

S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M

---

---

## INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“DISEÑO DE UN SISTEMA DE CONCENTRACIÓN DE FENOL  
CONTENIDO EN EFLUENTES INDUSTRIALES UTILIZANDO PROCESOS  
DE MEMBRANA”**

### TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:**

**M. en C. PEDRO SAMUEL ZARAGOZA LÓPEZ**

**No CONTROL: 0801D0732**

**DIRECTORA:**

**DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA**

**CODIRECTOR:**

**DR. JULIO CÉSAR GONZÁLEZ JUÁREZ**

## RESUMEN

La presente investigación aborda la problemática de contaminación de efluentes fenólicos industriales, cuyo origen se debe a la manufactura de resinas fenólicas.

Bajo esta perspectiva se llevó a cabo la evaluación del tratamiento del efluente mediante procesos de membrana a nivel laboratorio y nivel piloto, con el propósito de contar con elementos fiables para establecer una propuesta de diseño de un sistema de tratamiento a escala industrial, y cubrir los requerimientos del caudal de una industria de ese ramo. Aunado a dicho estudio, fue validado el funcionamiento de la membrana para el proceso de tratamiento propuesto mediante el comportamiento del flujo de permeado a través del modelo de polarización de concentración "Film Theory" y balance de masa, mediante un software libre modelador de procesos llamado DWSIM simulator.

Para llevar a cabo el estudio planteado se realizaron diferentes actividades enmarcadas en tres etapas. En la primera etapa del proyecto se procedió al muestreo y caracterización del efluente fenólico, contando con aproximadamente 20 lotes de agua fenólica. Posteriormente se llevó a cabo la evaluación de su tratamiento mediante un proceso de membranas a escala laboratorio, se utilizaron 3 membranas de ultrafiltración; una cerámica tubular no comercial denominada C-0150 de óxido de zirconio y titanio y dos membranas comerciales poliméricas denominadas ACP-0013 de fibra hueca de poliacrilonitrilo (PAN). En cada caso se consideró la colocación de las membranas en forma seriada, utilizando las dos membranas poliméricas de 13 kDa (denominado PP) y la segunda, utilizando la membrana cerámica de 15 kDa seguido de la membrana polimérica de fibra hueca de 13 kDa (denominado CP), utilizando configuraciones de un solo paso, y de diafiltración para concentrar el fenol.

Como resultado de esta etapa, se destacan los valores promedio de la concentración de fenol de 14388.6 mg/L y una demanda química de oxígeno (DQO) de 79991.6 mg/L. En el proceso de membranas estudiado bajo las diferentes configuraciones indicadas, se mostró que el arreglo de un solo paso, y utilizando la membrana polimérica de 13 kDa, fue el más adecuado para concentrar el fenol; ya que se alcanzó una recuperación de fenol del 90% y un flujo de permeado de 4.8 L/m<sup>2</sup>h. Por consecuencia dicha configuración y membrana fueron consideradas para su estudio a nivel piloto.

En la segunda etapa, se procedió a realizar el escalado de la membrana de 13 kDa por similitud geométrica a escala piloto, y posteriormente, bajo este diseño se llevó a cabo el tratamiento del efluente; considerando además de un lote promedio de concentración de fenol de 21272.5 mg/L, y concentración de DQO de 78500 mg/L.

Como resultado del escalamiento a nivel piloto, se obtuvo un área de 0.68 m<sup>2</sup>, por lo que se procedió a la elección de un módulo de membrana que se aproximara a dicha área, seleccionando una membrana comercial denominada ACP-2053 de fibra hueca de material polimérico, a fin de conservar las características de la membrana escala laboratorio y continuar con la experimentación correspondiente.

En cuanto al resultado del tratamiento del efluente en escala piloto, se obtuvo una concentración óptima de fenol del 80-85% con un flujo de permeado de 34.41 L/m<sup>2</sup>h, considerando un proceso eficiente para el propósito de la investigación.

En una tercera etapa, se realizó un escalado por similitud geométrica, de la membrana a nivel piloto, a fin de llevarlo a una medida industrial, considerando 2200 L/h de caudal requerido por la industria generadora de los efluentes fenólicos y se validó su funcionamiento mediante la estimación del flujo de permeado esperado, utilizando el modelo de polarización de concentración denominado "Film Theory" y el simulador DWSIM.

El escalamiento arrojó que el área de membrana necesaria para tratar el caudal industrial fue de 39.94 m<sup>2</sup>, seleccionando un módulo que cumple con las especificaciones encontradas es un sistema marca Pall modelo UNA-620-A. De acuerdo al escalamiento el flujo de permeado esperado fue de 166.23 L/m<sup>2</sup>h, mismo que se conserva de las escalas previas, laboratorio y piloto. Con respecto a la validación del proceso, los datos de experimentales de flujo de permeado obtenidos en las escalas laboratorio y piloto se ajustaron al modelo de "Film Theory", validando y confirmando los resultados obtenidos de escalamiento a nivel industrial. El simulador también arrojó un comportamiento cercano a los resultados experimentales laboratorio y piloto y el de escala industrial, con lo cual fue validada la propuesta de diseño del sistema de membranas, cubriendo los requerimientos del proceso de concentración de fenol a nivel industrial.

## ABSTRACT

The present investigation addresses the problem of industrial phenolic effluent contamination, whose origin is due to the manufacture of phenolic resins.

Under this perspective, the evaluation of the effluent treatment was carried out through membrane processes at the laboratory and pilot level, with the purpose of having reliable elements to establish a proposal for the design of a treatment system on an industrial scale, and to cover the requirements of the flow of an industry of this branch. In addition to this study, the functioning of the membrane was validated for the proposed treatment process by means of the permeate flow behavior through the "Film Theory" concentration polarization model and mass balance, using a free process modeling software called DWSIM simulator.

To carry out the proposed study, different activities were carried out, framed in three stages. In the first stage of the project, we proceeded to the sampling and characterization of the phenolic effluent, counting with approximately 20 batches of phenolic water. Subsequently, the evaluation of their treatment was carried out by means of a laboratory-scale membrane process, 3 ultrafiltration membranes were used; a non-commercial tubular ceramic called C-0150 of zirconium oxide and titanium and two polymeric commercial membranes called ACP-0013 hollow polyacrylonitrile fiber (PAN). In each case, the membrane placement was considered in serial form, using the two polymeric membranes of 13 kDa (denominated PP) and the second one, using the 15 kDa ceramic membrane followed by the hollow fiber polymeric membrane of 13 kDa (denominated CP), using one-step configurations, and diafiltration to concentrate the phenol.

As a result of this stage, the average values of the phenol concentration of 14388.6 mg/ L and a chemical oxygen demand (COD) of 79991.6 mg/L are highlighted. In the membrane process studied under the different configurations indicated, it was shown that the one-step arrangement, and using the 13 kDa polymer membrane, was the most suitable to concentrate the phenol; since a phenol recovery of 90% and a permeate flow of 4.8 L/m<sup>2</sup>h was achieved. Consequently, this configuration and membrane were considered for pilot study.

In the second stage, we proceeded to scale the 13 kDa membrane by geometric similarity to the pilot scale, and subsequently, under this design, the treatment of the effluent was carried out; considering in addition to an average batch of phenol concentration of 21272.5 mg/L, and COD concentration of 78500 mg/L.

As a result of the pilot level scaling, an area of 0.68 m<sup>2</sup> was obtained, so we proceeded to the choice of a membrane module that would approach that area, selecting a commercial membrane called ACP-2053 hollow fiber polymer material, in order to preserve the characteristics of the laboratory scale membrane and continue with the corresponding experimentation.

Regarding to the result of the pilot scale effluent treatment, an optimum concentration of phenol of 80-85% was obtained with a permeate flow of 34.41 L/m<sup>2</sup>h, considering an efficient process for the purpose of the investigation.

In a third stage, a geometric similarity scaling of the membrane was carried out at pilot level, in order to take it to an industrial measurement, considering 2200 L/h of flow required by the industry generating the phenolic effluents and its operation was validated by estimating the expected permeate flow, using the concentration polarization model called "Film Theory" and the DWSIM simulator.

The scaling showed that the membrane area needed to treat the industrial flow was 39.94 m<sup>2</sup>, selecting a module that meets the specifications found is a Pall system model UNA-620-A. According to the scaling, the expected permeate flow was 166.23 L/m<sup>2</sup>h, which is conserved from the previous scales, laboratory and pilot. With respect to the validation of the process, experimental permeate flow data obtained in the laboratory and pilot scales were adjusted to the "Film Theory" model, validating and confirming the results obtained from scaling at an industrial level. The simulator also showed a behavior close to the laboratory and pilot experimental results and the industrial scale, which validated the design proposal of the membrane system, covering the requirements of the industrial concentration phenol process

# ÍNDICE

RESUMEN .....	II
ABSTRACT .....	IV
INTRODUCCION .....	1
1. FUNDAMENTOS .....	3
1.1 Características del fenol.....	4
1.2 Aplicaciones del fenol en manufactura de productos industriales.....	5
1.2.1 Aplicación del fenol para la producción de resinas fenólicas .....	6
1.3 Toxicidad del fenol .....	9
1.4 Normatividad vigente referente a fenol .....	10
1.5 Procesos de tratamiento de efluentes industriales fenólicos.....	13
1.5.1 Procesos de membrana.....	14
1.5.2 Procesos de membrana basados en la presión como fuerza motriz.....	17
1.5.3 Clasificación de las membranas de presión de acuerdo al tipo de módulo	20
1.5.4 Características de las membranas.....	25
1.5.5 Configuración de operación de los procesos de membrana .....	28
1.5.6 Aplicación de los procesos de membrana para el tratamiento del fenol ....	33
1.6 Escalamiento de procesos de membrana .....	36
1.6.1 Escalamiento de membranas por similitud mecánica .....	37
1.7 Diseño y validación de procesos de membrana mediante modelos matemáticos .....	40
1.7.2 Software simuladores del proceso de membranas .....	45
2 METODO.....	47
2.1 Caracterización del efluente fenólico .....	48
2.2 Concentración de fenol a partir del efluente fenólico, con membranas a escala laboratorio .....	55

2.2.1 Determinación de las características de operación de las membranas a escala laboratorio .....	59
2.2.2 Determinación de las características de funcionalidad de las membranas a escala laboratorio, para la concentración de fenol.....	61
2.2.3 Determinación de la calidad del concentrado de fenol y corriente de permeado de las membranas a escala laboratorio .....	65
2.3 Concentración del fenol a partir del efluente fenólico utilizando membranas a escala piloto .....	66
2.3.1 Determinación de las características de operación de la membrana a escala piloto .....	68
2.3.2 Determinación de las características de funcionalidad de la membrana a escala piloto en la concentración del fenol .....	69
2.3.3 Determinación de la calidad del concentrado de fenol y la corriente de permeado de la membrana a escala piloto .....	70
2.4 Escalamiento del proceso de membranas a escala industrial para la concentración del fenol a partir del efluente fenólico .....	70
2.5 Propuesta de diseño del proceso de concentración de fenol utilizando procesos de membrana a nivel industrial .....	71
2.6 Validación del proceso de membrana para la concentración de fenol mediante el comportamiento del flujo de permeado .....	72
2.7 Validación del proceso de concentración de fenol, mediante la valoración del funcionamiento de la membrana.....	74
<b>3 RESULTADOS .....</b>	<b>75</b>
3.1 Caracterización del efluente fenólico .....	75
3.2 Concentración de fenol a partir del efluente fenólico, utilizando membranas a escala laboratorio.....	76
3.2.1 Características de operación de las membranas .....	76
3.2.2 Características de funcionalidad de las membranas escala laboratorio para la concentración de fenol .....	78

3.2.3 Calidad del concentrado de fenol y corriente de permeado de las membranas a escala laboratorio .....	80
3.3 Concentración de fenol a partir del efluente fenólico, utilizando membranas escala piloto .....	83
3.3.1 Características de operación de la membrana escala piloto.....	83
3.3.2 Características de funcionalidad de la membrana a escala piloto en la concentración del fenol.....	84
3.3.3 Calidad del efluente tratado mediante los procesos de membrana a escala piloto .....	86
3.4 Escalamiento del proceso de membranas a escala industrial para la concentración del fenol a partir del efluente fenólico .....	88
3.4.2 Propuesta de diseño del proceso de concentración de fenol utilizando procesos de membrana a nivel industrial.....	89
3.6 Validación del proceso de membrana para la concentración de fenol, mediante el comportamiento del flujo de permeado .....	94
3.7 Validación del proceso de concentración de fenol, mediante la valoración del funcionamiento de la membrana.....	96
CONCLUSIONES.....	102
FUENTES CONSULTADAS.....	104

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura química del fenol.....	4
Figura 1.2 Formaldehído en solución acuosa.....	7
Figura 1.3 Formación de iones carbono bencílicos.....	7
Figura 1.4 Formación de dihidroxifenilmetanos.....	8
Figura 1.5 Reticulación de resina fenólica.....	8
Figura 1.6 Novolaca en escamas.....	9
Figura 1.7 Procesos de filtración a) paralelo b) tangencial.....	15

Figura 1.8 Relación entre el MWCO, el tamaño de poro aproximado de la membrana y el tipo de proceso impulsado por presión.....	19
Figura 1.9 Esquema de las configuraciones básicas de los módulos de membrana, (a) placa bastidor, (b) tubular, (c) modulo capilar, (d) fibra hueca, (e) espiral enrollada (Cassano et al., 2011).....	21
Figura 1.10 Diagrama esquemático de las formas de operación (a) reciclo total, (b) concentración por lotes con reciclo total.....	29
Figura 1.11 Diagrama esquemático de la forma de operación, concentración por lotes con reciclo parcial.....	30
Figura 1.12 Diagrama esquemático de la forma de operación, proceso de una sola etapa.....	30
Figura 1.13 Diagrama esquemático de la diafiltración.....	31
Figura 1.14 Diagrama esquemático de la configuración de múltiples etapas.....	31
Figura 1.15 Diagrama del fenómeno de concentración de polarización en UF. (Noordman et al., 2002).....	42
Figura 2.1 Etapas de la investigación.....	47
Figura 2.2 Muestras preparadas para digestión.....	52
Figura 2.3 Coloración de los tubos ocupados para la determinación de DQO....	53
Figura 2.4 Módulos de membrana polimérica y cerámica escala laboratorio.....	56
Figura 2.5 Equipo de tratamiento de ultrafiltración con la membrana polimérica	57
Figura 2.6 Diagrama del modo de operación del proceso de ultrafiltración con la membrana polimérica.....	57
Figura 2.7 Equipo de tratamiento de ultrafiltración con la membrana cerámica....	58
Figura 2.8 Esquema de la integración de una membrana cerámica al proceso de ultrafiltración.....	59
Figura 2.9 Esquema del arreglo PP.....	61
Figura 2.10 Esquema del arreglo CP.....	62
Figura 2.11 Diagramas de operación de cada arreglo para la configuración 1, (a) arreglo CP, (b) arreglo PP.....	63
Figura 2.12 Diagramas de operación de cada arreglo para la configuración 2, (a)arreglo PP, (b) arreglo CP.....	64

