir el tamaño de las bombas de vacío se ilustra en la Figura 3-1b. Esta alternativa consiste en enfriar el permeato en fase de vapor hasta condensarlo y convertirlo en líquido; la condensación del vapor espontáneamente genera vacío del lado del permeato. La solución de alimentación también se puede calentar para así incrementar la fuerza impulsora. **En este proceso, conocido como termo-pervaporación, la fuerza impulsora es la diferencia de presiones parciales entre la alimentación caliente, pero en fase líquida, y el permeato frío.** Este tipo de diseño es el preferido en las operaciones comerciales ya que los costos de proveer o retirar energía en forma de calor son menores que los costos de las bombas de vacío; haciendo que el proceso sea operativamente más factible.

Una tercera posibilidad, ilustrada en la Figura 3-1c, es utilizar un gas o fluido de arrastre (sweep) no condensable en el lado del permeato de la membrana. La configuración de este flujo puede ser en co-corriente o en contra-corriente. En el ejemplo mostrado en la figura, el gas de arrastre, después de abandonar la unidad de pervaporación, es enfriado, condensado parcialmente (para retirar los componentes condensables) y recirculado de nuevo. El principal inconveniente de este esquema es la condensación parcial de la corriente de permeato. En algunas ocasiones la separación de este gas es complicada e involucra elevados consumos energéticos.

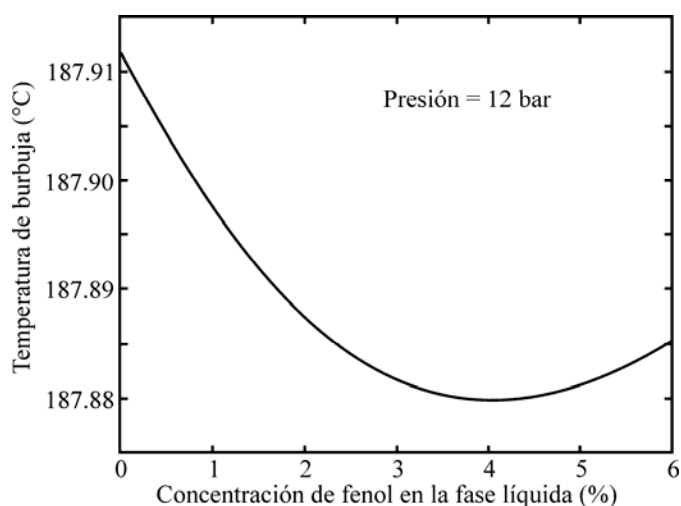
Se pueden utilizar sistemas de gas de arrastre alternativos como por ejemplo la utilización de vapor de agua. Este esquema se muestra en la Figura 3-1d. Esta configuración de la pervaporación es muy utilizada cuando el permeato presenta inmiscibilidad con el agua en fase condensada, por lo tanto, esta puede ser recuperada por decantación. Después de ser recuperada, el agua ingresa a una unidad de evaporación para

así retornarla de nuevo al pervaporador como fluido de arrastre. Se debe tener presente que si la miscibilidad del componente orgánico es parcial, éste esquema de proceso (Figura 3-1d) es poco viable debido a la disminución de la fuerza impulsora a través de la membrana. En el caso particular, la composición másica de fenol en agua a 20°C, en equilibrio con su fase orgánica, es de aproximadamente 12% (según los resultados del equilibrio líquido-líquido mostrado más adelante en la Figura 3-10). Por lo tanto, para el caso particular, éste esquema es poco apropiado. En general, esta idea no ha sido utilizada comercialmente (Baker, 2004).

Si el permeato es totalmente soluble en el sweep condensado, es aconsejable utilizar el proceso mostrado en la Figura 3-1e. En ella se puede observar que se utiliza como gas de arrastre una porción del retentato líquido obtenido. Este debe ser evaporado a baja presión, de lo cual se encarga la válvula mostrada en la misma figura. Este esquema puede presentar grandes inconvenientes cuando la recuperación del componente deseado es baja, ya que existirá un remanente en el retentato y, por lo tanto, se disminuirá la fuerza impulsora a través de la membrana.

El proceso de pervaporación mostrado en la Figura 3-1f, es un sistema de particular interés en la remoción de componentes orgánicos disueltos en agua. Este arreglo se usa principalmente cuando la solubilidad en el agua del componente que permea (el contaminante) es limitada. En este caso, el permeato condensado se divide en dos fases, una orgánica, la cual puede ser reutilizada en el proceso, y otra fase acuosa saturada con el componente orgánico, la cual puede ser reciclada a la corriente de alimentación para reprocesarla.

De acuerdo a lo anteriormente mencionado, los esquemas que muestran mayores ventajas son aquellos ilustrados en la Figura 3-1a, b, y f. Estos tres esquemas serán objeto de un estudio más profundo más adelante.



**Figura 3-2:** Temperatura de burbuja de la mezcla fenol-agua a 12 bar con el modelo UNIFAC Dortmund y Peng-Robinson

Antes de iniciar el estudio del diseño conceptual de la pervaporación se deben tener presentes todas las variables que afectan este proceso, tales como la temperatura de alimentación y la presión en el permeato, entre otras. Para la selección de estas dos variables, es necesario tener en cuenta el comportamiento termodinámico de la mezcla fenol-agua. Este se muestra, para unas condiciones determinadas, en la Figura 3-2.

Como se concluyó en el capítulo 2, es conveniente operar el retentato a temperaturas elevadas para aumentar así la fuerza impulsora para la transferencia de materia a través de la membrana. En la Figura 3-2 se puede observar que si el retentato se comprime hasta 12bar la máxima temperatura a la que este puede operar, sin evaporación, es de 187.87°C, aproximadamente.

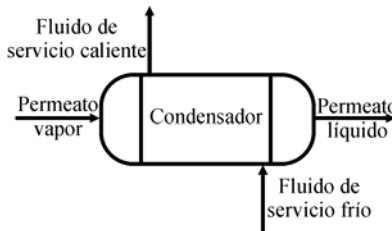


Figura 3-3: Esquema de un condensador

En un proceso de pervaporación es necesario condensar el permeato para su posterior utilización (Figura 3-3). La selección de la presión a la que estará sometida la corriente de permeato es importante ya que involucra costos elevados asociados con los fluidos de servicio. Una forma de ahorrar costos es condensar el permeato con un fluido de servicio económico, como el agua. Pero la utilización de este fluido de servicio está limitada por la temperatura de alimentación a la que se encuentra. Suponiendo que la temperatura de alimentación del agua fuese 20°C, y definiendo un gradiente de temperatura de aproximadamente 20°C, el permeato se debe encontrar mínimo a una temperatura de 40°C para su condensación.

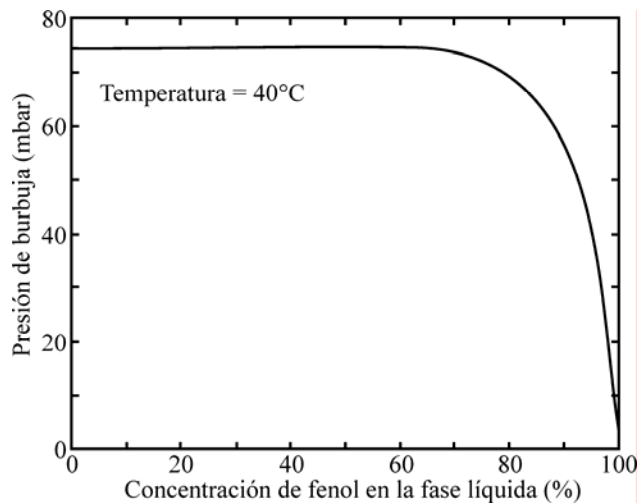


Figura 3-4: Presión de burbuja de la mezcla fenol-agua a 40°C



En la Figura 3-4 se muestra la presión de burbuja de la mezcla fenol-agua a 40°C. Se puede observar que esta disminuye drásticamente cuando el fenol se encuentra a concentraciones elevadas. Esto se debe al equilibrio líquido-líquido que existe entre estos dos componentes. En la Figura 3-4 se puede notar que para poder condensar el permeato con agua como fluido de servicio, la presión mínima a la que el permeato se debe encontrar es de 80mbar, aproximadamente. Si el permeato se encuentra a presiones por debajo de este valor, será imposible condensar totalmente con agua, si esta se encuentra inicialmente a 20°C.