Figura 2.13 Diagramas de operación de cada arreglo para la configuración 3, (a)arreglo PP, (b) arreglo CP.....	65
Figura 2.14 Modulo de membrana, escala laboratorio (izquierda) y piloto (derecha).....	67
Figura 2.15 Equipo de tratamiento de ultrafiltración escala piloto.....	68
Figura 3.1.Imagen representativa de muestras del efluente industrial, a) coloraciones rosa-morado, b) tonos ámbar.....	75
Figura 3.2 Permeados y concentrados obtenidos de las diversas experimentaciones escala laboratorio .....	81
Figura 3.3 Diagrama de operación de la membrana escala piloto.....	85
Figura 3.4 Efluentes fenólicos posteriores al tratamiento, concentrado y permeado.....	86
Figura 3.5 Diagrama de proceso para el tratamiento de un efluente fenólico, basado en procesos de membrana.....	93
Figura 3.6 Comportamiento de $J_p$ obtenido mediante el proceso de “Film Theory” y el experimental utilizando las membranas en diferentes escalas.....	95
Figura 3.7 Diagrama del proceso de filtración con membranas para el simulador DWSIM.....	97
Figura 3.8 Comparación de flujos máxicos del sistema de membrana escala industrial, obtenido mediante simulación y el obtenido mediante escalado, para las corrientes de alimentación, permeado y concentrado.....	99
Figura 3.9 Comparación de flujos volumétricos del sistema de membrana escala industrial, obtenido mediante simulación y el obtenido mediante escalado, para las corrientes de alimentación, permeado y concentrado.....	99

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades físicas del fenol.....	5
Tabla 1.2 Límites máxicos de concentración de fenol en diversos países.....	12
Tabla 1.3. Diversos procesos de separación por membranas.....	16

Tabla 1.4 Tipos de membrana comercialmente disponibles para aplicaciones de UF.....	22
Tabla 1.5 Investigaciones referentes a la remoción de fenol con distintos tipos de membranas.....	35
Tabla 1.6 Aumento y reducción de la escala del área de una membrana al tener como referente 80 L de alimentación.....	39
Tabla 1.7 Contribuciones para volumen de líquido saturado en el punto de ebullición norma.....	44
Tabla 2.1. Parámetros de caracterización del efluente y los métodos para su caracterización.....	48
Tabla 2.2. Preparación de las soluciones estándar de fenol para la determinación de fenoles totales, método colorimétrico.....	49
Tabla 2.3 Preparación de las soluciones para la determinación de fenoles totales.....	50
Tabla 2.4. Soluciones para determinación de DQO.....	51
Tabla 2.5. Soluciones para determinación de formaldehído.....	54
Tabla 2.6 Características de las membranas de UF utilizadas en la concentración de fenol a escala laboratorio.....	55
Tabla 2.7 Características de la membrana de UF escala piloto.....	66
Tabla 2.8 Aspectos a cumplir para el escalamiento por similitud mecánica...	70
Tabla 2.9 Datos utilizados para la determinación de $J_p$ mediante le modelo “Film Theory”.....	73
Tabla 3.1 Caracterización de lotes del efluente industrial.....	75
Tabla 3.2 Flujo de permeado ( $J_p$ ), coeficiente de permeabilidad ( $L_p$ ) y resistencia hidráulica ( $R_m$ ) en las membranas poliméricas y cerámica a un rango establecido de PTM.....	77
Tabla 3.3 Resultados de la caracterización de las membranas mediante las tres configuraciones para ambos arreglos.....	78
Tabla 3.4 Caracterización de calidad las corrientes de permeado y concentrado de fenol proveniente de las membranas escala laboratorio en las configuraciones estudiadas.....	81
Tabla 3.5 Comportamiento del $J_p$ , $L_p$ y $R_m$ en la membrana escala piloto...	83

Tabla 3.6 Resultados de funcionalidad del equipo de membrana escala piloto	85
Tabla 3.7 Resultado de la caracterización de las corrientes de permeado y concentrado resultantes de la experimentación a nivel piloto.....	87
Tabla 3.8 Características de la membrana de UF escala industrial.....	88
Tabla 3.9 Comparación de las membranas de UF en las distintas escalas estudiadas.....	89
Tabla 3.10 Balance de masa y concentración de fenol en las corrientes de entrada y rechazo (concentrado).....	90
Tabla 3.11 Equipos de proceso y auxiliares.....	90
Tabla 3.12. Condiciones sugeridas para la limpieza de las membranas en el proceso de concentración de fenol.....	92
Tabla 3.13 Datos de flujo de permeado ( $J_p$ teórico) obtenidos mediante el modelo “Film Theory” y datos de flujo de permeado experimentales ( $J_p$ experimental) provenientes de los sistemas de membrana estudiados.....	94
Tabla 3.14 Flujos molares y máscos de entrada para las tres membranas escala laboratorio, piloto e industrial.....	97
Tabla 3.15 Comparativo de los flujos volumétricos experimentales y los obtenidos por DWSIM de las corrientes de concentrado de fenol y permeado de las membranas.....	98
Tabla 3.16 Comparativo de los flujos máscos experimentales y los obtenidos por DWSIM de las corrientes de concentrado de fenol y permeado de las membranas.....	98

## INTRODUCCION

Actualmente, el problema medioambiental de contaminación de aguas está tomando un curso desmedido en la disposición de efluentes industriales. Diariamente se generan contaminantes altamente nocivos para el medio ambiente y sus alrededores.

Entre las especies orgánicas que se encuentran en los efluentes, es común la presencia de compuestos refractarios los cuales persisten ante la degradación natural afectando la vida acuática. Tal es el caso del fenol y sus derivados. Una de las industrias, fuentes generadoras de compuestos fenólicos, son las que fabrican resinas fenólicas. Es común encontrar, en las descargas de sus aguas residuales, restos de disolventes, agentes químicos que pueden conferir a las aguas el carácter de residuo peligroso.

Los tratamientos convencionales han sido poco eficientes para la remoción de contaminantes derivados del fenol, puesto que requieren condiciones extremas de operación y generación de sustancias intermediarias que, lejos de solucionar el problema, contribuyen a la contaminación de aguas. Por lo que se han realizado diferentes investigaciones para encontrar métodos eficientes en el tratamiento de aguas residuales de este ramo industrial.

Procesos utilizados para este fin son los de membranas, los cuales han sido estudiados como procesos terciarios de depuración para ofrecer la recuperación de agua y/o la recuperación de los componentes separados de la misma, si su valor es considerable.

El presente trabajo aborda el problema de contaminación de agua por fenol, debido a la elaboración de resinas, como continuación de un proyecto realizado a nivel laboratorio y del que se propone la realización del mismo a escala piloto y el diseño de un sistema a escala industrial.

El objetivo del presente trabajo fue diseñar sistemas de procesos de membrana a nivel industrial, para la recuperación de fenol mediante su concentración, a partir del tratamiento de un efluente fenólico proveniente de una industria de resinas fenólicas.

El estudio comprende la evaluación del tratamiento del efluente industrial mediante un proceso de membranas a escala laboratorio y piloto, seguido del escalamiento geométrico y diseño del proceso a nivel industrial y, por último, la validación de dicho diseño con un modelo matemático y un software modelador de procesos.

La hipótesis, establece que es posible la recuperación de fenol de un efluente industrial, a través de su tratamiento mediante un proceso de concentración-separación utilizando membranas de ultrafiltración.

El presente trabajo se divide en tres secciones; fundamentos, donde se presentan conceptos y conocimientos acerca del tema, así como el estado del arte sobre otros procesos que han sido utilizados para remoción de fenol. La siguiente sección comprende la metodología que se emplea para el desarrollo del proyecto y la tercera sección presenta los resultados obtenidos mediante la metodología implementada.

## 1. FUNDAMENTOS

La contaminación de aguas industriales por compuestos orgánicos tóxicos es un problema no solo de corte ambiental, si no de salud humana. Debido al número de industrias que los utilizan o producen durante el proceso, desafortunadamente es común encontrar dichos contaminantes en la mayoría de los efluentes, dañando de manera extrema los ecosistemas (ATSDR, 2016) (ATSDR, 2008).

Un caso especial de contaminación por compuestos orgánicos tóxicos se presenta en los efluentes industriales que contienen fenol, particularmente de origen sintético. Las principales fuentes de contaminación que lo generan se derivan de la manufactura de varios productos como el ácido acetilsalicílico (aspirina); fabricación del nylon; elaboración de desinfectantes y antisépticos para combatir problemas de acné. Pero, sin duda, uno de los problemas más grandes se encuentra en los efluentes provenientes de la producción de resinas fenólicas, hidrocarburos y la propia obtención del fenol, ya que se distinguen de los otros, por las altas concentraciones en que se encuentra dicho contaminante.

En el caso de la elaboración de resinas, por cada lote de fabricación se generan efluentes de aproximadamente 10 m<sup>3</sup>, con concentraciones que oscilan alrededor de 50,000 mg/L de fenol (Zaragoza, 2015), lo cual ocasiona un problema serio para la industria, ya que las plantas de tratamiento convencional no son suficientes para remover o degradar este tipo de contaminante en altas concentraciones.

A la fecha existen diversas investigaciones referentes a tratamientos de fenol, en las que la mayoría alcanzan remociones altas del mismo; sin embargo, tratan efluentes con concentraciones bajas de fenol. En otros casos se hacen tratamientos de efluentes con fenol como único componente, la situación dista mucho de la realidad, por lo que se consideran alternativas no viables para el tratamiento de efluentes industriales, como es el caso de los provenientes de la elaboración de resinas fenólicas.

Bajo estos inconvenientes, ha sido necesaria la búsqueda de un proceso que reduzca este problema, en el que al menos se pueda disminuir gran parte de

este contaminante, antes de su ingreso a plantas de tratamiento convencional, o bien, su depuración completa.

Una propuesta a nivel laboratorio, que ha surgido de dicha búsqueda y a través de la investigación de las características que presenta un efluente fenólico en altas concentraciones, consiste en la aplicación de un proceso de membranas, donde se ha probado que mediante ultrafiltración (UF) es posible obtener remociones considerables de este contaminante (Zaragoza, 2015).

La presencia de fenol en altas concentraciones también ha llevado a considerar la recuperación de este compuesto, por lo que es necesario evaluar si los procesos de membrana, particularmente UF, son útiles para cumplir con ese propósito dual, bajo las condiciones mencionadas; así como la factibilidad de implementación para el tratamiento de efluentes industriales, lo que posibilita la obtención de dos corrientes, una con el concentrado de fenol que puede ser útil para la fabricación de las resinas y otra con agua depurada, para su posterior tratamiento en la planta convencional y, por tanto, también su posible reúso.

## 1.1 Características del fenol

El fenol posee en su estructura un anillo bencénico, y tiene un grupo hidroxilo en lugar de uno de los átomos de hidrógeno propio del benceno ( $C_6H_6$ ), tal y como lo muestra la figura 1.1. Debido a su origen, se le clasifica como sustancia peligrosa; por su similitud con el benceno, la agencia de protección ambiental (1998) (EPA, por sus siglas en inglés), lo ha catalogado como veneno o sustancia altamente tóxica.

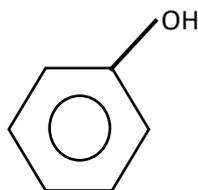


Figura 1.1 Estructura química del fenol

El fenol es sensible a agentes oxidantes, la escisión del átomo de hidrógeno perteneciente al grupo hidroxilo es sucedida por la estabilización por resonancia del radical feniloxilo resultante. El radical así formado puede continuar oxidándose con facilidad; el manejo de las condiciones de oxidación y del tipo de agente oxidante empleado pueden conllevar a la formación de productos tales como dihidroxibenceno, trioxibenceno y/o quinonas. Algunas otras propiedades físicas del fenol se presentan en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Propiedades físicas del fenol

Propiedad	Valor
Peso molecular (g/mol)	94.1
Estado físico	Sólido
Punto de ebullición (°C) (760 mm Hg)	181.75
Punto de fusión (°C)	43 40.9 (material ultrapuro)
Presión de vapor (mm Hg)	0.357 a 20 °C 2.48 a 50 °C 41.3 a 100 °C
Gravedad específica en agua	1.0545 a 45 °C
Densidad de vapor en aire	3.24
Solubilidad en agua (g/mL)	0.067 a 16 °C
Límites de inflamabilidad (%vol)	1.7-8.6
Temperatura de auto ignición (°C)	715
Punto de inflamación (°C)	79 copa cerrada
Ph	4.8-6.0 al 5% en agua

## 1.2 Aplicaciones del fenol en manufactura de productos industriales

La mayor parte del fenol que es utilizado como materia prima para la obtención de productos industriales procede de origen sintético; por lo tanto, los efluentes residuales que provienen de dichas manufacturas son reconocidos por el contenido de fenol sintético y, por ende, de mayor dificultad de degradación y de carácter tóxico (ATSDR, 2016) (ATSDR, 2008).

El fenol tiene una importante aplicación en el campo de la elaboración de medicina y fármacos. Fue ampliamente utilizado durante el siglo XIX para tratamiento de heridas y como un antiséptico y anestésico local; actualmente se utiliza también como antiprurítico, agente cauterizante, anestésico tópico y como repelente químico para la piel.

Sin embargo, la principal aplicación del fenol es en la fabricación de resinas fenólicas y en la obtención de caprolactama ( $C_6H_{11}NO$ ), la cual se emplea en la fabricación de nylon. Además de su uso en la obtención de bisfenol A (2,2-bis-1-hidroxifenilpropano), empleado en la producción de resinas epóxicas y otro tipo de resinas (CMR, 2005).

### **1.2.1 Aplicación del fenol para la producción de resinas fenólicas**

La fabricación de resinas fenólicas es una de las más reconocidas aplicaciones del fenol. Este tipo de resinas son llamadas materiales de fenol formaldehído, fenoplastosión o resinas formofenólicas, ya que son polímeros sintéticos obtenidos por la reacción de fenol o fenol sustituido con aldehídos, mayoritariamente formaldehído.

Para la fabricación de resinas fenólicas, las condiciones de operación, principalmente el pH y la temperatura, tienen un gran efecto sobre el carácter de las resinas obtenidas de las reacciones entre el fenol y el formaldehído. Estas tienen tres etapas diferentes:

- La adición inicial del formaldehído al fenol para dar metilolfenoles.
- Crecimiento de la cadena del polímero formado, mediante condensaciones y adiciones alternativas a temperaturas por debajo de 100 °C.
- Reticulación y endurecimiento de las resinas a temperaturas por encima de 100 °C.