Por lo tanto, la presión mínima de operación en el permeato está determinada principalmente por el fluido de servicio que se utilice. A escala de laboratorio, la condensación se realiza con nitrógeno líquido lo cual permite operar a presiones tan bajas como 1mbar (Lipnizki et al, 2001; Kujawski et al, 2004). Pero a escalas mayores, la condensación con fluidos como el nitrógeno es económicamente inviable.

En resumen, la temperatura y presión de alimentación en el retentato, para este trabajo, son 180°C y 12bar, respectivamente, y la presión a la cual estará sometida la corriente de permeato es de 80mbar.

Un inconveniente que surge al operar el pervaporador a estas condiciones es la resistencia térmica de la membrana polimérica. Los materiales, de los cuales están constituidas las membranas poliméricas, resisten temperaturas que están muy por debajo de los 180°C. Como se mencionó en el capítulo 2, la nueva tendencia en el desarrollo de membranas, no sólo poliméricas, involucra el aumento de la resistencia térmica (Strathmann, 2001; Baker, 2004). Por lo tanto, en el presente trabajo *se supondrá que las membranas poliméricas de estudio tienen la resistencia térmica suficiente para soportar esta temperatura de operación.*

Como se puede concluir del capítulo 2, la condición óptima de operación de la pervaporación sería un sistema isotérmico y a la máxima temperatura posible. Operativamente es complicado tener dichas condiciones. Se han estudiado varias maneras de aproximar el sistema a uno isotérmico y disminuir así la caída en la temperatura del retentato (Fontalvo, 2006). Una manera sencilla, **pero la menos económica**, de aproximar la pervaporación a un sistema isotérmico es arreglar un tren infinito de pervaporadores con intercambiadores de calor entre ellos, tal y como se muestra en la Figura 3-5.

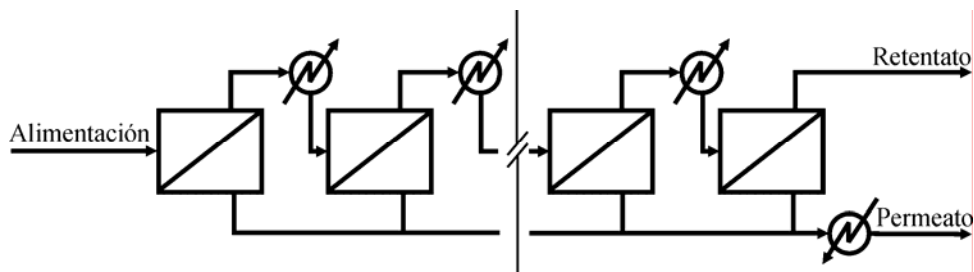
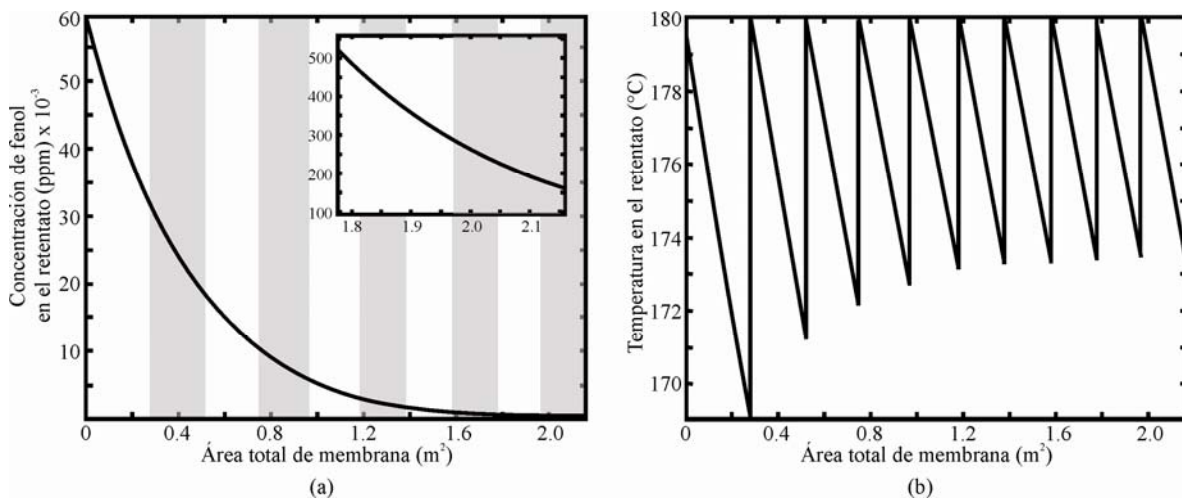


Figura 3-5: Tren de pervaporadores

La operación isotérmica con infinitos módulos de pervaporación (e intercambiadores de calor) es económicamente inviable. Por lo tanto, estas unidades se deben limitar. Pero,

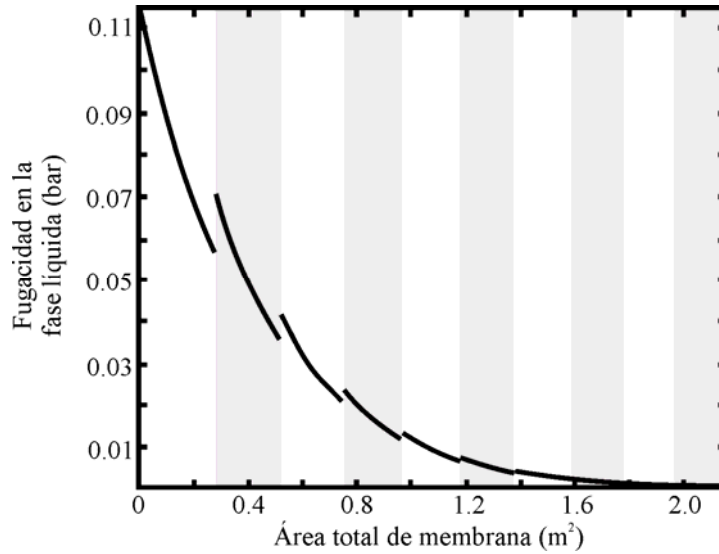
¿cuál debe ser el tamaño de cada pervaporador? Teniendo en cuenta que si se tienen pocos intercambiadores la caída en la fuerza impulsora es elevada (reflejándose en elevadas áreas de membrana para una separación específica) y que muchos intercambiadores incrementan los costos fijos del proceso y reducen el área de membrana, se ha establecido que se debe posicionar un intercambiador cada que la temperatura del retentato cae entre 6°C y 10°C (Fontalvo, 2006). Debido a que las membranas presentan una selectividad limitada, la disminución de la temperatura también se da por la evaporación del componente que no se desea separar. Es por esto que en el presente trabajo se posicionará un intercambiador de calor cada que la **fugacidad del fenol** en la fase del retentato se reduzca en un 50% con respecto al valor de entrada a cada pervaporador. La Figura 3-6a muestra el perfil de concentraciones en un tren de pervaporadores *SIN SWEEP* compuesto por 10 unidades.



**Figura 3-6:** Perfil de concentración y temperatura en el retentato del tren de pervaporadores

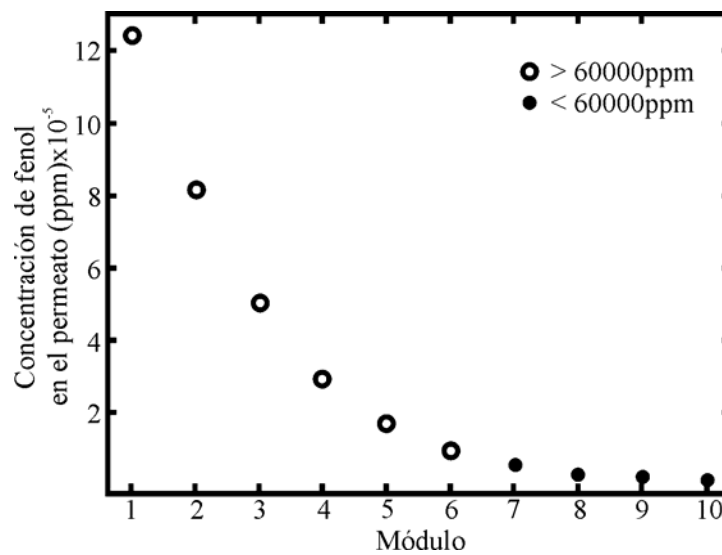
Cada unidad de pervaporación se identifica por las barras verticales de color blanco o gris. La membrana utilizada para realizar las simulaciones fue la PEBA, cuyas características se presentaron en el capítulo 2. Para la membrana PUUSD50 las áreas de membrana requeridas para la separación son mucho más elevadas que el área requerida por la PEBA, tal como se puede observar en el capítulo 2. En el presente capítulo no se muestran resultados de las simulaciones para la membrana PUUSD50.

En la Figura 3-6a se puede observar que es posible alcanzar concentraciones hasta de 170ppm, aproximadamente, al final de este arreglo. El área de membrana total utilizada es menor que 2.2m<sup>2</sup>. El porcentaje de remoción de fenol alcanzado es mayor que 99.7%. En la Figura 3-6b se puede observar cómo varían los perfiles de temperaturas a lo largo del tren de pervaporadores. Se observa que la disminución de la temperatura se va haciendo cada vez menor debido a que los fluxes a través de la membrana son menores a medida que aumenta el número de módulos. Esto se puede ver más claramente en la Figura 3-7.



**Figura 3-7:** Perfil de fugacidad de fenol en el tren de pervaporadores

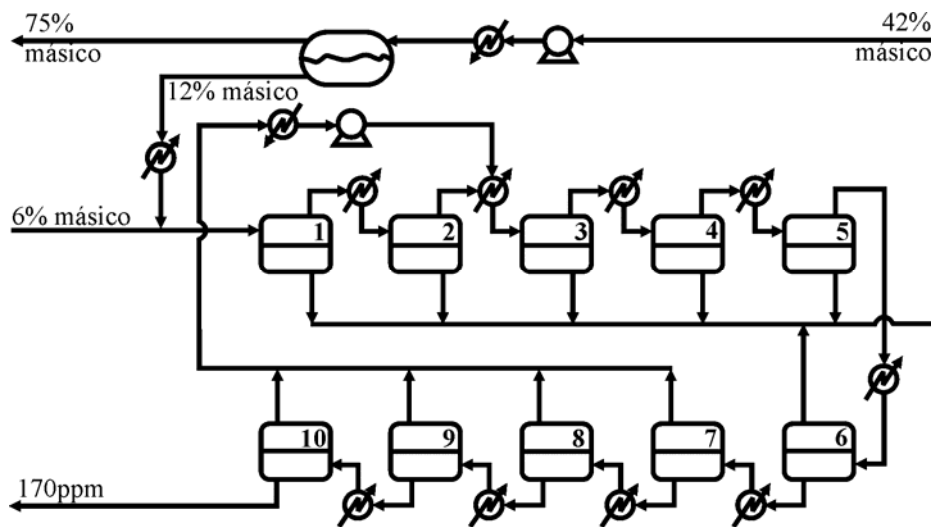
En la Figura 3-7 se puede observar el perfil de la fugacidad en la fase líquida a lo largo del tren de pervaporadores. Debido a la disminución de la concentración en el retentato y a la disminución de la temperatura en cada módulo, la fugacidad del fenol se ve también disminuida. Incluso, el incremento en la temperatura no es suficiente para regresar el valor de la fugacidad al valor correspondiente a la alimentación. A medida que el fenol se remueve, el incremento en la fugacidad con la temperatura es cada vez menor. Por lo tanto, después del séptimo módulo no es necesario el recalentamiento del retentato debido a que el aumento de la fugacidad del fenol en la fase líquida no es muy pronunciado. En otras palabras, los pervaporadores del 7 al 10 no necesitan ser divididos para incrementar la temperatura del retentato; sin embargo, esta sección es necesaria para disminuir la concentración de contaminante a niveles adecuados para su ingreso posterior a un proceso de degradación, por ejemplo la foto-catálisis heterogénea.



**Figura 3-8:** Concentración a la salida del permeato en cada módulo

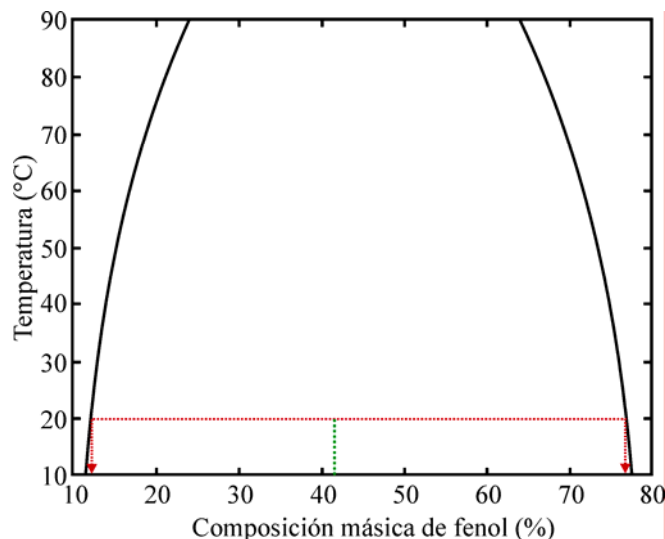
La Figura 3-8 muestra cómo varía la concentración de salida en el permeato de cada pervaporador. En los pervaporadores iniciales, la concentración de fenol en el permeato es mayor que la alcanzada en los pervaporadores finales. Como se puede observar, en los primeros 6 pervaporadores se está logrando el objetivo de concentrar el fenol en el permeato. Los pervaporadores número 7, 8, 9 y 10 son necesarios para disminuir la concentración de fenol en el retentado pero el fenol queda muy diluido en la fase permeato. Por lo tanto, esta corriente de los últimos pervaporadores se puede mezclar y enviar de nuevo a alguna de las alimentaciones del tren de pervaporación. En otras palabras, debido a que en los pervaporadores 1 a 6 se logra concentrar el fenol en la fase permeato, todas estas corrientes se podrían mezclar y obtener una corriente con una concentración de 42% másico (valor obtenido a partir de un balance de materia de los permeatos de los pervaporadores 1 a 6). La corriente de permeato de los pervaporadores 7 a 10 también se podría mezclar y obtener una concentración de 2.5% másico, aproximadamente.

En la Figura 3-9 se propone un primer esquema para la remoción de fenol de aguas residuales por medio de múltiples unidades de pervaporación, inicialmente, sin sweep. Cabe aclarar que este esquema es tentativo ya que el esquema óptimo tendrá en cuenta los costos de calentamiento, además de los costos de las membranas y de los compresores.



**Figura 3-9:** Esquema de pervaporación sin sweep para la membrana PEBA

Con el esquema propuesto en la Figura 3-9 se pueden obtener concentraciones finales de 170ppm en un área total de membrana de  $5\text{m}^2$ , aproximadamente. Nótese que ahora el área de membrana aumenta debido a la recirculación que se hace, lo cual incrementa el flujo a tratar por la misma cantidad de pervaporadores. Sin embargo, lo único que se ve afectado es el tamaño de los pervaporadores y no su comportamiento. La corriente obtenida de la mezcla de los permeatos de los primeros pervaporadores (concentración de 42% másico) se ingresa a una unidad de decantación para así obtener una corriente acuosa y otra orgánica la cual es rica en fenol. En la Figura 3-10 se muestra el ELL de la mezcla fenol-agua a varias temperaturas.