Diferencias entre estas etapas principalmente, la naturaleza del catalizador, dan como resultado la obtención de dos tipos de resinas fenólicas; las novolacas y los resoles.

Las novolacas se obtienen mediante la reacción de fenol y formaldehído bajo condiciones ácidas con exceso molar en fenol. La relación molar fenol-formaldehído es (0.75-0.85) y el catalizador empleado es el ácido oxálico.

La formación de la novolaca se produce mediante los siguientes pasos:

El formaldehído en solución acuosa (figura 1.2) y medio ácido se encuentra en forma de metilenglicol.

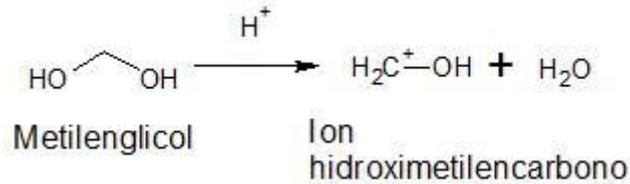


Figura 1.2 Formaldehído en solución acuosa

El formaldehído se encuentra en disolución acuosa con metanol como estabilizador. La adición se produce en las posiciones orto y para del fenol (figura 1.3), que está en equilibrio con los correspondientes alcoholes bencílicos que bajo condiciones ácidas se presentan como iones carbono bencílicos.

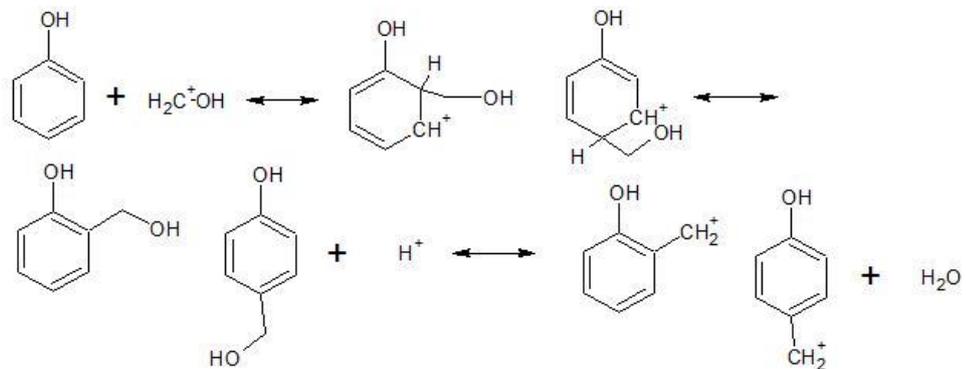


Figura 1.3 Formación de iones carbono bencílicos.

Estos productos reaccionan con el fenol dando dihidroxifenilmetanos (figura 1.4).

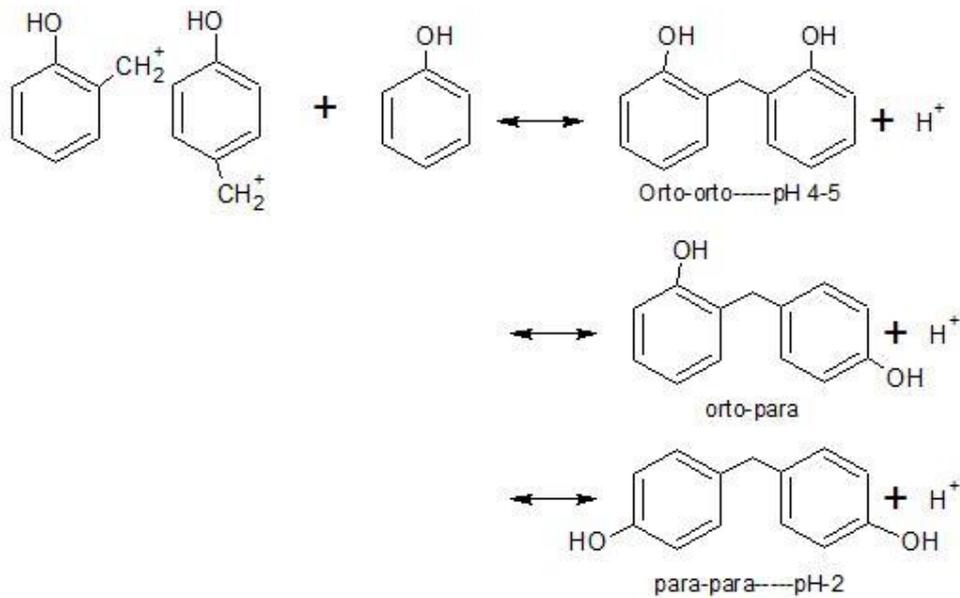


Figura 1.4 Formación de dihidroxifenilmetanos.

Continuando la reacción, se llega a la formación de novolacas con un peso menor de 5000 uma.

Para realizar la reacción de entrecruzamiento es necesario añadir endurecedores. Generalmente se añade hexametilentetramina (HMTA) en una proporción que va desde un 5 hasta un 15 %.

Con esto se forman estructuras reticuladas (figura 1.5), con puentes metileno, amina secundaria y amina terciaria, que dan lugar a materiales termoestables.

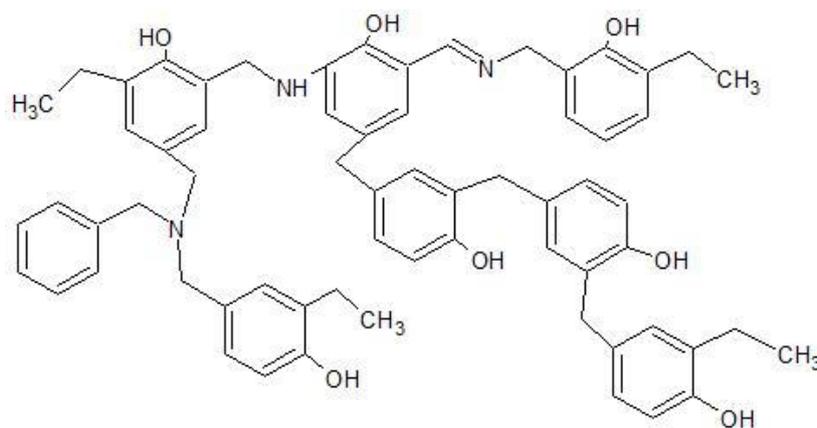


Figura 1.5 Reticulación de resina fenólica.

Generalmente, los procesos de obtención de resinas son de tipo batch, el fenol (en tanques atemperados a 60 °C) se lleva al reactor donde se calienta hasta 95

°C. Después de la adición de catalizador, la solución de formaldehído se introduce con agitación en el reactor. Cuando todo el formaldehído se ha añadido, la temperatura se mantiene hasta que el formaldehído es consumido. Entonces, el agua se saca a presión atmosférica, se calienta hasta 160 °C, y a vacío se concentra el fenol que no ha reaccionado (también suelen extraerse porciones de resina, metanol y catalizador). La eliminación de volátiles puede realizarse mediante la introducción de vapor. Cuando se alcanza el punto de fusión, se saca la resina del reactor dejándola caer sobre una cinta enfriadora. En la figura 1.6 se muestra una imagen de la resina novolaca obtenida en escamas. (Gardziella et al., 2000)



Figura 1.6 Novolaca en escamas.

Estos procesos de obtención de las resinas fenólicas dan cuenta del contenido de los compuestos que pueden estar presentes en los efluentes provenientes de dichos procesos, que además de contener fenol que ya de por sí es tóxico, el formaldehído y el HMTA incrementan esta característica (Bódalo et al., 2006).

### **1.3 Toxicidad del fenol**

De acuerdo a la sección 313, título III de la planificación de emergencias decretada por la EPA (2008), al tener en su estructura un anillo bencénico, el fenol es identificado como una sustancia altamente tóxica. Su efecto ha sido ampliamente estudiado en microorganismos (bacterias, hongos, protozoarios, y

algas) y en numerosos vertebrados e invertebrados acuáticos. Para los organismos superiores del agua dulce y marinos se ha encontrado que los valores mínimos de  $C_L$  (concentración letal) o  $E_C$  (exposición crítica) para crustáceos y peces están entre 3 y 7 mg/L de fenol (ATSDR, 2016) (ATSDR, 2003). Estudios reportados por la EPA indican que el fenol se absorbe con facilidad por la piel y las mucosas. Su toxicidad también está directamente relacionada con una gran variedad de órganos y tejidos, (pulmones, hígado, riñones, sistema genito-urinario). Sus efectos provocan un cuadro general caracterizado por fallo hepático y renal, así como edema pulmonar y cerebral.

En una revisión de la toxicología de fenol, Buxton et al. (2006) así como de la US.EPA, por sus siglas en inglés, (agencia de protección al medioambiente de los estados unidos) (2003), señalan que la dosis mínima a la cual ocurre la muerte de un humano es de 140 mg/kg.

De igual manera se ha encontrado que la letalidad asociada con la exposición cutánea al fenol está fuertemente influenciada por el área de superficie expuesta, así como la concentración de la solución aplicada. La mortalidad puede variar dependiendo de la concentración; una dosis de 100 % de fenol puede ser menos tóxica que la misma dosis de fenol dado como una solución diluida.

#### **1.4 Normatividad vigente referente a fenol**

Debido al daño toxicológico que puede ocasionar el fenol a la flora, a la fauna y a la humanidad, se han decretado varias normas, reglamentos y leyes sobre el uso que se le da, así como el manejo y disposición de los residuos en donde pudiera estar presente. La norma oficial mexicana NOM-052-semarnat-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos, clasifica al fenol y sus derivadas como tóxicos crónicos (Tt), bajo el código de peligrosidad de los residuos (CPR). En la misma NOM, el fenol es clasificado como residuo peligroso, resultado de

desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (Tóxicos crónicos, Tt).

La normatividad mexicana que regía los límites máximos permisibles de fenol o compuestos fenólicos en descargas de agua residual en décadas pasadas ha sido abrogada a causa de la publicación de la norma NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, en la cual no se encuentran establecidos los límites máximos permisibles de fenoles, englobando a este tipo de contaminantes por los límites máximos permisibles de demanda bioquímica de oxígeno.

Entre las normas abrogadas se encuentran las referidas a algunas industrias que generan grandes cantidades de fenol. Por ejemplo, la norma NOM-CCA-O13-ECOL/1993 establecía como límite máximo permisible de fenoles, una concentración de 0.5 mg/L dada en un promedio diario y una concentración de 0.75 mg/L medido en el instante, esto proveniente de las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria del hierro y del acero. De igual manera, las normas NOM-CCA-O14-ECOL/1993 y NOM-CCA-O19-ECOL/1993, establecían como límite máximo permisible, una concentración de 0.1 mg/L tomado como promedio diario y una concentración de 0.2 mg/L registrado en el instante, proveniente de la industria textil y la industria de impregnación de productos de aserradero correspondientemente.

En el ámbito internacional, existen ciertas normas que marcan los límites máximos permisibles de concentración de fenol de acuerdo a la naturaleza del efluente, en la tabla 1.2 se presentan dichos valores de acuerdo al país y la naturaleza del efluente, como es posible observar en dicha tabla, la normatividad establecida por de la directiva del consejo europeo, marca un límite máximo de 0.5 µg/L de fenol. Asimismo, otros organismos internacionales, como la organización mundial de la salud (OMS) han hecho normas de regulación, referente a este parámetro, marcando como límite máximo de concentración 1 µg/L de fenol. De la misma forma, en Estados Unidos también se encuentra establecido como límite máximo permisible la concentración <1 µg/L de fenol en

aguas superficiales (Alnaizy R y Akgerman A, 2000). Japón presenta el valor regulado más flexible para este parámetro (5 mg/l). Los países más estrictos son Brasil (0,1 mg/l) y Estados Unidos (0,05 mg/l para la industria farmacéutica) con valores límites cercanos al límite de detección. En Bogotá la concentración máxima permisible (0,2 mg/l) es inferior a las concentraciones reguladas en Francia (0,3 mg/l) y Chile (0,5 mg/l).

Tabla 1.2 Límites máximos de concentración de fenol en diversos países.

PAIS		Alcantarillado	Conducto pluvial	Cuerpo de agua
Concentración mg/L				
Argentina		0.5-0.5	0.5-0.05	0.5-0.05
Brasil		0.5	NA	0.5
Chile		NA	0.5	0.5
Colombia		0.2	NA	0.2
USA	California	30	NA	NA
	Iowa	1.5	NA	NA
	Industria farmacéutica	NA	NA	0.05
EPA agua residual domestica		$3 \times 10^{-5}$	NA	NA
Japón		50-100	NA	5
Japón, vertido a PTAR* promedio diario		<50	<100	NA
Australia sector industrial		10	NA	NA
Alemania fundición de hierro y acero		2.5 g/t	NA	NA
España		0.3	NA	NA
Francia		0.5	NA	0.3
Nueva Zelanda		50	NA	NA
Canadá, vertido a alcantarillado		1	NA	NA
Canadá, industria farmacéutica		Carga limite diaria kg/d		Carga promedio mensual kg/d
		69		26
Canadá, industria de papel		0.617		0.617
Canadá industria metalúrgica 4AAP**		5.8		2.05

\*PTAR: Planta de tratamiento de agua residual

\*\*4AAP: Método de la 4 Amino Antipirina

\*\*\* NA: No aplica

## 1.5 Procesos de tratamiento de efluentes industriales fenólicos

La aplicación de fenol sintético para la obtención de diversos productos industriales, lleva consigo la generación de efluentes fenólicos con distintas concentraciones de esta sustancia y diferentes características.

En el caso en que son tratados, una planta convencional no es suficiente cuando el efluente contiene concentraciones altas de fenol, debido a que es una sustancia difícil de degradar y eliminar por métodos biológicos. Debido a esto, es necesario llevar a cabo diluciones del contaminante utilizando grandes cantidades de agua que difícilmente es recuperada. Por tanto, la búsqueda de tratamientos adecuados para su remoción y/o reducción de los niveles de concentración de este contaminante, continúa siendo un tema de investigación importante.

A la fecha existen en la literatura varias investigaciones sobre el tratamiento de fenol. Dentro de los tratamientos químicos se encuentran la oxidación húmeda, electroquímica, avanzada y degradación fotoquímica. Estos tratamientos se basan en la oxidación del fenol, al utilizar sustancias altamente oxidantes, catalizadores, ozono y radiación ultravioleta, entre otras fuentes de luz. La operación de los tratamientos antes mencionados, requieren de condiciones severas de operación en cuanto a presión, temperaturas y uso de sustancias químicas (Bódalo et al., 2006), ya que se ha encontrado que los procesos de oxidación que requieren de condiciones de operación más ligeras, no son adecuados para tratar efluentes con altas cargas de estos contaminantes y solo llegan a remover hasta 150 mg/L (Sotto, 2009). Mientras que en condiciones de operación rigurosas como serían 250 atm y temperaturas desde 380 a 430 °C para un tratamiento de oxidación húmeda, demostraron mayor eficiencia por encima de un 40% (Zhang et al., 2012).

Con respecto a los tratamientos biológicos, se ha encontrado que este tratamiento es limitado por la concentración de fenol. Cuando se tratan elevadas concentraciones se inhibe el crecimiento de los microorganismos. Sin embargo, a bajas concentraciones es posible llevar a cabo su degradación. Los

microorganismos que se han estudiado para estos experimentos son: el *Phanerochaete-chrysosporium*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus pumilus*, *Asomopergillus terreus* y *Candida tropicalis* (Gallego et al., 2003).

Dentro de los procesos físicos para el tratamiento de compuestos fenólicos se encuentran la adsorción, la extracción y los procesos de membranas. La adsorción se ha investigado al utilizar diferentes materiales como el carbón activado o resinas de intercambio iónico; sin embargo, las concentraciones de remoción de fenol son más limitativas y se suman a la composición del efluente, ya que estos estudios son dirigidos a soluciones de fenol preparadas en laboratorio y el fenol es el componente único. Entre estos resultados, se ha encontrado que el carbón activado presenta mejores propiedades de adsorción, pero resulta ser un proceso costoso y no favorece al medio ambiente por la cantidad de residuos que se generan. Otro tipo de adsorbentes que han resultado ser eficientes para la remoción de fenol son la arcilla modificada, el aserrín, la bentonita, las semillas del árbol de caucho y las zeolitas (Okolo et al., 2000).

### **1.5.1 Procesos de membrana**

Los procesos de membrana están basados en barreras semipermeables que separan dos fases. Debido a esto impiden que ambas fases entren en contacto y restringen el movimiento a través de ellas de forma selectiva, dando origen a dos corrientes de salida. Una corriente de concentrado, donde son agrupados componentes del efluente que son rechazados por la membrana y otra corriente que pasa través de la membrana llamada permeado, que, en el caso de ser un efluente residual, este corresponde a un efluente acuoso altamente depuradas para su posible reuso. En el caso del concentrado, éste puede ser un producto igual de valioso que el permeado cuando se desea recuperar los componentes contenidos en el efluente. Por tanto, estos procesos se aplican tanto en la concentración, como en la depuración, además del fraccionamiento de componentes tales como iones, moléculas y macro solutos (Lipinzki, 2010).

La característica de concentrar a temperatura ambiente y recuperar ambas corrientes posiciona a los procesos de membrana en lugar ventajoso con respecto a otros procesos de tratamiento de fenol y desempeña un rol integral para reducir DBO, DQO y cargas hidráulicas, dando como resultado una fuente de agua limpia que puede ser reutilizada dentro de la planta (Sondhi et al., 2000; Muro et al., 2009; Escobar et al., 2012), convirtiendo el uso de las membranas a nivel industrial, en una solución óptima que brinda una mejor relación costo/eficiencia.

De acuerdo a la configuración de la membrana para obtener las corrientes de rechazo y permeado, éstas pueden ser de flujo paralelo a la alimentación, o tangencial. En la figura 1.7 se presentan ambas configuraciones, donde se puede observar que en las membranas están presentes tres corrientes; flujo de alimentación ( $F_a$ ), flujo de permeado ( $F_p$ ) y flujo de concentrado o rechazo ( $F_o$ ). En el caso del flujo paralelo, ( $F_a$ ) es perpendicular al medio filtrante, el ( $F_o$ ) se encuentra en la superficie de la membrana y ( $F_p$ ) es lo que logra pasar a través de la misma. Referente al flujo tangencial (figura 1.12b), se aprecia que ( $F_a$ ) a la membrana es paralelo a esta y perpendicular al flujo de filtrado, el ( $F_o$ ) es donde se encuentran las partículas que no pueden atravesar la membrana y ( $F_p$ ) es tangencial a la membrana. Cabe mencionar que las membranas de flujo tangencial fueron diseñadas para prolongar el tiempo de operación, ya que el flujo tangencial evita la acumulación temprana de solutos en la superficie de la membrana, como en el caso de flujo paralelo (Jarusutthirak et al., 2001).

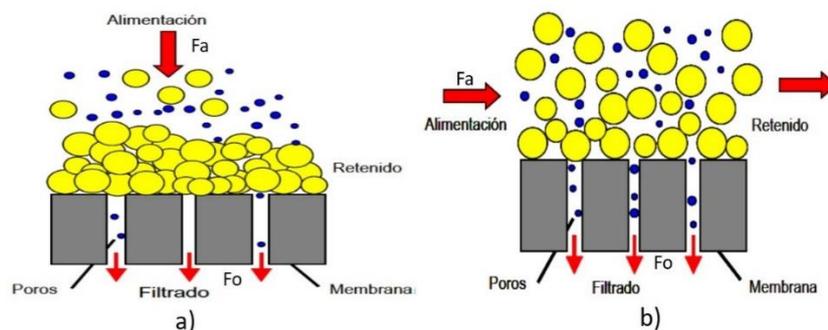


Figura 1.7 Procesos de filtración a) paralelo b) tangencial.

Por otro lado, los materiales habitualmente empleados en la fabricación de membranas son el poliacrilonitrilo, polímeros de policloruro de vinilo

/poliacrilonitrilo, polisulfonas, poli (floururo de vinilideno), poliamidas aromáticas, acetato de celulosa y materiales cerámicos (óxidos de titanio, aluminio y silicio). Sin embargo, a la fecha se investigan otros más o su combinación para alcanzar separaciones con mayor eficiencia; su selección depende de la aplicación que se debe llevar a cabo y el costo de la membrana (Strathmann et al., 2006).

Para llevar a cabo los procesos de membranas se requiere de una fuerza motriz que impulse la separación de las especies; ésta puede ser el gradiente de presión, un diferencial de concentración y un diferencial de potencial eléctrico.

La selección de la fuerza motriz se realiza de acuerdo a las características del efluente y su grado de depuración o concentración, o ambas. En este caso se analizan las propiedades físico-químicas de los compuestos a separar tales como la dimensión molecular, la solubilidad, la difusividad, la carga eléctrica, la tensión de vapor y la afinidad química, entre otras (Gustalli, 2006).

En la tabla 1.3 se presentan algunos datos útiles para identificar los diversos procesos de separación por membrana, la fuerza impulsora y el mecanismo que interviene en la separación, así como el estado físico de la alimentación a la membrana.

Tabla 1.3 Diversos procesos de separación por membranas.

Proceso de membrana	Fuerza impulsora	Estado del alimento	Estado del permeado	Mecanismo de separación
Microfiltración (MF)	Diferencial de presión	Líquido	Líquido	Tamaño de poro/ cribado
Ultrafiltración (UF)	Diferencial de presión	Líquido	Líquido	Tamaño de poro
Nanofiltración (NF)	Diferencial de presión	Líquido	Líquido	Tamaño de poro/ Afinidad
Osmosis inversa (OI)	Diferencial de presión	Líquido	Líquido	Afinidad
Separación de gases (SG)	Diferencial de presión	Gas	Gas	Afinidad
Pervaporación (PV)	Diferencial de presión	Líquido	Gas	Afinidad
Diálisis (D)	Diferencial de concentración	Líquido	Líquido	Tamaño de poro
Osmosis (O)	Diferencial de concentración	Líquido	Líquido	Afinidad
Membranas líquidas (ML)	Diferencial de presión	Líquido	Líquido	Naturaleza química
Electrodialisis (ED)	Diferencial de potencial eléctrico	Líquido	Líquido	Carga eléctrica
Destilación con membranas (DM)	Diferencial de temperatura	Líquido	Líquido	Presión de vapor

Fuente: Gustalli (2006).

### 1.5.2 Procesos de membrana basados en la presión como fuerza motriz

Los procesos de membranas cuya fuerza motriz es la presión son considerados procesos de filtración o cribado. Por tanto, predomina la porosidad de la membrana y el mecanismo de transporte se atribuye al tamaño de poro, que, de acuerdo a éste, es selectiva para separar partículas que van de 5 micrones hasta un peso molecular de 100 unidades de masa atómica (uma). La presión de trabajo de estas membranas se establece por rangos, y depende de la presión que soporte, la que, a su vez, está relacionada con la porosidad y el material de la membrana.

La forma habitual de clasificar estas membranas es mediante el peso molecular de corte (PMC), conocido comúnmente como umbral de corte (MWCO), el cual es definido como el peso molecular de las proteínas (éstas son usadas como referencia), de tipo globular, que la membrana puede rechazar o impedir que pase a través de ella en un 90 %. Experimentalmente, el MWCO se puede determinar mediante la relación que existe entre el tamaño del poro de las membranas y el peso molecular de la partícula que se rechaza. Es decir, si se tiene una membrana que tenga tamaño de poro pequeño permitirá el paso de partículas con un bajo peso molecular y rechazará aquellas de mayor tamaño (Zamora, 2006).

El tamaño de poro es el diámetro o radio del poro de la membrana, se mide en  $\mu\text{m}$  o  $\text{nm}$ . Por lo general, el tamaño del poro puede determinarse con el método de desplazamiento líquido-líquido (LLDP). El análisis (LLDP) se basa en el hecho de que una presión transmembrana determinada (PTM) se aplica a un líquido para desplazar a otro líquido de un capilar y se relaciona con la tensión interfacial ( $\gamma$ ) entre los dos líquidos inmiscibles, con el ángulo de contacto  $\theta$  y con el radio de los poros ( $r_p$ ), de acuerdo a la ecuación de Cantor (Calvo et al, 2004).

$$r_p = \frac{2\gamma}{P_{TM}} \cos \theta \quad (1.1)$$

Cuando el líquido moja completamente el poro de la membrana,  $\cos \theta = 1$  y la ecuación se reduce a:

$$r_p = \frac{2\gamma}{P_{TM}} \quad (1.2)$$

El peso molecular (MWCO) se mide en Daltons (Da) o KiloDaltons (kDa), donde 1 kDa = 1000 Da. A su vez, 1 Da es 1000 uma = 1000 g/mol = 1 kg/mol. Por tanto, si un componente contenido en el agua tiene 23 g/mol de peso molecular o uma, es necesario considerar su separación mediante una membrana que tenga un MWCO alrededor de ese valor, como 23 Da o 0.023 kDa bajo un proceso específico de membrana que se reconoce por el intervalo de presión utilizada.

Las tecnologías incluidas en filtración por membranas que hacen uso de la presión son: la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF) nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). En ese orden, dichas membranas tienen un MWCO o tamaño de poro que va de mayor a menor. Por tanto, el rango de presión que requieren va de menor a mayor (Lipinzki, 2010).

En la figura 1.8 se presenta un concentrado sobre la relación entre el MWCO, el tamaño de poro aproximado de la membrana, el tipo de proceso impulsado por presión que corresponde y algunos de los compuestos o componentes contenidos en disolución o mezclas que se pueden separar en dichos procesos. De acuerdo a lo anteriormente mencionado, la OI es un proceso de alta presión, entre 10-100 bar.

La NF es considerada como un proceso único entre la UF y la OI, especialmente diseñada para conseguir separaciones específicas de compuestos de bajo peso molecular como azúcares, minerales disueltos y sales, partículas de 0.001- 0,01  $\mu\text{m}$  y presiones de 5-20 bar. Aplicaciones típicas de la NF incluyen desalinización de productos lácteos, recuperación de proteínas hidrolizadas, concentración de azúcares y purificación de tinturas y pigmentos solubles.

La MF, trabaja a baja presión entre 0.1-1 bar, para separar partículas de alto peso molecular, coloides en suspensión o bien sólidos disueltos con tamaños entre 0.1-10  $\mu\text{m}$ . Aplicaciones frecuentes incluyen la separación de células de extractos fermentados, fraccionamiento de proteínas de leche, clarificación de jarabe de maíz y la recuperación de químicos de lavado (De la Casa, 2006).

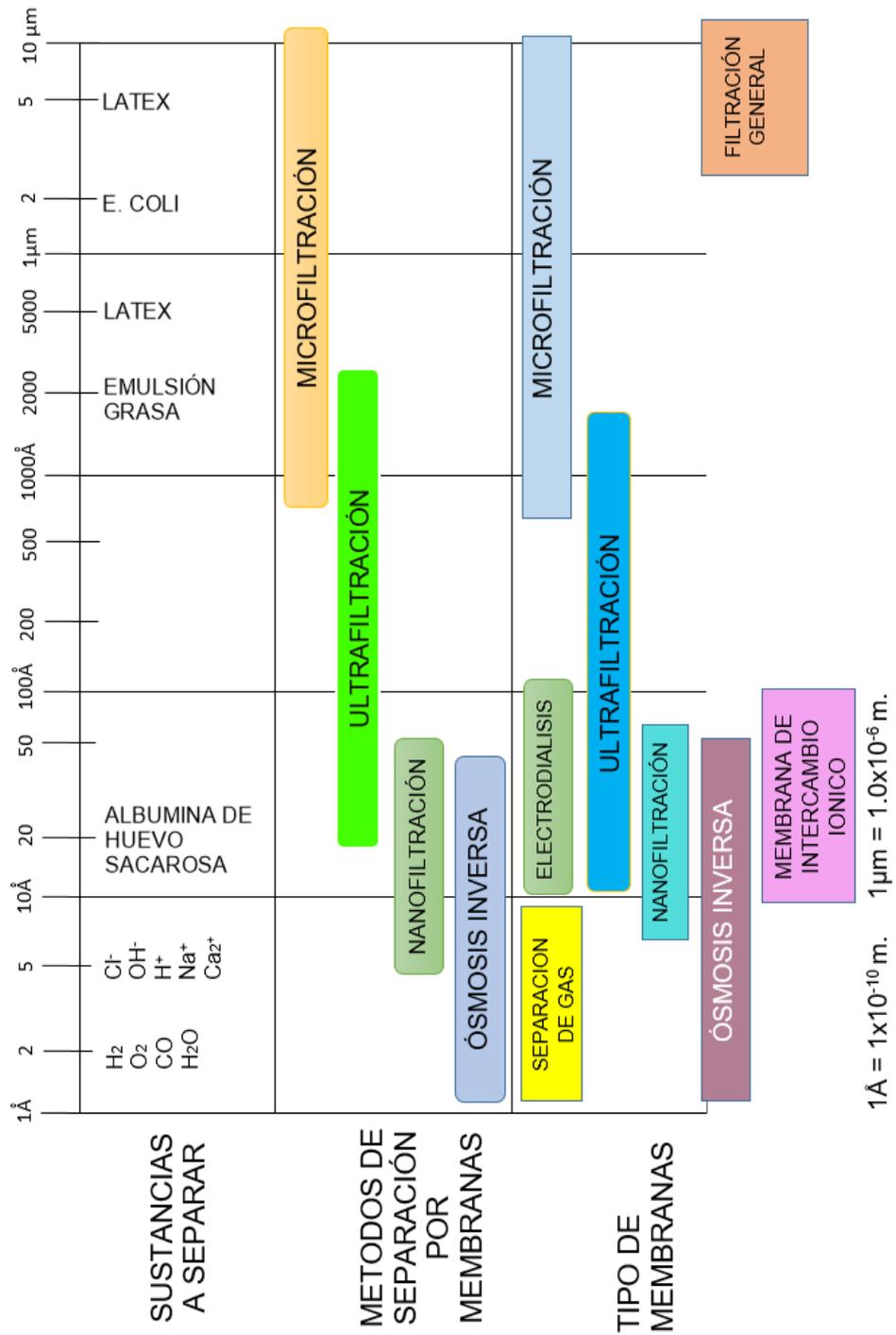


Figura 1.8 Relación entre el MWCO, el tamaño de poro aproximado de la membrana y el tipo de proceso impulsado por presión.