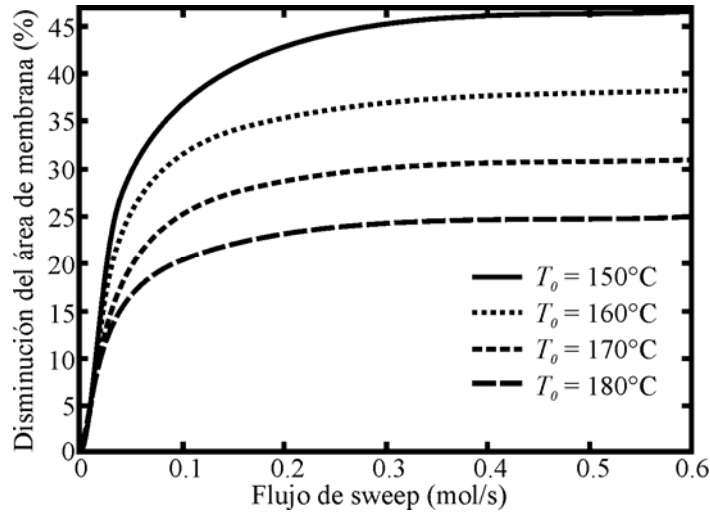


**Figura 3-10:** Equilibrio líquido-líquido de la mezcla fenol-agua obtenido con el modelo termodinámico UNIFAC Dortmund

En la Figura 3-10 se puede observar que si una corriente que ingresa a una temperatura de 20°C (este valor de temperatura está representado por la línea horizontal) y una concentración de fenol de 42% másico se podrá obtener una fase acuosa con una concentración de 12% másico de fenol y una orgánica con una concentración de 77% másico, aproximadamente. La corriente acuosa se puede retornar de nuevo a la alimentación del sistema de pervaporación y la corriente orgánica se deja para almacenamiento o se retorna a un lugar apropiado del proceso. En los pervaporadores finales (7 a 10) se obtienen concentraciones de fenol en el permeato menores que 0.8% másico. Este valor es muy bajo (Figura 3-8) como para almacenar la corriente, pero es muy elevado como para desecharla. Por lo tanto, estas corrientes se mezclan y adecuan, y se retornan a la alimentación del tercer pervaporador. La concentración después de la mezcla es de aproximadamente 1.8% másico.

A continuación se analizará el esquema de pervaporación **UTILIZANDO SWEEP**. En la Figura 3-11 se puede observar cómo a medida que aumenta la temperatura de alimentación, el ahorro de área de membrana, que se puede lograr con la utilización de sweep, disminuye.

En la Figura 3-11 se puede notar que sólo es necesario utilizar un flujo de sweep de 0.2 mol/s, aproximadamente, sin importar la temperatura de alimentación. Utilizar una mayor cantidad de sweep no contribuiría al ahorro de área de membrana. Nótese que el ahorro alcanzado cuando se alimenta a una temperatura de 180°C puede llegar a ser hasta del 20% con respecto a un pervaporador que no utiliza sweep. El uso de sweep conlleva un importante ahorro en el área de membrana pero se debe tener presente que éste actúa como un diluyente del permeato, lo cual podría desfavorecer el proceso ya que el objetivo final de la pervaporación es la recuperación del fenol a elevadas concentraciones (o al menos por encima de la concentración de alimentación, 60000 ppm).

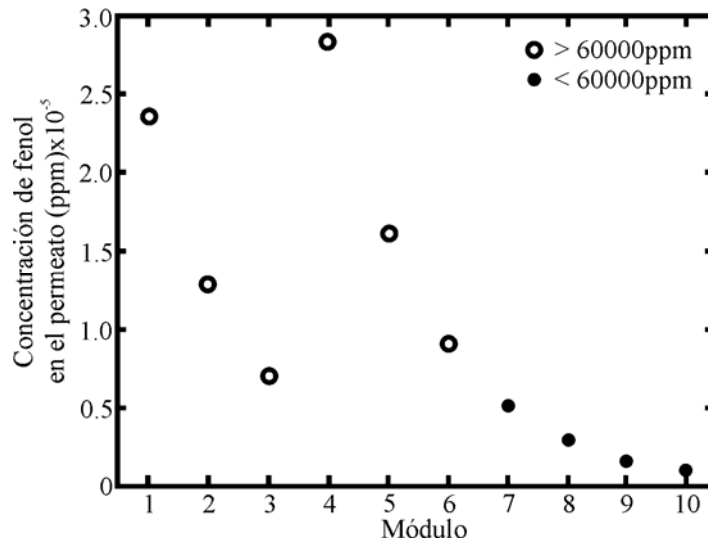


**Figura 3-11:** Disminución del área de membrana utilizada con respecto al flujo de sweep de vapor de agua a varias temperaturas de entrada en el retentado

Según la Figura 3-8 sólo se debe utilizar sweep en los primeros 3 pervaporadores. Debido a que la concentración de fenol en el permeato de los pervaporadores 4, 5 y 6 es baja, en estas unidades no es conveniente utilizar sweep ya que desfavorecería el proceso de reconcentración del fenol en el permeato de estas unidades.

Como se concluyó en el análisis de la Figura 3-11, el flujo de sweep óptimo que se debe utilizar es de 0.2 mol/s. Por lo tanto, en los pervaporadores 1, 2 y 3 el flujo de esta corriente será de exactamente este valor. Entonces, se espera una reducción en el área total de la membrana debida básicamente a estos pervaporadores.

Según los resultados de las simulaciones, algunos de ellos no mostrados aquí, el área total alcanzada utilizando sweep en los pervaporadores mencionados es de  $2\text{m}^2$ . El ahorro total de membrana es de  $0.2\text{m}^2$ , aproximadamente, comparado con el esquema propuesto en la Figura 3-9 donde no se utiliza sweep. Según la Figura 3-12, se pueden mezclar las corrientes de permeato de los pervaporadores de 1 a 6.



**Figura 3-12:** Concentración de fenol a la salida del permeato en cada módulo de pervaporación

Esta corriente mezclada se condensará de nuevo e ingresará a una unidad de decantación (Figura 3-13).

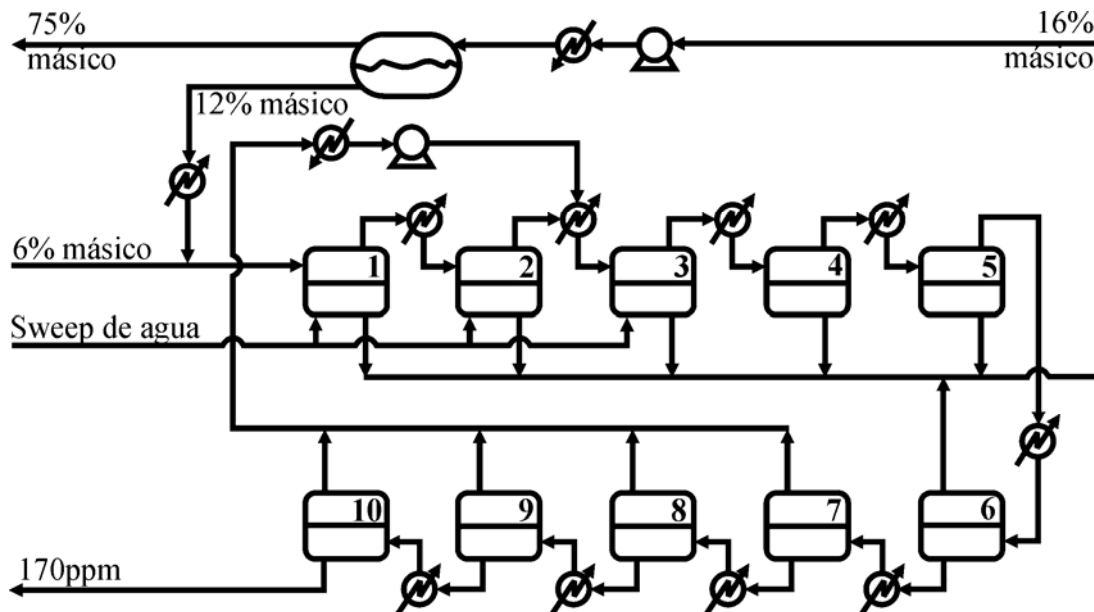


Figura 3-13: Esquema de pervaporación con sweep para la membrana PEBA

Nótese, entonces, que la cantidad de agua ingresada al sistema como sweep se retorna a la alimentación (por la recirculación de los permeatos de los pervaporadores del 1 a 6), incrementado esto el área de membrana necesaria para una separación específica. En otras palabras, el ahorro de membrana logrado por la utilización de sweep se ve descompensado por la recirculación de esta misma cantidad de materia, lo cual hace necesario que los pervaporadores deban tratar mayor cantidad de agua. Por lo tanto, **la utilización de un sweep de agua no es conveniente debido a su recirculación.**

Debido a que la utilización de sweep no mejora globalmente el proceso de pervaporación, la tecnología seleccionada para recuperar el fenol del agua residual en particular es la pervaporación sin sweep, Figura 3-9.