Finalmente, la UF, que es la tecnología utilizada en los experimentos de este trabajo, es un paso de separación selectiva que se puede también utilizar tanto para concentrar como para purificar compuestos de medio y alto peso molecular. Utiliza rangos de presión de 0.5-5 bar y separa partículas entre 0.001-0.05  $\mu\text{m}$ . El intervalo de pesos moleculares de corte de las membranas de ultrafiltración es de 10–900 kDa.

Como áreas comunes de aplicación, se puede mencionar la concentración de proteínas de suero, recuperación de colorantes, celulosa, desalinización, concentración y clarificación de jugos frutales, separación de coloides, sólidos disueltos, entre otras. Particularmente, el proceso de UF tiene ya un importante campo de aplicación, en combinación con otras tecnologías, como es el caso de los reactores biológicos de membrana (MBR) o como pre tratamiento en los procesos de OI. Es ampliamente utilizada en el tratamiento de efluentes de aguas residuales, recuperación de proteínas en la industria de la alimentación; recuperación de partículas de pintura del agua de los procesos de pintado de piezas industriales; recuperación de polímeros sintéticos en la industria textil; recuperación de aceites presentes en las aguas de proceso de la industria metalúrgica, entre otras; donde se plantea el doble objetivo de recuperar un producto valioso y/o reutilizar el agua (Zenon, 1995).

### **1.5.3 Clasificación de las membranas de presión de acuerdo al tipo de módulo**

El módulo de una membrana es el soporte de ésta; es decir, el espacio donde se encuentra contenida, el cual debe satisfacer una serie de requerimientos mecánicos e hidrodinámicos para el buen funcionamiento del proceso.

Las membranas utilizadas a nivel de laboratorio e industrial son instaladas generalmente en módulos, como se ha mencionado antes. La elección del módulo depende de diferentes parámetros, tales como el coste de producción, el consumo de energía y el control de la polarización de la concentración y

ensuciamiento de la membrana. En ambas escalas, los módulos de membrana están disponibles en cinco diseños básicos (figura 1.9); fibra hueca, enrollado en espiral, tubular, de placas y capilar; todos son distintos en cuestión de diseño, modo de funcionamiento, costo de producción y requisitos de energía para el bombeo de la solución de alimentación a través del módulo.

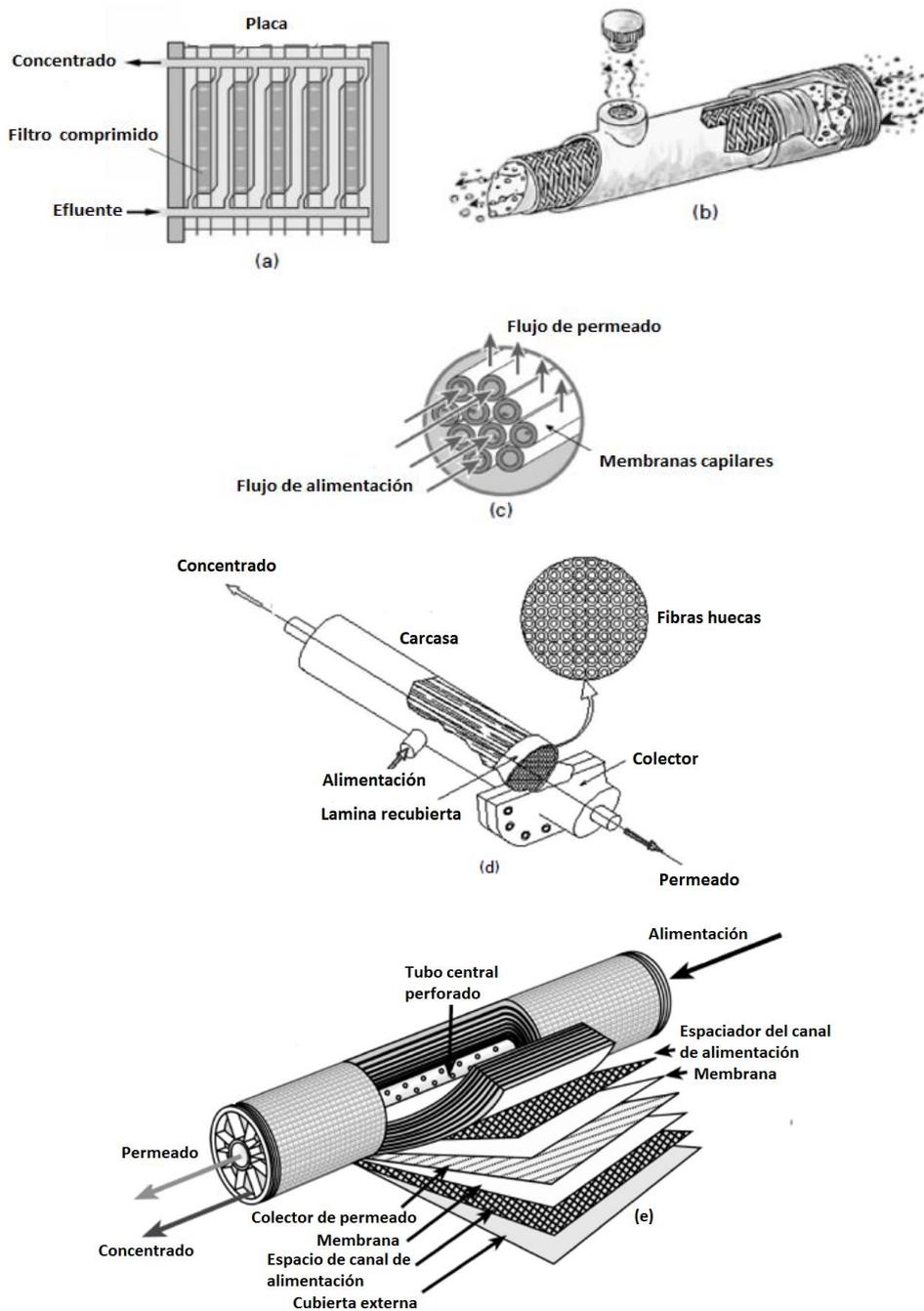


Figura 1.9 Esquema de las configuraciones básicas de los módulos de membrana, (a) placa bastidor, (b) tubular, (c) módulo capilar, (d) fibra hueca, (e) espiral enrollada (Cassano et al., 2011).

El rendimiento de una membrana de UF se expresa en términos de permeado de reflujo y las propiedades de separación. Son una función de la permeabilidad de la membrana para diferentes compuestos en la solución de alimentación y la presión hidrostática aplicada. Además, son también una función del diseño del proceso. En la tabla 1.4 se muestra los distintos tipos de módulos donde se observan las ventajas y desventajas de cada uno en cuestión de costos de inversión, control de ensuciamiento y facilidad de limpieza (Cassano et al., 2011).

Tabla 1.4 Tipos de membrana comercialmente disponibles para aplicaciones de UF.

Membrana	Área de la membrana por unidad de volumen (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	Costos de inversión/área instalada	Control de polarización ensuciamiento	Facilidad de limpieza
Plana	400-800	Media	Bueno	Bueno
Espiral	800-1200	Baja	Bueno	Medio
Tubular	20-100	Muy alta	Muy bueno	Muy bueno
Capilar	600-1200	Baja	Bueno	Bajo
Fibra hueca	2000-5000	Muy baja	Muy malo	Muy bajo

### 1.5.3.1 Cuantificación de la eficiencia de una membrana que se rige por presión

La eficiencia de una membrana de filtración depende de la calidad de la solución que se somete a filtrado y/o concentrado, de las condiciones de operación y características de la membrana seleccionada, y se mide de acuerdo a la calidad de los productos o corrientes obtenidas (concentrado y permeado), al flujo másico o volumétrico de permeación ( $J_p$ ) y al tiempo en el que la membrana permanece en operación sin que el flujo de permeado disminuya, y, por tanto, al grado de ensuciamiento o colmatación que presenta la membrana en un cierto periodo de operación y/o al grado de limpieza que requiera. En esta cuantificación también es posible considerar la eficiencia energética del sistema de filtración.

Todos estos factores son intrínsecos y se estudian de forma integral en un proceso de membrana para obtener su eficiencia o factibilidad de aplicación (Durham et al., 2001).

### **1.5.3.2 Condiciones de operación del proceso de separación con membrana**

Las condiciones de operación que gobiernan a un proceso de membrana que se rige por presión son, principalmente, la velocidad de flujo de entrada a la membrana, la presión transmembrana, la temperatura de alimentación y/o de operación y el tiempo de filtración continuo y estable en la membrana.

La temperatura (T) de operación está relacionada con la densidad y viscosidad de la alimentación. Al determinar la temperatura de proceso, es necesario procurar las propiedades tanto del soluto y del solvente de la solución a filtrar. Si se aumenta la temperatura, disminuye la densidad y la viscosidad del solvente, que por lo general es agua; esto hace que aumente el volumen de permeado, pero también disminuye la viscosidad y densidad del soluto, lo cual afecta negativamente la calidad del solvente obtenido. También aumenta la colmatación de la membrana al sufrir el depósito de partículas no deseadas en la superficie.

El tiempo de operación (t), es el tiempo en que el volumen de filtrado permanece constante. Cuando se inicia el proceso es necesario esperar a que a que el flujo de salida sea constante, comúnmente a los 10 min se presenta este fenómeno. Es importante considerar esta variable en la separación de especies porque regula la eficiencia del proceso hasta que se presenta el efecto de colmatación en la membrana. Esto indica la necesidad de paro del sistema de filtración.

La presión transmembrana (PTM) se define como el promedio de la presión de entrada ( $P_e$ ) y salida ( $P_s$ ) al módulo de membrana. Se utiliza la expresión (1.3) para realizar el cálculo:

$$PTM = \frac{P_e + P_s}{2} \quad (1.3)$$

De igual manera se puede establecer la PTM, a través de la diferencia de las presiones de entrada y de salida al módulo de la membrana. Se utiliza la expresión (1.4) (Benítez et al., 2006).

$$PTM = \Delta P = P_e - P_s \quad (1.4)$$

La PTM es una de las variables más importantes que afecten el flujo de permeado y su calidad, ya que es posible que con una PTM baja se obtenga escasa densidad de permeado, mientras que, si se tiene una PTM alta, produce obstrucción en los poros de la membrana. No siempre se cumple esto en la mayoría de los procesos, porque depende de las características de las membranas. Por lo tanto, es necesario determinar la PTM requerida para cada proceso específico.

La velocidad del flujo de alimentación o caudal que ingresa a través de la membrana ( $V_f$ ), está en función de la potencia de la bomba que suministra el fluido a tratar, el volumen que soporta la membrana y de una válvula dosificadora de flujo que está a la salida de la membrana. La velocidad de flujo se determina por la siguiente ecuación:

$$V_f = \frac{F_a}{A_{tm}} \quad (1.5)$$

En donde  $F_a$  es el caudal que circula en el interior de la membrana,  $A_{tm}$  es el área transversal de la membrana y  $V_f$  está dada por lo general en (m/s).

Para que se tenga funcionamiento eficiente en las membranas, es recomendable utilizar velocidades altas para generar turbulencia y evitar los efectos de acumulación de partículas en la superficie y/o poros de las membranas (Ibáñez, 2007).

Cada una de las variables o condiciones de operación deben determinarse para establecer los rangos de operación de una membrana y son datos exclusivos de

cada proceso a estudiar, ya que dependen del sistema de filtración (bomba, tubería, válvulas, membrana y módulo, entre otras).

#### **1.5.4 Características de las membranas**

Para seleccionar las membranas adecuadas a las necesidades de la separación, es determinante conocer sus características. Los principales requisitos que debe cumplir una membrana se refieren a la permeabilidad y selectividad., debe de tener la resistencia mecánica adecuada, la estabilidad química y térmica en las condiciones de trabajo, baja velocidad de obstrucción, un largo y confiable funcionamiento y una relación costo/producción, que debe ser mejor que en otros procesos de separación. En este sentido, las propiedades de las membranas están en función de los aspectos que determinan estas características. Algunas de ellas son su morfología, su umbral de corte y el material de síntesis (Chen et al., 2006).

De acuerdo a su morfología, las membranas son microporosas y asimétricas. Las primeras pueden ser isotrópicas (con poros de tamaño uniforme a lo largo del cuerpo de la membrana) o anisotrópicas (donde los poros cambian de tamaño de una superficie de la membrana a la otra). Las membranas microporosas están diseñadas para retener todas las partículas por encima de un tamaño determinado, aunque con frecuencia los poros son mucho mayores que las partículas que retienen. Las membranas asimétricas están formadas por una fina película superficial (de 0.1 a 0.5  $\mu\text{m}$ ), la cual se soporta sobre una sub-capa porosa con un espesor de entre 50-150  $\mu\text{m}$ .

Dentro de la morfología de la membrana se incluye la densidad de poro, dada como la cantidad de poros que existen por área superficial; la tortuosidad, definida como la forma que tiene la cavidad del poro, y la rugosidad de la superficie de la membrana (De la Casa, 2006).

La selectividad de la membrana es una relación de su permeabilidad; algunas veces viene determinada por la medida de la partícula, lo cual está en función del umbral de corte, la afinidad química, definida por la correlación de las partículas contenidas en solución con el material de la membrana, y, por último, la movilidad de los componentes a través de la membrana en función del tipo de procesos de filtración (MF, UF, NF y OI).

La densidad de flujo de permeado ( $J_p$ ) es el volumen de permeado en litros, el cual depende del tiempo (t) en horas y del área de membrana en metros cuadrados. Cuando se trata de recuperar agua en el tratamiento de efluentes, con el proceso de filtración tangencial, se busca obtener la mayor  $J_p$  durante el mayor tiempo posible para que el proceso sea rentable (Benítez et al., 2006).

El valor de  $J_p$  proporcionado por una membrana se obtiene con la siguiente relación:

$$J_p = \frac{V_p}{tA} \quad (1.6)$$

Donde  $J_p$  está dada en L/h, t es el tiempo de operación en horas, A es el área de la membrana en  $m^2$  y  $V_p$  es el volumen de permeado en litros.