La normatividad colombiana en aguas residuales industriales plantea que la concentración máxima de fenol debe ser de 0.2ppm. Como se puede observar en la Figura 3-9, la concentración a la salida del sistema de pervaporación es de 170ppm, lo que indica que esta corriente debe ingresar a un proceso de degradación, **ya que su posterior separación no es viable económicamente.**

En el capítulo 1 se presentaron varias tecnologías de degradación que se pueden aplicar a este proceso y a concentraciones tan bajas como 170ppm. Ejemplo de ellas son las tecnologías avanzadas de oxidación, particularmente, la fotocatalisis heterogénea.

### 3.3 PROCESO DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis basada en materiales semiconductores ha sido estudiada en los últimos años para el tratamiento de aguas contaminadas con componentes orgánicos. El material semiconductor más utilizado es el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) el cual ofrece buenas características de estabilidad y es económicamente accesible (Legrini et al, 1993). En particular, la referencia Degussa P-25 es la de mayor aplicación en los procesos fotocatalíticos. Este catalizador presente una composición entre 70% y 100% de la fase anatasa y el restante corresponde a la fase rutilo (Chen et al, 2000). Esta combinación de fases favorece la destrucción de los contaminantes aunque las razones por las cuales esto ocurre no se encuentran bien fundamentadas; pero se sabe que entre los muchos tipos de fotocatalizadores, el catalizador Degussa P-25 presenta muy buenas características catalíticas (Chen et al, 2000).

La foto-catálisis sobre el  $TiO_2$  ofrece numerosas ventajas sobre las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas y procesos avanzados de oxidación. Algunas de estas ventajas se nombran a continuación (Salaices et al, 2004):

- Es posible lograr mineralización (degradación) completa de los contaminantes orgánicos con la formación de  $CO_2$  y agua.
- En algunos casos es más económico que las tecnologías basadas en carbón activado.
- No requiere el uso de reactivos extraños a la mezcla.
- La irradiación requerida para activar el catalizador está en el intervalo del ultravioleta cercano, haciendo posible el uso de energía solar como una alternativa viable y económica.
- Los procesos foto-catalíticos se pueden utilizar para la oxidación de componentes orgánicos y la reducción de cationes disueltos.

Para su aplicación, existen básicamente dos tipos de reactores:

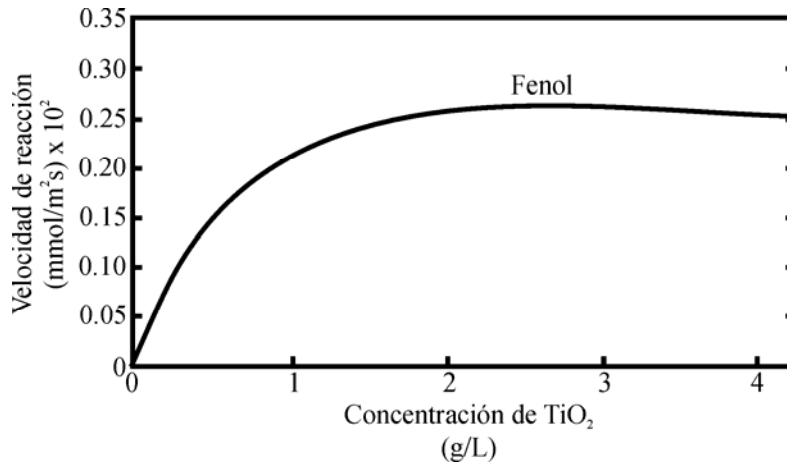
Reactor tipo slurry o de suspensión en el cual el catalizador se encuentra suspendido en la solución. Se forma entonces una mezcla lechosa de color blanco, debido al catalizador. Al final de la degradación se debe hacer pasar la solución por un filtro para recolectar de nuevo el catalizador y así poder reutilizarlo.

Reactor de lecho fijo donde se inmoviliza el catalizador en partículas de un material transparente, generalmente vidrio pirex o cuarzo. Estos reactores se utilizan para evitar la unidad de recuperación del catalizador y así ahorrar los costos involucrados en la separación del sólido.

Un parámetro muy importante en los reactores de suspensión es la concentración de catalizador y es fundamental en el diseño de los reactores para su uso eficiente. Este es un polvo muy fino que puede obstruir el paso de la luz reduciendo enormemente la eficiencia de la destrucción del contaminante. La dosis óptima de catalizador depende directamente de la intensidad de la luz utilizada y del tipo de contaminante (Chen et al, 1999). Para el caso particular de la degradación de fenol, se han reportado concentraciones óptimas de  $TiO_2$  desde 0.5g/L hasta 2g/L (Chen et al, 1999). En la Figura 3-14 se observa la velocidad de

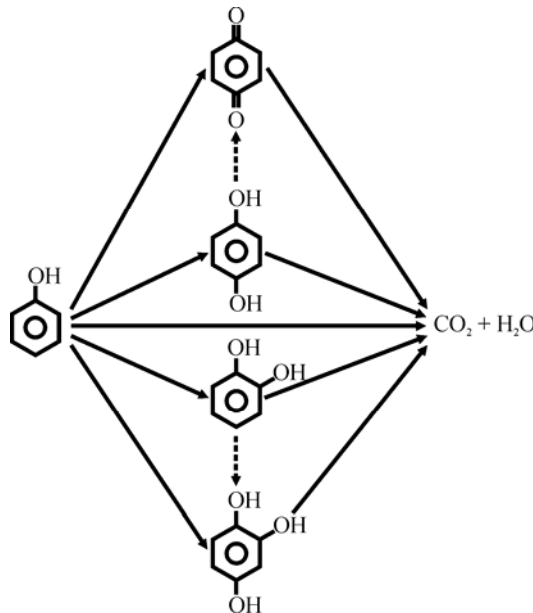


degradación del fenol para una concentración inicial de 19ppm (Chen et al, 1999). Allí se observa claramente que la concentración de catalizador que produce la mayor velocidad de degradación del fenol es de 2g/L.



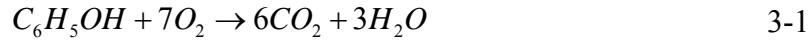
**Figura 3-14:** Concentración óptima de  $TiO_2$  para la degradación del fenol. Intensidad de la luz =  $17.5mW/cm^2$ ; Concentración inicial = 19ppm (Chen et al, 1999)

Para los sistemas que utilizan el  $TiO_2$  inmovilizado, existe también un espesor óptimo de película catalítica. El área interfacial es proporcional al espesor de la película porosa de catalizador. Por lo tanto, las películas con elevadas áreas interfaciales favorecen la oxidación catalítica en reacciones convencionales. Por otro lado, la resistencia interna al transporte tanto de las especies químicas como del par electrón-hueco generado por la iluminación se ve incrementada cuando lo hace el espesor de película. Esto hace que se incremente la probabilidad de recombinación del par electrón-hueco, y como consecuencia *se reduce la eficiencia de la degradación*.



**Figura 3-15:** Mecanismo de reacción en la degradación del fenol (Salaices et al, 2004)

El mecanismo para la degradación de fenol es complejo e involucra la formación de varios intermediatos entre los cuales se encuentran la benzoquinona, dihidroxibencenos y trihidroxibenceno. En la Figura 3-15 se muestra el mecanismo propuesto por Salaices et al (2004) para la degradación de fenol. Allí se puede observar la complejidad del mecanismo y da una idea de la cantidad de parámetros que este involucra. Se ha observado experimentalmente que los componentes intermedios se forman en una cantidad despreciable y que no afectan de manera importante los resultados finales en una modelación y simulación (Salaices et al, 2004). Por lo tanto, para fines de este trabajo *se supondrá que no existen componentes intermedios y que la reacción de degradación es de la forma:*



Además de la cantidad de catalizador, existen algunas otras variables que afectan directamente la cinética de degradación. Los principales factores que influyen en la velocidad de degradación son: la concentración inicial de contaminante, intensidad de luz UV, concentración de oxígeno disuelto y temperatura. Chen et al (1999), despreciando la formación de los componentes intermedios, proponen una expresión cinética de la forma:

$$r_f = -\frac{1}{A_w} \frac{dn_f}{dt} = kI_\alpha^\beta \frac{K_{O_2} p_{O_2}}{(1 + K_{O_2} p_{O_2})} \frac{K_f C_f}{(1 + K_f C_{f0})} \quad 3-2$$

Donde:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad 3-3$$

La velocidad de degradación del fenol (ecuación 3-2) se define como la reducción de moles de este componente ( $n_f$ ) por unidad de área de ventana de reactor irradiada con luz UV ( $A_w$ ).