Con respecto a la calidad del flujo de permeado y/o concentrado, ésta se mide de acuerdo a la modificación del valor en los parámetros verificados en el flujo de alimentación y en los flujos de salida de la membrana. En el caso del tratamiento de aguas con membranas, los parámetros que se miden generalmente son pH, DQO, turbiedad y conductividad, entre otros. Con respecto a la evaluación de los componentes que se hayan removido en relación con los que se encontraban en el flujo de alimentación, se utiliza la afinidad física y química. La afinidad física se refiere al tamaño de la partícula que tiene que atravesar el poro de la membrana medido por el umbral de corte. La afinidad química se refiere a la libre permeación o rechazo de la membrana por los componentes de una solución. Cuando lo que se desea permear es agua, la membrana debe ser selectiva a la misma. Por tanto, teóricamente rechazará cualquier partícula diferente a esta sustancia.

Para evaluar la separación de un componente en una solución a través de la membrana se utiliza el factor de selectividad ( $F_s$ ), dado por la siguiente expresión (Nataraj et al., 2007):

$$F_s = \frac{C_p}{C_f} \quad (1.7)$$

Donde  $C_p$  y  $C_f$  representan las concentraciones de las especies de interés en los flujos de permeado y alimentación a la membrana, respectivamente. A través de  $F_s$  es posible obtener el porcentaje de rechazo (%R) de un componente, mediante la expresión (1.8) (Nataraj et al., 2007).

$$\%R = (1 - F_s) \times 100 \quad (1.8)$$

El porcentaje de rechazo establece la remoción de partículas en función de la concentración de las especies que participan.

Otros parámetros que son importantes para determinar las características de las membranas son la resistencia hidráulica y el coeficiente de permeabilidad.

La resistencia hidráulica ( $R_m$ ), es la resistencia que presenta la membrana al paso libre del agua. Se obtiene con la siguiente relación matemática (Benítez et al., 2006; Ibáñez, 2007):

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_p} \quad (1.9)$$

Donde  $R_m$  es la resistencia hidráulica,  $\Delta P$  es la caída de presión a través de la membrana,  $\mu$  es la viscosidad absoluta de los componentes que se permean y  $J_p$  es la densidad de permeado. Este último parámetro se debe obtener para establecer si la membrana es útil en la separación planteada. El coeficiente de permeabilidad hidráulica ( $L_p$ ) es la relación ideal existente entre la máxima densidad de flujo de permeado y la PTM, en el paso libre de agua por la membrana. Se determina con agua libre de carga y se calcula con la siguiente relación (Schirg, 2001; Benítez et al., 2006; Ibáñez, 2007):

$$L_p = \frac{J_p}{PTM} \quad (1.10)$$

Donde  $J_p$  es la densidad de flujo de permeado con agua destilada o desionizada, de acuerdo a la membrana y la PTM.

Con el factor  $L_p$  se verifica la integridad de una membrana, ya que éste debe ser constante a una PTM establecida, cuando la membrana se encuentra completamente limpia. En el proceso de limpieza es necesario verificar este valor, para indicar que la membrana se encuentra libre de obstrucción (Chen et al., 2006).

### **1.5.5 Configuración de operación de los procesos de membrana**

La selección de la membrana correcta en procesos de membrana y las condiciones de operación son los factores más importantes para lograr una separación deseada. Sin embargo, el diseño del proceso es igualmente importante puesto que determina: la viabilidad técnica y la economía de la separación, la velocidad alcanzable de recuperación, la concentración máxima de un componente en el retenido y el tiempo de vida de las membranas, ya que el diseño del proceso es un factor importante para el control de polarización de la concentración y ensuciamiento de la membrana.

Existen diversas configuraciones de trabajo en los procesos de membrana. Su aplicación depende de los requerimientos necesarios en los flujos de permeado y concentrado y la calidad de los productos de ambas corrientes. Las configuraciones que destacan son las siguientes: reciclo total, concentración por lotes (con reciclado total o parcial del retenido), proceso de una sola etapa, proceso de alimentación y purga, diafiltración y reciclo de múltiples etapas.

En las figuras 1.15-1.19 se presentan de manera esquemática el funcionamiento de cada una de ellas.

En la configuración de reciclo total (figura 1.10 (a)) las corrientes de permeado y retenido se recirculan al depósito de alimentación y no se produce ninguna concentración neta de partículas. Esta configuración se utiliza principalmente

con el fin de estudiar el efecto de diferentes parámetros de funcionamiento en el flujo de permeado.

En la configuración de concentración por lotes (figura 1.10 (b)), el retenido se recircula al depósito de alimentación y el permeado se recoge por separado. Esta configuración requiere que el área mínima de la membrana y la bomba de alimentación se puedan utilizar tanto para la alimentación como para la recirculación. En esta forma de operación de la membrana existe una concentración de los componentes rechazados.

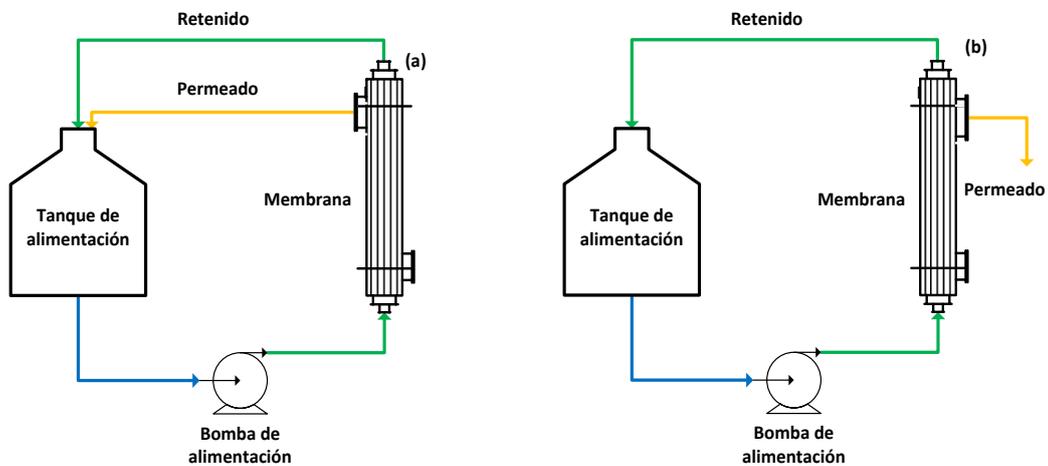


Figura 1.10 Diagrama esquemático de las formas de operación (a) reciclo total, (b) concentración por lotes con reciclo total.

La configuración de concentración por lotes con reciclo parcial de retenido (Fig.1.11) son utilizadas cuando la alimentación es la corriente de interés, debiendo mantener la concentración de los componentes constante en el ingreso a la membrana. Con respecto a la concentración de los componentes, ésta es parcial, ya que el reciclo del retenido también es parcial.

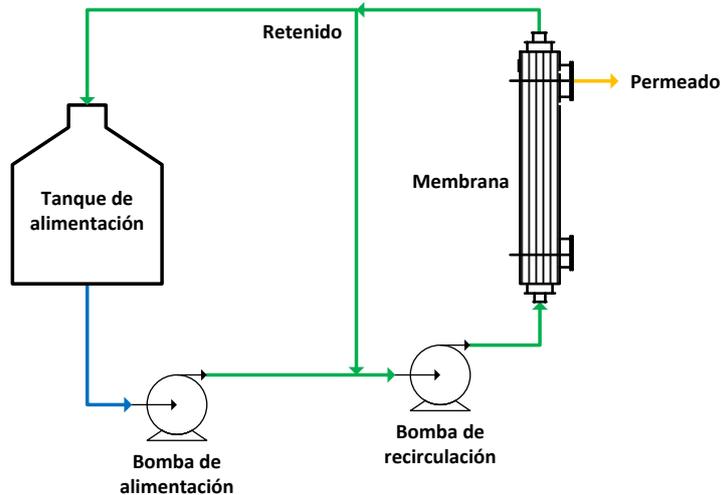


Figura 1.11 Diagrama esquemático de la forma de operación, concentración por lotes con reciclo parcial.

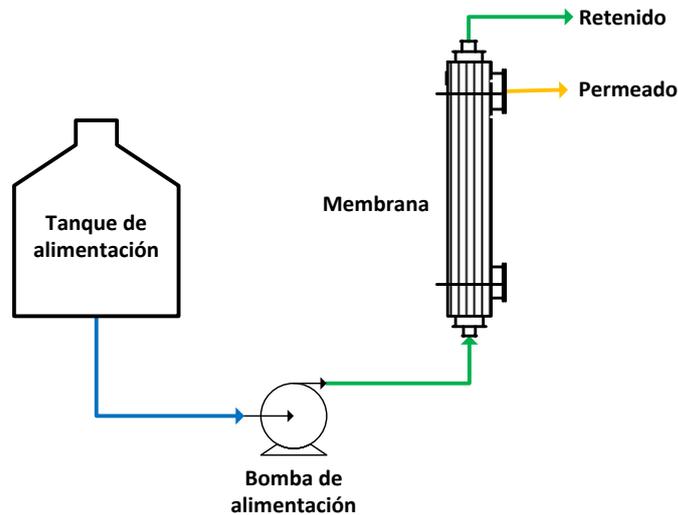


Figura 1.12 Diagrama esquemático de la forma de operación, proceso de una sola etapa.

En el proceso por lotes de un solo paso (Fig. 1.12) es la configuración más simple; las corrientes de retenido y permeado se recogen por separado en un solo paso. En esta forma de operación, lo que se pretende es estudiar ambas corrientes; de igual forma verificar la capacidad de separación del sistema utilizado, desde la bomba de alimentación hasta la membrana seleccionada.

Las operaciones por lotes se utilizan cuando el permeado es el producto de interés, tales como en el zumo de fruta, separación de cationes o el tratamiento de aguas residuales, en el cual, el retenido tiene que ser estudiado. En este

enfoque, el tiempo de residencia de las partículas dentro del sistema es más largo que en otras configuraciones.

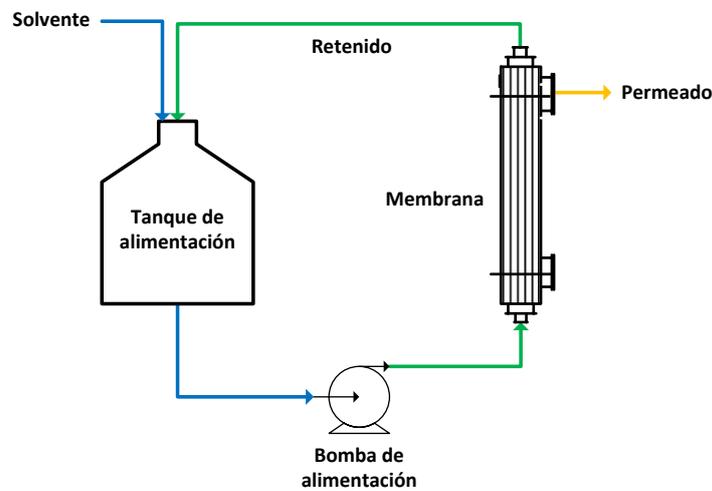


Figura 1.13 Diagrama esquemático de la diafiltración.

En la diafiltración, el concentrado se recicla al depósito de alimentación. En este proceso, el volumen en el tanque de alimentación se mantiene al mismo nivel. Esto se logra al agregar un disolvente a medida que se va obteniendo una corriente de permeado (Fig.1.13). Esta configuración se utiliza a menudo cuando se requiere una separación más completa de micro y macrosolutos. Se utiliza, por ejemplo, para eliminar las sales de una mezcla que contiene compuestos macromoleculares como las proteínas.

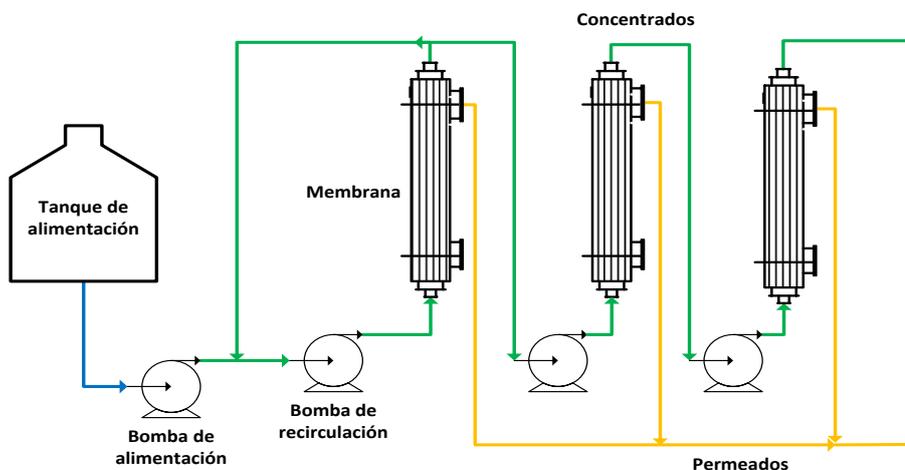


Figura 1.14 Diagrama esquemático de la configuración de múltiples etapas.

Por último, en la configuración de múltiples etapas (Fig. 1.14) se colocan varias membranas, puestas de forma seriada denominando cada una como “etapa”, en la cuales cada retenido es la alimentación de la siguiente etapa y los permeados se van juntando hasta el final de las etapas. Este tipo de configuración se ocupa cuando se requiere de un proceso con un área mayor, para tratar un flujo mayor, y en lugar de ocupar una membrana demasiado grande, resulta conveniente poner varias hasta obtener el área deseada (Cassano et al., 2011).

### **1.5.5.1 Colmatación y limpieza de la membrana**

La colmatación se debe a la depositación y acumulación de componentes de la corriente de entrada sobre la superficie de la membrana y/o en el interior de los poros de la misma. El problema de la colmatación es uno de los factores limitantes en la filtración con membranas. Se manifiesta con el descenso en  $J_p$ , aumento de la PTM, cambios en las características filtrantes de la membrana y en la calidad del filtrado.

Casi todos los componentes en solución colmatan las membranas hasta cierto punto, dependiendo de la naturaleza de las membranas y del soluto principalmente. Cuando una membrana ha sido seleccionada después del análisis de las características del efluente en que se desarrollara la separación, las causas de la colmatación se deben al manejo inadecuado de las condiciones del proceso. El tiempo excesivo de operación de la membrana también favorece su colmatación. Este fenómeno disminuye considerablemente la densidad de flujo de permeado  $J_p$  (Cardew et al., 1998).

Para corregir la colmatación de una membrana es necesario operarla en condiciones que favorezcan la prolongación del tiempo de colmatación. Una vez colmatada, la limpieza de la membrana es la solución a ese problema. En términos generales, la limpieza se puede realizar en forma física y/o química (Cheryan, 1998), de acuerdo al grado de colmatación, se realiza en forma periódica.