Los parámetros cinéticos para la degradación de fenol se muestran en la Tabla 3-1.

**Tabla 3-1:** Constantes de la velocidad de reacción para la degradación de fenol tomados de Chen et al (1999)

Parámetro	Valor numérico	Unidades
$k_0$	$1.19 \times 10^{-4}$	$mol/m^2 s$
$E_a$	11800	$J/mol$
$K_{O_2}$	12.71	$atm^{-1}$
$K_f$	4.26	$m^3/mol$
$\beta$	0.82	[ ]

Esta expresión cinética se obtuvo para una cantidad de catalizador constante e igual a 2g/L. El proceso global de degradación foto-catalítico no es muy sensible a la temperatura.

La dependencia de la velocidad de degradación con la temperatura se ve reflejada por la baja energía de activación ( $E_a$ ) comparada con las reacciones térmicas ordinarias. Pero se debe recalcar que **la temperatura influye positivamente en la degradación de los contaminantes**. Más adelante, en este mismo capítulo, se mostrará la verdadera influencia de la temperatura en el desempeño del foto-reactor.

Experimentalmente se ha observado que los procesos foto-catalíticos exhiben un comportamiento de saturación con respecto al contaminante y al oxígeno. En los denominadores de la ecuación 3-2 se refleja este comportamiento. La velocidad de degradación observada decrece constantemente con el incremento de la concentración inicial de contaminante. Otros autores han reportado este comportamiento (Blesa, 2001) Básicamente esto se le puede atribuir a tres factores, los cuales se nombran a continuación:

1. De acuerdo a los principios de la fotocatalisis, el paso controlante del proceso ocurre en la superficie del sólido semiconductor ( $TiO_2$ ), así que la adsorción de los componentes orgánicos en la superficie catalítica afecta en gran medida la reacción y usualmente las altas capacidades de adsorción favorecen la degradación. Para la mayoría de los componentes orgánicos la capacidad de adsorción sobre el  $TiO_2$  puede ser descrita por una ecuación del tipo Langmuir (Bekkouche et al, 2004). Esto significa que a elevadas concentraciones iniciales todos los sitios catalíticos de la superficie del semiconductor estarán ocupados. Un incremento adicional en la concentración del contaminante no afectará la concentración superficial en el catalizador y esto se verá reflejado en una velocidad de degradación constante.
2. La generación y migración del par electrón-hueco foto-generado y la reacción entre el hueco generado y los componentes orgánicos son dos procesos que ocurren en serie (Chen et al, 1999). Por lo tanto, cada paso se puede convertir en un paso determinante para el proceso global. A bajas concentraciones el último paso domina el proceso y, por lo tanto, la velocidad de degradación se incrementa linealmente con la concentración. Por el contrario, a altas concentraciones, el primer paso se puede convertir en el que gobierne el proceso y la velocidad de degradación se incrementará lentamente con la concentración de contaminante, e incluso se puede obtener una velocidad de degradación constante a altas concentraciones para una intensidad de luz determinada (Chen et al, 1999).
3. Debido a las elevadas concentraciones de contaminante y a la gran cantidad de moléculas presentes en el agua residual, estas pueden interferir con el proceso de difusión de la luz UV hacia la superficie del catalizador. La absorción de la luz por parte del mismo contaminante provoca una disminución de la eficiencia de degradación. La descomposición fotoquímica de los materiales orgánicos (sin la utilización de  $TiO_2$ ) es un proceso más lento que la foto-catalítica (Esplugas et al, 2002).

La presencia de un aceptor de electrones es necesaria para remover los electrones foto-generados y así obtener una oxidación foto-catalítica de los componentes orgánicos continua. Sin la presencia de un aceptor de electrones, los fotones (electrones) en el catalizador tienen mayor probabilidad de recombinarse con los huecos generados, los cuales son los iniciadores del proceso de degradación. El aceptor de electrones comúnmente usado es el oxígeno debido a su disponibilidad, a su solubilidad en el agua y a

la no toxicidad hacia el ambiente. En el trabajo de Chen et al (1999) se reportan casos en que la ausencia de un aceptor de electrones provoca una lenta, o incluso nula, degradación de los contaminantes. En las siguientes simulaciones *se utilizará como agente oxidante el oxígeno* por las razones anteriormente mencionadas.

La reacción entre el radical hidroxilo (electrón) y la especie orgánica adsorbida es el paso principal en el proceso de fotocatalisis, y la velocidad de degradación es proporcional al área superficial cubierta. Tal como se reporta en la investigación de Chen et al (1999), la máxima superficie cubierta por el fenol es extremadamente baja (del orden del 1% del área total) lo que indica que la mayoría de los sitios potenciales para la degradación son inaccesibles a las especies orgánicas. Bajo condiciones experimentales, los porcentajes de cubrimiento son aún más bajos y para el fenol son del orden de 0.14% del área total activa. *Esta es una de las principales razones por las cuales las eficiencias de los procesos de fotocatalisis son tan bajas.*

Debido a los bajos diámetros de partícula del  $TiO_2$ , los efectos externos e internos de la resistencia a la transferencia de materia son despreciables en un reactor de suspensión (Chen et al, 1999). Lo contrario ocurre en un reactor con el catalizador inmovilizado. En este tipo de configuración, los efectos externos a la transferencia de materia deben ser tenidos en cuenta en la modelación (Chen et al, 1999). Los reactores de suspensión se simularán *con el objetivo principal de determinar las principales variables que afectan el proceso y, lógicamente, los alcances de la degradación de fenol.*

Se debe tener presente que la inmovilización del  $TiO_2$  en las partículas que servirán como soporte puede acarrear una pérdida de actividad debido a las interacciones entre el soporte y el catalizador (Chen et al, 1999). En el proceso de preparación e inmovilización del catalizador, la temperatura de calcinación parece ser una variable que debe ser tomada en cuenta para el desarrollo experimental de la fotocatalisis heterogénea con el catalizador inmovilizado.

El balance diferencial de materia como una función del tiempo de residencia es:

$$\frac{dC_s}{d\tau} = -r_f \kappa \quad 3-4$$

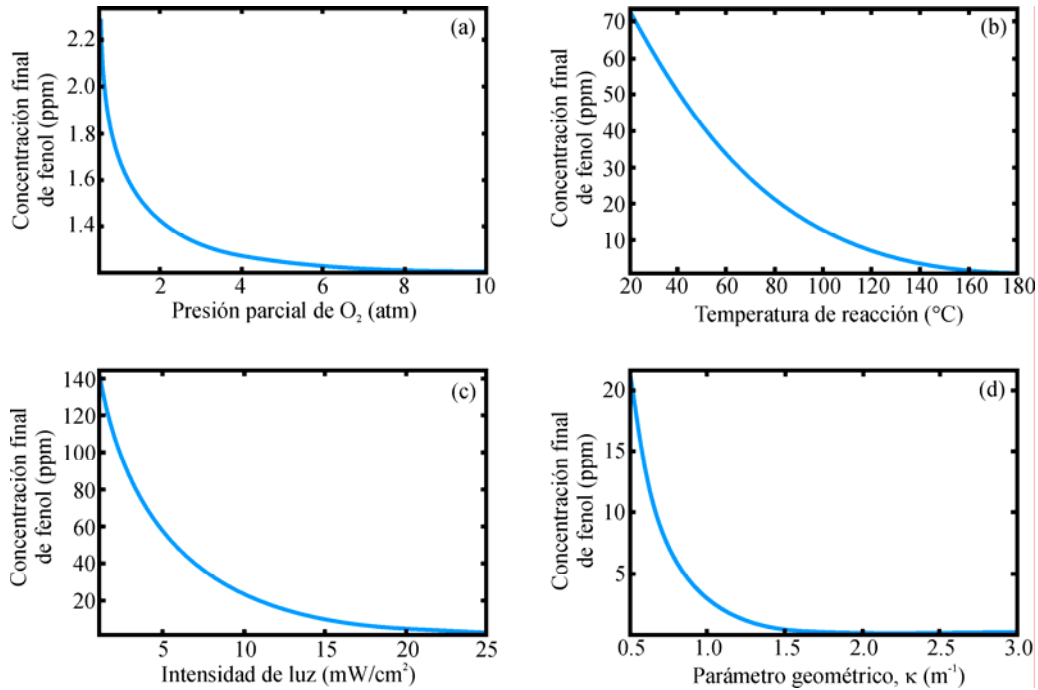
Donde  $\kappa$  es un parámetro propio del foto-reactor y se encuentra definido por la ecuación 3-5.