En la limpieza química se utilizan detergentes o agentes de limpieza (soluciones de ácidos, bases y peróxidos en bajas concentraciones). Los agentes de limpieza solubilizan, dispersan o disuelven las sustancias contaminantes. La limpieza mecánica se realiza con aire, agua y, en otras ocasiones, con un bactericida disuelto si es necesario. La limpieza se hace por un retro lavado, con alta velocidad en el caudal de alimentación para desalojar las partículas que obstruyen los poros (Álvarez, 2008).

### **1.5.6 Aplicación de los procesos de membrana para el tratamiento del fenol**

Los procesos de membrana MBR, UF, OI y NF han sido reportados para la remoción del fenol. Dichos procesos se han aplicado, ya sea como procesos únicos o en combinación con otros sistemas de remediación, para dar como resultado procesos híbridos de depuración y procesos auxiliados con extracción o bien mediante la adición de un componente que actúa como agente micelar, a fin de incrementar la eficiencia del proceso (Jaber et al., 2005).

Un ejemplo de procesos híbridos de membrana son los MBR. Éste es un proceso de depuración biológica que integra en su operación una membrana adecuada de forma interna o externa. El sistema MBR es un tratamiento relativamente reciente, que, a su vez, también se puede utilizar en combinación con sistemas químicos o físicos para obtener una mayor eficiencia en la remoción cuando se tienen altas concentraciones de fenol.

Dentro de los procesos híbridos para remover el fenol, también se encuentran la adsorción combinada con OI o NF (Bódalo et al., 2006). Por otro lado, la combinación entre los mismos procesos de membrana también ha demostrado ser eficiente para remover altas concentraciones de fenol; tal es el caso de NF seguida por un proceso de OI, donde el porcentaje de remoción superó el 90% (Sotto, 2008).

De igual manera, el uso de agentes micelares como auxiliares en la filtración con membranas han sido reportadas para el tratamiento de efluentes con compuestos orgánicos difíciles de remover como el fenol, a fin de hacer más eficiente la separación y disminuir los costos en el proceso.

El proceso de UF micelar consiste en adicionar un agente micelar al efluente. Dicho agente micelar es generalmente un surfactante; éste se adiciona al medio acuoso contaminado, de tal forma que se garantice la formación de micelas donde el fenol es incluido en ellas. Posteriormente, la solución micelar formada se filtra con una membrana de tamaño de poros menor al de la micela, que puede ser de UF. Con esto se logra separar un permeado de menor concentración del contaminante con cierta cantidad de surfactante y un retenido con la solución micelar y el contaminante (Rosen et al., 2001).

Como ejemplos de este tipo de procesos de membrana asistida con micelas se tienen los de Purkait et al. (2005), que investigaron la separación de 240 mg/L de fenol en un proceso de UF, al utilizar cloruro de cetilpiridinio (CTP) como surfactante o agente micelar. La remoción del fenol presentó el 68% de eficiencia; porcentaje que fue obtenido por estudio del surfactante y condiciones de operación de la membrana.

En otros trabajos utilizaron agentes micelares, como Gemini (N1-dodecil-N1, N1, N2, N2-tetrametil- N2-octiletano-1,2-diamino bromo, CG), surfactante catiónico convencional dodeciltrimetilamonio bromuro, (DTAB), un surfactante aniónico dodecilsulfato sódico, (SDS) y un no iónico; polietoxietanol. Mostraron que es posible obtener remociones de alrededor del 95 %, para concentraciones entre 2 y 5 mM de fenol (Jadhav et al., 2001; Zhang et al. 2012).

A fin de dar cuenta sobre las investigaciones referentes a la remoción de fenol mediante el uso de procesos de membrana, en la tabla 1.5 se presentan algunos resultados, en los cuales se menciona el tipo de membrana, la concentración utilizada de fenol para realizar los experimentos, así como el tipo de efluente estudiado, y si se trató de un proceso híbrido o micelar.

Tabla 1.5 Investigaciones referentes a la remoción de fenol con distintos tipos de membranas.

Proceso de membrana	Autor y año	Concentración de fenol (mg/L)	Tipo de proceso
Filtración por membranas cerámicas	Harman, et al. (2010)	50	Remoción de soluciones de fenol mediante membranas cerámicas de óxido de hierro
Filtración por membranas líquidas de emulsión	Jayakumar, et al. (2010)	300	Permeación de soluciones de fenol mediante una membrana orgánica líquida de emulsión
UF micelar	Zhang (2012)	30 a 50	UF micelar mejorada para el tratamiento de soluciones preparadas de fenol
UF micelar	Purkait et al. (2012)	240	Remoción de fenol con UF micelar, se recuperó el surfactante por tecnología de purificación
Extracción por membranas	Praveen (2014)	200-2700	Extracción de fenol de aguas residuales mediante membranas impregnadas con Trioctilfosfina (TOPO)
Reactor de membrana electrocatalítica	Wang et al. (2014)	15000	Degradación de fenol preparado mediante membrana electrocatalítica de TiO <sub>2</sub> remoción > 90%
Biorreactor continuo de membrana osmótica	Praveen et al. (2015)	600-2000	Biodegradación de fenol en un reactor de membrana de forma continua
Filtración por membranas planas	El-Gendi et al. (2015)	1000	Preparación y evaluación del desempeño de membranas planas para la separación de disoluciones de fenol
Filtración contactores de membranas	Hemmati et al. (2015)	100	La eliminación de fenol de las aguas residuales mediante Contactores de membrana nanoporosos
Procesos de fotofenton y filtración por membranas	Estrada et al. (2016)	200	Post-tratamiento de los efluentes de una refinería de petróleo con altas concentraciones de fenoles mediante foto-ferrioxalato y reacciones de Fenton, seguido de un proceso de membrana
Separación y purificación de compuestos fenólicos en jugo de granada	Conidi et al. (2017)	2500-3000 como polifenoles	Separación y purificación de compuestos fenólicos de jugo de granada, mediante membranas de UF plana de 150kDa y otra de 2kDa., remociones arriba del 99%.
Separación de fenol de aguas residuales salinas mediante membrana poliméricas	Ren et al. (2018)	10000	Membranas poliméricas en medios acuosos, para separación de fenol en agua salina, separación de más de un 45 %.

Continuación

Reciclo de fenol en mezclas de alimentación mediante proceso de pervaporación	Li et al. (2018)	5000	Preparación de membranas de fibra hueca de PVDF y zeolita, para procesos de PV, a fin de reciclar fenol en mezclas de alimentación para proceso, 80% de recuperación.
Remoción de fenol mediante membrana de carbón y un proceso de oxidación electroquímica	Sun et al. (2018)	100	Procesos electroquímicos con membrana de carbón, con una eficiencia del 94%.

Lo expuesto anteriormente muestra que el problema de remoción de fenol aún es un campo de investigación que debe ser abordado para disminuir sus efectos negativos en el ambiente. Por otro lado, reportes de tratamiento de efluentes industriales con contenido de fenol también son escasos, por lo que la búsqueda de procesos sustentables para disminuir este problema a nivel industrial es, hoy en día, un tema de importancia mundial.

De igual manera es importante aclarar que en los tratamientos con membranas para los problemas referentes a fenol, las corrientes de permeado no son las únicas de interés, ya que si bien lo que se busca es obtener un efluente depurado, al hablar de empresas que manejan este tipo de productos químicos, igual se puede tener interés por la recuperación de fenol obtenida en las corrientes de concentrado, ya que este mismo es un producto valioso que se puede volver a reutilizar.

## 1.6 Escalamiento de procesos de membrana

En el escenario de la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías está presente siempre la problemática de cómo convertir un proceso a nivel industrial de los conocimientos logrados en el laboratorio, juntándolos con otros conocimientos ya establecidos, para poder llegar de esa forma a una escala comercial de producción. En este proceso de cambio de escala surgen problemas que en muchas ocasiones son ignorados completa o parcialmente y esa ha sido la causa de muchos fracasos. Estos problemas pueden ser agrupados en dos tipos fundamentales: los que se relacionan exclusivamente

con la necesidad de manejar grandes volúmenes de material y aquellos en que la naturaleza misma del problema se ve afectada por el tamaño de la escala de operación.

### **1.6.1 Escalamiento de membranas por similitud mecánica**

El escalamiento por similitud mecánica es empleado generalmente para escalar reactores, sin embargo, en los procesos de filtración también aparecen este tipo de escalamientos. Para llevar a cabo el escalamiento de un proceso por membranas mediante similitud mecánica, se deben establecer las variables que conservarán la semejanza en ambas escalas y aquellas que serán escalables. Por tanto, es necesario determinar las características y funcionamiento de la membrana referente, además de las condiciones favorables de trabajo del prototipo de filtración y los componentes que intervienen en él.

Edward (1990), señaló que, en el escalamiento de un proceso con membranas, se debe utilizar por lo menos un elemento de la membrana en el tamaño original, el que se utilizará posteriormente como referente y así determinar todos los datos necesarios para el escalado en términos de ese elemento. Para ello se debe considerar las condiciones de operación en todo el módulo de la membrana (diferencia mínima en la concentración alimentación/retenido, presión más o menos constante etc.). La relación entre las condiciones de flujo de alimentación y el área de contacto de la membrana a nivel laboratorio puede ser aplicada a otra relación del prototipo, para determinar el área necesaria de la membrana de acuerdo a las necesidades del flujo de alimentación. Es conveniente tomar en cuenta que el área es la dimensión que se escala proporcionalmente cuando se requiere un caudal de alimentación mayor, mientras que el umbral de corte puede ser el elemento fijo. A partir de estas consideraciones, los autores realizaron el escalamiento de una planta piloto de MF a otra de escala industrial. El área de la membrana original de MF fue de  $0.0182 \text{ m}^2$  para escalarse a  $0.10608 \text{ m}^2$ . El caudal de alimentación y la PTM fueron los parámetros que se conservaron en ambas escalas.

Posteriormente, los planteamientos de Ripperger (1999) y Schirg (2001), fueron más específicos sobre los criterios de escalado de un proceso por membranas al utilizar el escalamiento por similitud. Los autores establecieron que las condiciones que rigen la escala del micromódulo son aquellas condiciones en las que, una vez que se ha estudiado el proceso, favorecen los resultados de la corriente o corrientes importantes de la membrana.

Estas condiciones pueden ser la PTM y la velocidad de flujo ( $V_f$ ). Mientras que la concentración de algún componente o algún parámetro referente a la calidad de los flujos que intervienen, como el pH, la conductividad y la DQO pueden ser los afectados. Al analizar los resultados de estas condiciones sobre el proceso es posible establecer dichas condiciones como variables a conservar en cualquier escala.

En este sentido, el análisis del escalamiento de un proceso con membranas mediante el principio de similitud se rige, en primer lugar, por la teoría que gobierna el proceso de separación en una membrana; las partículas contenidas en una disolución se retienen porque su tamaño o peso molecular es mayor que el tamaño de poro de la membrana. Entonces, si el tamaño de las partículas y el tamaño de poro se conservan tanto en el prototipo como en el escalable, el aspecto geométrico se satisface a través de establecer cuál es el umbral de corte de la membrana que se requiere para realizar el filtrado y el que se conservará en ambas escalas. Con respecto a la semejanza que guardan las fuerzas sobre los fluidos en una membrana, la PTM cubre el aspecto dinámico del principio de similitud, ya que una vez que se selecciona el valor óptimo de esta variable, se debe conservar en cualquier escala. Finalmente, la velocidad del fluido que circula en una membrana se puede relacionar con  $J_p$ , la cuál puede ser constante en un tiempo de operación favorable a la membrana. Esta variable, a su vez, es proporcional al flujo  $F_a$  que circula en un área determinada de la membrana, que por definición corresponde a  $V_f$ , de acuerdo a la ecuación (1.3), lo que significa que el aspecto cinemático se satisface (Bisio, 1976).

Al respecto, Ball (2000) mostró que para realizar un escalado del tipo scale up o scale down, en un proceso por membranas, los parámetros que son importantes

y que deben conservar su similitud en cualquier escala son: el flujo tangencial a través de la membrana y las condiciones que son comunes para ambas escalas, porque son factores que influyen en el comportamiento de este flujo. Tales condiciones pueden ser: velocidad de flujo tangencial o lineal  $V_f$  y PTM, Es importante mantener estos parámetros en pequeñas escalas, hasta módulos mayores, con respecto al área de la membrana.

Para probar este planteamiento, Ball tomó como base 80 L de volumen de la corriente de alimentación a una membrana utilizada como referente, para escalar a un volumen menor de 10 L y otro mayor de 600 L en un proceso de UF. Para el experimento, se utilizaron membranas con el mismo umbral de corte y área diferente. A partir de 1 m<sup>2</sup> se escaló a 0.1 m<sup>2</sup> y a 8 m<sup>2</sup>, al tener como base 80 L, para cubrir 10 L y 600 L. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la tabla 1.6.

Tabla 1.6 Aumento y reducción de la escala del área de una membrana al tener como referente 80 L de alimentación.

Parámetros	Volumen de alimentación		
	10	80	600
Volumen alimentado (L)	10	80	600
Área (m <sup>2</sup> )	0.1	1	8
PTM (bar)	2.8	2.8	2.8
$V_f$ (L/min)	8	8	8
$J_p$ (L/hm <sup>2</sup> )	146	144	144

Como se puede observar en la tabla 1.6, la PTM y la  $V_f$  se mantienen constantes para cualquier volumen de alimentación a escalar. Por tanto, el área de la membrana es el resultado del escalamiento por el aumento o disminución de dicho volumen.

En este estudio se muestra que si se mantienen constantes los parámetros críticos en el comportamiento de la membrana de UF se puede llevar a cabo una comparación confiable para el escalamiento, de tal forma que al realizar las pruebas experimentales con membranas de área 0.1 y 8 m<sup>2</sup>, Ball validó el escalado, ya que encontró que la variación en  $J_p$  resultó poco significativa con

estas nuevas membranas (146, 144, 144). Los resultados mostraron que a través del escalamiento por similitud mecánica se puede establecer una relación proporcional entre las áreas de las membranas y los volúmenes de alimentación, tanto del sistema referente como el del escalable, sin que afecte la producción de permeado. Lo anterior indica que es posible realizar un escalado por similitud mecánica, siempre y cuando se opere a las condiciones eficientes de las variables que definen al proceso estudiado (Thring et al., 1999; Luyben, 1999).

La justificación anterior es la razón por la cual la propuesta de Ball es aplicable en el escalamiento que realizan las diferentes empresas dedicadas a comercializar las membranas para uso en escalas de producción mayor como Simex, Cosch y Millipore por mencionar algunas.

## **1.7 Diseño y validación de procesos de membrana mediante modelos matemáticos**

Existen varios modelos que describen el funcionamiento de una membrana; la mayoría de ellos están relacionados con el comportamiento del flujo de permeado, el que a su vez depende del ensuciamiento gradual de la membrana con el tiempo. Por tanto, este fenómeno es muy importante porque es el causante principal de la limitación de flujo en una membrana y define su eficiencia en la operación estudiada.