$$\kappa = \frac{A_{\text{iluminada}}}{V_{\text{Reactor}}} \quad 3-5$$

Para reactores cilíndricos, tal como reactores tubulares, donde el área iluminada equivale al área superficial del tubo, este parámetro está dado por:

$$K_{R.C.} = \frac{4}{D_{\text{Reactor}}} \quad 3-6$$

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos para un reactor que tiene como característica principal un tiempo de residencia de 60 horas (este tiempo de residencia se obtuvo con ayuda de varias simulaciones las cuales mostraban que este tiempo es adecuado para el estudio de las variables que afectan el reactor). Se debe hacer notar que el siguiente análisis sólo se refiere a los parámetros que afectan el proceso de la foto-catálisis.



**Figura 3-16:** Principales variables en el proceso de degradación foto-catalítica del fenol. Las condiciones básicas de simulación fueron: Concentración inicial de fenol = 200ppm, Temperatura = 150°C, Intensidad de la luz UV = 24mW/cm<sup>2</sup>, Presión parcial de oxígeno = 0.5atm, Parámetro geométrico = 1m<sup>-1</sup>

En la Figura 3-16a se puede observar que entre mayor sea la presión parcial de oxígeno en la corriente gaseosa mayor será el grado de degradación. Esto se debe básicamente a la dependencia directa de la velocidad de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno. Se debe notar de la ecuación de la velocidad de reacción (ecuación 3-2) que esta dependencia no es lineal y que existirá un valor de presión parcial crítico que hará que esta variable no tenga un efecto significativo. Se puede concluir entonces que, para el caso particular de simulación, no es necesario utilizar presiones parciales de oxígeno mayores que 4atm (lo que equivale a comprimir aire hasta una presión de 19atm, aproximadamente) ya que la conversión de fenol después de este valor no se ve muy incrementada. *Se debe tener presente que la compresión del oxígeno o aire para alcanzar presiones parciales elevadas involucra costos que podrían ser muy elevados.*

En la Figura 3-16b se puede observar que a pesar que los procesos foto-catalíticos son poco sensibles a la temperatura, esta si tiene un efecto sobre la degradación del fenol. Es

claro entonces que las mayores degradaciones del contaminante se alcanzarán a mayores temperaturas.

En la Figura 3-16c se puede observar la dependencia de la degradación del contaminante con la intensidad de la luz utilizada. Entre mayor sea la intensidad de la luz UV mayor será el grado de descontaminación alcanzado. Esto se debe básicamente a la dependencia de la velocidad de degradación con esta variable. En la ecuación 3-2 se puede observar que la velocidad de mineralización es proporcional a la intensidad de la luz. Entre más energética sea el haz de luz que alcanza el  $TiO_2$ , menor será la probabilidad de que el par electrón-hueco se recombine y se forme de nuevo una fase estable (Chen et al, 1999).

En la Figura 3-16d se puede observar que la geometría del reactor puede llegar a ser muy importante. En esta figura se puede notar que entre mayor sea el parámetro geométrico mejores resultados se obtendrán en la degradación. Si es el caso de un reactor tubular, queda claro de la ecuación 3-6 que para obtener valores elevados del parámetro  $\kappa$  son necesarios diámetros pequeños. Esto es evidente ya que si el diámetro del reactor es pequeño, la luz UV podrá llegar con mayor facilidad al centro radial del reactor, es decir, los diámetros pequeños favorecen la distribución de los haces de luz UV en el sentido radial del reactor.

En resumen, las mejores condiciones de reacción son:

1. Elevadas presiones parciales de oxígeno (Figura 3-16a).
2. Elevada temperatura de reacción (Figura 3-16b).
3. Elevada intensidad de luz (Figura 3-16c).
4. Valores elevados del parámetro geométrico, o pequeños diámetros (Figura 3-16d).

A continuación se realizará una degradación del fenol remanente en la corriente de retentato del *tren de pervaporación* con ayuda de un foto-reactor con  $TiO_2$  suspendido. En la Tabla 3-2 se muestran las condiciones de salida de esta corriente.

**Tabla 3-2:** Condiciones de salida del retentato en el tren de pervaporación

<b>Concentración</b>	170ppm
<b>Temperatura</b>	173°C
<b>Presión</b>	12bar ó 11.8atm

La temperatura de salida del tren de pervaporación es lo suficientemente elevada como para considerarla apropiada para el foto-reactor. La presión parcial de oxígeno se tomará igual a 2.52bar ó 2.48atm, la cual corresponde a la presión parcial que tendría el oxígeno si este estuviese en aire a 12bar. Esta última presión corresponde a la presión que tiene la corriente de retentato a la salida del tren de pervaporadores (Tabla 3-2).

Los diámetros de los foto-reactores varían de 3cm a 10cm (Blesa, 2001). Para las siguientes simulaciones se utilizará un diámetro de 5cm ( $\kappa = 80 \text{ m}^{-1}$ ). La intensidad de luz utilizada fue de  $24 \text{ mW/cm}^2$ . Los resultados se muestran en la Figura 3-17.

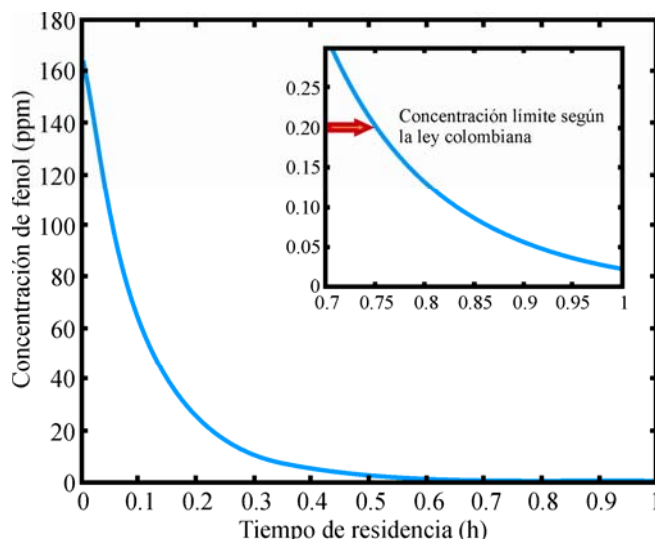


Figura 3-17: Perfil de concentraciones en el foto-reactor modelado y simulado

En la Figura 3-17 se muestra el perfil de concentraciones para un reactor tubular con las características mencionadas y para un tiempo de residencia total de 1 hora, lo que equivale a un reactor tubular de 5cm de diámetro con una longitud total de 63m, aproximadamente. Industrialmente, los foto-reactores son de longitudes muy grandes debido a las bajas velocidades de degradación que presentan los componentes orgánicos (Blesa, 2001). El reactor de 63m puede ser dividido en 10 reactores de 6.3 metros cada uno y así se podría aprovechar mejor el espacio en planta. Sin embargo, *este reactor es muy largo como para considerarlo como la mejor alternativa para la degradación de la corriente que ingresa al reactor*. Es importante notar que la concentración final obtenida se encuentra por debajo de lo que dictamina la ley colombiana con respecto al vertimiento de corrientes contaminadas con fenol. Según las simulaciones, es suficiente un reactor con un tiempo de residencia de 0.8h, lo que equivale a una longitud de 50m, aproximadamente.

### 3.4 CONCLUSIONES

La selección de las principales variables de la pervaporación, la temperatura de alimentación y la presión en el permeato, es un procedimiento sencillo que involucra cálculos termodinámicos básicos. En el presente estudio se determinó que una presión en el permeato de 80mbar es adecuada para condensar esta mezcla con un fluido de servicio económico tal como lo es el agua. Además, se puede operar el retentato a una presión de 12bar, lo cual permite tener una temperatura máxima de 180°C en esta misma fase sin que ésta sufra evaporación.

Las altas temperaturas en el retentato favorecen la fuerza impulsora para el transporte de materia. Una temperatura de 180°C podría llegar a ser muy elevada para la membrana. Las membranas utilizadas en la remoción de componentes orgánicos de aguas residuales son basadas en polímeros los cuales podrían sufrir modificaciones estructurales y verse afectadas sus propiedades selectivas y de permeación. En la actualidad se están desarrollando membranas poliméricas y no-poliméricas capaces de resistir elevadas

temperaturas y condiciones “no convencionales” en pervaporación tal como lo son elevadas diferencias de presión entre el retentato y el permeato. Para la realización de este trabajo se ha supuesto que las membranas actuales presentan dichas características. Según los resultados mostrados en este trabajo ***sería muy conveniente desarrollar membranas con elevadas resistencias mecánicas y térmicas ya que esto permitiría llevar la pervaporación a un nivel que sería muy atractivo para la industria.***

Los resultados de la pervaporación muestran que la opción más eficiente desde el punto de vista operativo es la isotérmica. La forma, presentada en este trabajo para mantener la temperatura constante, es la utilización de infinitos pervaporadores con infinitos intercambiadores de calor. Es evidente que económicamente es inviable esta operación, por lo tanto, se debe adoptar un esquema de *tren de pervaporadores*. Con 10 unidades de pervaporación se pueden alcanzar concentraciones en el retentato de 170ppm. La utilización de los tres últimos pervaporadores es ineficiente ya que el incremento de la temperatura en el retentato no se ve reflejado en un incremento en la fuerza impulsora. El gradiente de fugacidades en estos pervaporadores se ve disminuido únicamente por las bajas concentraciones de fenol. Por lo tanto, en los pervaporadores finales, no es posible incrementar la fuerza impulsora simplemente incrementando la temperatura.

Debido a las características propias de la membrana, la utilización de sweep no conlleva un ahorro significativo del área total de membrana utilizada en el tren de pervaporación. En lugar de ello, y debido a la recirculación de la fase acuosa, el área de membrana total se ve incrementada. Por lo tanto, la utilización de sweep, en el caso particular donde existe recirculación hacia el retentato, no es favorable desde el punto de vista operativo y económico.

En el presente trabajo se supuso que la reacción sólo ocurre mediante el mecanismo más directo a la formación de  $CO_2$  y agua. La velocidad de reacción mostrada en este trabajo y reportada por Chen et al (1999) es completa ya que depende de varios parámetros tales como la intensidad de la luz UV, la temperatura y la presión parcial de oxígeno, el cual es el agente oxidante y aceptor de electrones.

Operando el foto-reactor tubular a elevadas temperaturas, elevadas presiones parciales de oxígeno, elevadas intensidades de luz UV y un diámetro pequeño (5cm), o parámetro geométrico elevado, se pueden alcanzar concentraciones de contaminante del orden de 0.02ppm que se encuentran incluso por debajo de la concentración límite que impone la ley colombiana (0.2ppm). El tiempo de residencia necesario para alcanzar dicha concentración es de 0.8h, lo que equivale a un reactor tubular de 5cm de diámetro con una longitud total de 50m, aproximadamente.

### 3.5 REFERENCIAS

- Baker, R. W. Membrane technology and applications. 2ª edición. John Wiley & Sons (2004).  
Bekkouche, S.; Bouhelassa, M.; Salah, N. H.; Meghlaoui, F. Z. Study of adsorption of phenol on titanium oxide ( $TiO_2$ ). *Desalination* **166** (2004) 355-362.  
Blesa, M. A. Eliminación de contaminantes por foto-catálisis heterogénea. 2001.  
Chen, D.; Ray, A. K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated  $TiO_2$ . *Applied*



- Cat. B: Environ.* **23** (1999) 143-157.
- Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S.; Pacual, E.; Rodríguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.* **36** (2002) 1034-1042.
- Fontalvo, Javier. Design and performance of two-phase flow pervaporation and hybrid distillation processes. Ph D. Thesis. Universidad de Eindhoven (2006).
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **93** (1993) 671-698.
- Lipnizki, F.; Field, R. W. Integration of vacuum and sweep gas pervaporation to recover organic compounds from wastewater. *Sep. Purif. Technol.* **22-23** (2001) 347-360.
- Kujawski, W.; Warszawski, A.; Ratajczak, W.; Porebski, T.; Capała, W.; Ostrowska, I. Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater. *Sep. Purif. Technol.* **40** (2004) 123-132.
- Salaices, M.; Serrano, B.; de Lasa, H. I. Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors. *Chem. Eng. Sci.* **59** (2004) 3-15.
- Strathmann, H. Membrane separation processes: current relevance and future opportunities. *AIChE J.* **47** (2001) 1077-1087.



## **AGRADECIMIENTOS**

El fruto del apoyo incondicional de mi familia se ve reflejado en esta tesis. En realidad el fruto de ese apoyo soy yo. Todos los esfuerzos contribuyeron a mi formación académica pero principalmente a mi formación personal lograda en estos dos años de continuo estudio. Este título es compartido porque no sólo se debe a mi dedicación para lograrlo sino también a la de ustedes. Agradezco desde lo más profundo de mi ser a mi madre querida, Maria Nilsa Hernández, a mi papá Saúl Gutiérrez y a mi hermana, Lorena Gutiérrez. Para ustedes, mil gracias.

Quiero agradecer también a Andrea Isabel Gutiérrez quien fue mi bastón por tanto tiempo. Siempre estabas presente cuando sentía perder el equilibrio. Te debo no sólo el camino que recorrí, sino también la forma en que lo hice. Siempre me agradó escucharte, y aquellas largas conversaciones telefónicas me ayudaban a relajar la mente y hacían que el corazón entrase en escena. Es muy placentero pensar con el corazón.

Y cómo olvidar a mi amigo Guapacha. Usted sabe que soy un hombre de pocas palabras. Escribiendo esto me doy cuenta que también soy hombre de pocas letras. Es muy grato, para mí, contar con una persona como usted. Fue muy agradable todo el proceso que pasamos juntos. Con usted crecí como persona, principalmente por su elevado grado de madurez. Pero también lo hice intelectualmente porque siempre lo consideré como mi única competencia en la universidad, una competencia sana y muy productiva. Gracias a esto se formó una gran amistad de la que me siento muy orgulloso y espero nunca acabe.

Tampoco puede faltar mi otro gran amigo, Wilmar. Una persona tan especial que no encuentro otra palabra para describirlo mejor. Fueron, y seguirán siendo, muy divertidas todas las discusiones tan variadas que teníamos. La maestría no hubiese sido la misma sin Wilmar, mi compañero y gran amigo.

A Miguel, la persona que me enseñó qué es ser un profesor; que más que ser mi profesor se convirtió en un gran amigo. Agradezco que me haya dado esa posibilidad. Sin Miguel la maestría no hubiese tenido ningún significado para mí, y gracias a que lo conocí en el momento apropiado, decidimos recorrer este camino juntos.

Y Javier, la mente más rápida de occidente. Fue quien me enseñó a tener visión, proyección y pensamiento creativo; capacidades que estoy en proceso de adquisición y que aprendí a valorar enormemente. Es una de las personas que más admiro. Gracias a Miguel lo conocí, y juntos, Miguel, Javier y Wilmar, somos un muy buen grupo de trabajo debido a la amistad que nos une.

Al grupo GIANT, gracias.