### **1.7.1. Modelos que describen el comportamiento del flujo de permeado**

Entre los modelos que describen el flujo de permeado, se encuentra el llamado "Film Theory". Este describe el fenómeno de ensuciamiento en una membrana, mediante el fenómeno de concentración polarización en la superficie (film).

El modelo de Film Theory se basa en la hipótesis de que la principal causa que limita el flujo es la formación de una capa de gel de concentración fija de solutos

que varía libremente en espesor, o porosidad, lo que se expresa en una variación de permeabilidad o resistencia al flujo. Por tanto es utilizado principalmente para describir el comportamiento teórico del flujo de permeado en membranas porosas como es el caso de la UF.

En este análisis, la causa de la variación del espesor de la capa de gel se le atribuye a la constante de difusión, de las especies químicas retenidas. En consecuencia, la variación del flujo de solutos se considera independiente de la cantidad de presión aplicada. De esta forma, el transporte de solutos es ocasionado por el efecto de difusión (Sablani et al., 2001), tal como lo establece la Ley de Fick. En estado de equilibrio, el flujo de solutos por efecto de difusión es igual a:

$$J_p = D \frac{dC}{dx} \quad (1.12)$$

Donde  $J_p$  es flujo de permeado,  $D$  es el coeficiente de difusión de los solutos,  $C$  es la concentración de solutos, retenidos por la membrana y  $dC/dx$  es el gradiente de concentración de solutos.

El flujo de solutos, que regresa por efectos de difusión, es balanceado por el transporte producido por advección, inducido por el gradiente de presión, y el flujo de solutos que pasa a través de la membrana.

En la figura 1.15, se presenta un diagrama del fenómeno de concentración de polarización.

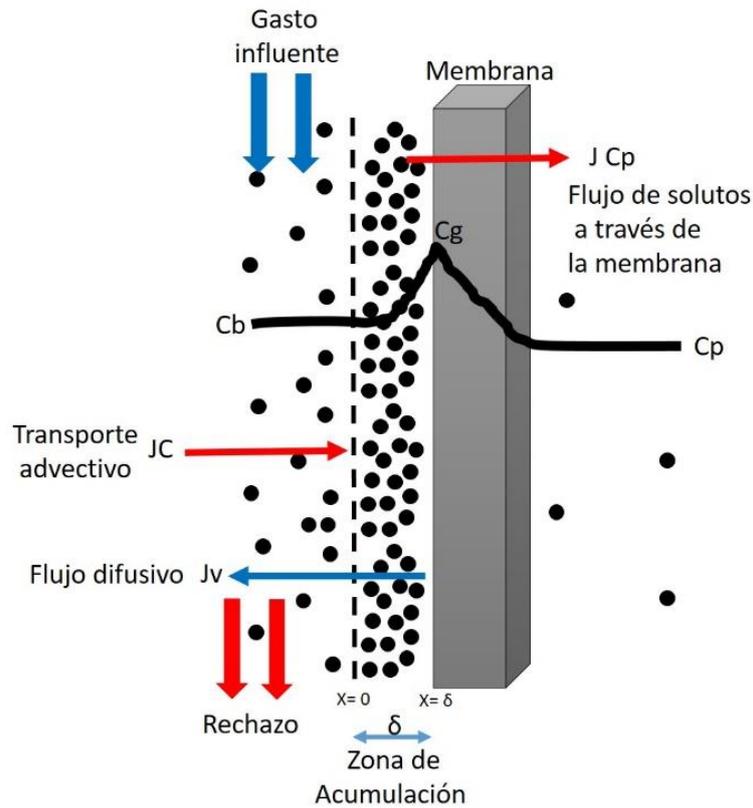


Figura 1.15 Diagrama del fenómeno de concentración de polarización en UF.  
(Noordman et al., 2002).

En equilibrio el balance de masa de solutos resulta en la ecuación 1.13.

$$J C = J C_p - D \frac{dC}{dx} \quad (1.13)$$

Al ordenar las variables, la ecuación 1.12 se expresa:

$$J_p = \frac{\delta}{D} \frac{dC}{C - C_p} \quad (1.14)$$

se integra la ecuación 1.14 en los límites definidos por la condición de concentración inicial,  $C_b$  en  $x = 0$ , y por la concentración máxima,  $C_g$  en  $x = \delta$  (concentración de saturación), se obtiene:

$$J_p \frac{\delta}{D} = \int_{C_b}^{C_g} \frac{dC}{C - C_p} = \ln \frac{C_g - C_p}{C_b - C_p} \quad (1.15)$$

Si se formula la ecuación 1.15 en términos de flujo, se obtiene la ecuación de concentración de polarización (Noordman et al, 2002).

$$J_p = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_g - C_p}{C_b - C_p} = k \ln \frac{C_g - C_p}{C_b - C_p} \quad (1.16)$$

Donde:

$J_p$ = densidad de flujo de permeado

$\delta$ = Espesor de la capa limite (zona de acumulación)

$D$ = coeficiente de difusión.

$D/\delta$ = relación que es generalmente dada en forma adimensional mediante el número de Sherwood.

$C_p$ = concentración del componente a ser separado en el permeado, dada por las características de la membrana.

$C_b$ = concentración en la alimentación.

$C_g$ = máxima concentración de partículas en el sistema.

$k$ = coeficiente de transferencia de masa, que tiene las mismas unidades que el flujo  $J_p$ .

La validez de la ecuación 1.16 ha sido demostrada para un gran número de macromoléculas y especies coloidales (Sablani et al. 2001), sin embargo, las dificultades asociadas a la medición del espesor de la zona de acumulación ( $\delta$ ) así como del coeficiente de difusividad  $D$ , pueden restringir su empleo.

El flujo final de la membrana se controla mediante la velocidad a la que el soluto se transfiere desde la superficie de la membrana al fluido, ya que en la mayoría de las operaciones, los valores de  $C_g$  y  $C_b$  se fijan mediante propiedades fisicoquímicas de la alimentación.

Para determinar  $D_{AB}$  se pueden utilizar una serie de correlaciones semi-teóricas y empíricas, entre ellas la ecuación de Wilke-Chang, dada en la ecuación 1.17.

$$D_{AB} = \frac{(7.4 \times 10^{-11})(\phi M_B)^{0.5} T}{\eta V_A^{0.6}} \quad (1.17)$$

Donde:

$D_{AB}$ = difusividad del componente A en el solvente B,  $m^2/s$

$M_B$ = peso molecular del solvente, kg/ kmol

T= temperatura en K

$\eta$ = Viscosidad de la solución en kg/m.s

$V_A$ = volumen molar de soluto en el punto de ebullición normal,  $m^3/kmol$

$\Phi$  = constante de asociación para el solvente. El valor dado para el agua es de 2.6.

Para el cálculo del volumen molar ( $V_A$ ), el cual representa el volumen ocupado por un mol de la sustancia, en estado líquido, en su punto de ebullición normal (a una presión de 1 atm), se utilizan el método aditivo de Le Bas, en el cual se suman las contribuciones (tabla 1.7) correspondientes a cada elemento presente en la molécula del componente A, multiplicado por el número de átomos del mismo tipo que haya en la molécula (Perry, 2004).

Tabla 1.7 Contribuciones para volumen de líquido saturado en el punto de ebullición normal.

Grupo	Incremento $\Delta V_A$
Carbono	14.8
Hidrogeno	3.7
Oxigeno	7.4
Nitrógeno	15.6
Bromo	27
Cloro	24.6
Flúor	8.7
Yodo	37
Azufre	25.6
Cierre de anillos	
De 3 átomos	-6
De 4 átomos	-8.5
De 5 átomos	-11.5
De 6 átomos	-15
Naftaleno	-30
Antraceno	-47.5

Para calcular el coeficiente de transferencia de masa K, el modelo de Film Theory relaciona números adimensionales para describir la transferencia de masa convectiva en una membrana.

El número de Sherwood (Sh) relaciona el coeficiente K las dimensiones de la membrana en términos del diámetro hidráulico ( $d_h$ ) y coeficiente de difusividad (D), y el número de Reynolds (Re) el comportamiento del flujo. En general, los valores de Re inferiores a 1800 se consideran flujo laminar, mientras que un valor de Re superior a 4000 se considera como flujo turbulento. El número de Schmidt (Sc) es una medida adimensional de la relación de transferencia de momento a transferencia de masa. A continuación se presentan las relaciones teóricas de los números adimensionales mencionados.

$$\text{Sh} = \text{Número de Sherwood} = \frac{k d_h}{D} \quad (1.19)$$

$$\text{Re} = \text{Número de Reynolds} = \frac{d_h V \rho}{\eta} \quad (1.20)$$

$$\text{Sc} = \text{Número de Schmidt} = \frac{\eta}{\rho D} \quad (1.21)$$

Donde:

V: velocidad de flujo en la alimentación

$d_h$ : Diámetro hidráulico

$\eta$ : Viscosidad

$\rho$ : Densidad

D: difusividad

$$\text{Si } \text{Re} > 4000, \text{ Sh} = 0.023(\text{Re})^{0.8} (\text{Sc})^{0.33} \quad (1.23)$$

$$\text{Si } \text{Re} < 1800, \text{ Sh} = 1.86 (\text{Re})^{0.33} (\text{Sc})^{0.33} (d_h/L)^{0.33} \quad (1.24)$$

### 1.7.2 Software simuladores del proceso de membranas

La simulación de procesos se utiliza para evaluar en forma rápida un sistema con base en una representación del mismo, mediante modelos matemáticos. La solución de éstos se lleva a cabo por medio de programas de computadora y permite tener un mejor conocimiento del comportamiento del sistema en estudio (Martínez, 2000).

Algunos simuladores describen el proceso de membrana mediante un balance de materia, energía y eventualmente la cinética, la termodinámica y la velocidad de transferencia, lo cual es útil para predecir el comportamiento de un proceso. Entre los softwares que se pueden utilizar para simular procesos de operaciones unitarias, se encuentra el “DWSIM, chemical process simulator”, el cual es un simulador de procesos, que debe su nombre a las iniciales de los creadores y a que es un simulador, el cual es de código abierto y descarga libre, desarrollado por Daniel Medeiros y un equipo de programadores e ingenieros, en el año 2006.

DWSIM está programado en conformidad con el estándar CAPE-OPEN, el cual es un estándar de ingeniería de procesos que promueve la interoperabilidad de las soluciones de simulación que permite combinar interfaces de componentes de modelamiento de diferentes softwares entre sí.

Los resultados del simulador DWSIM arrojan un balance de las corrientes de entrada y salida del proceso en estudio.

## 2 METODO

El procedimiento y la descripción de las actividades que se llevan a cabo y que se van a realizar se presentan en el diagrama de la Figura 2.1, que a continuación describe.

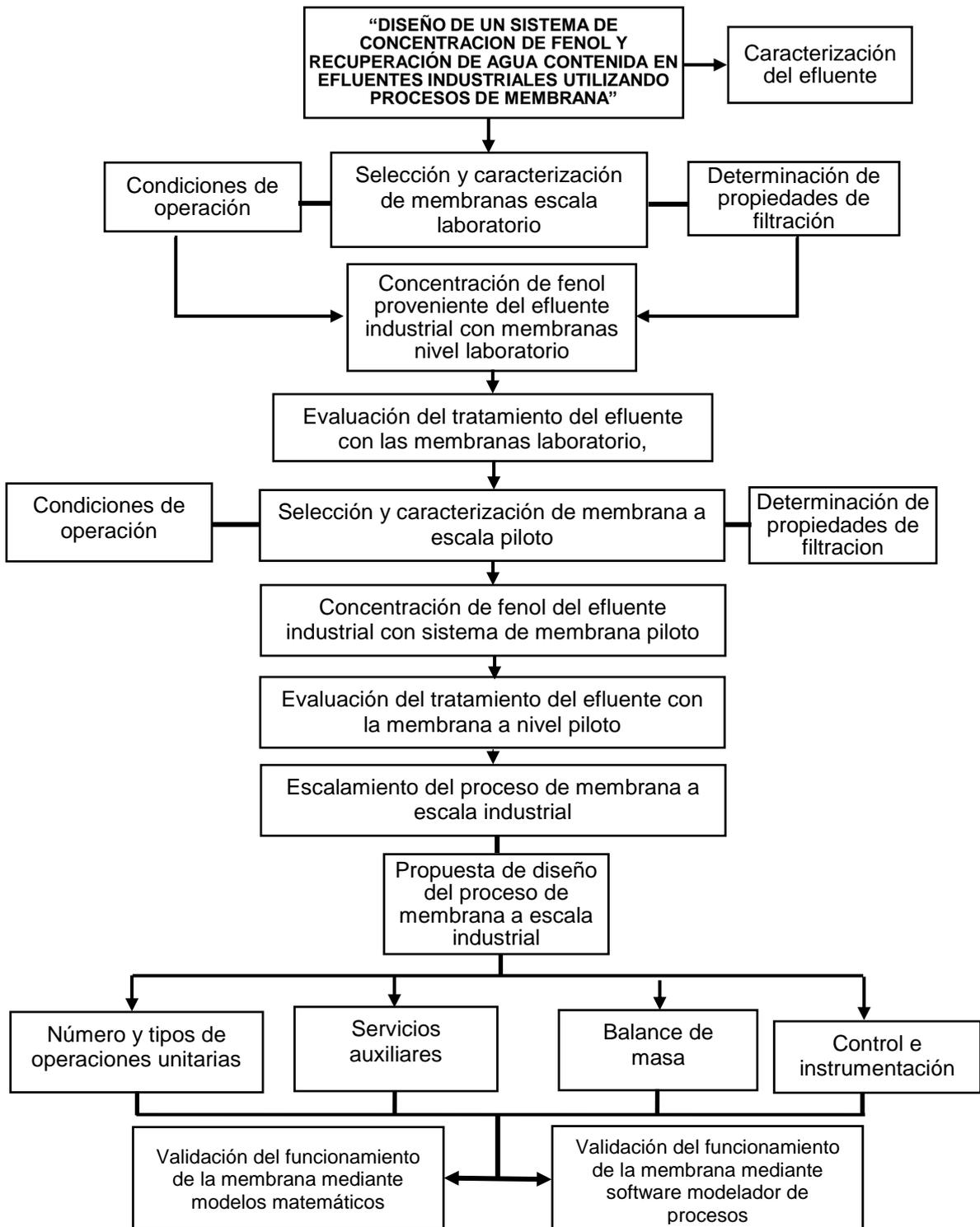


Figura 2.1 Etapas de la investigación.

## 2.1 Caracterización del efluente fenólico

Para llevar a cabo la investigación, se contó con cinco lotes de agua de proceso de 8 L cada uno, proveniente de una industria de resinas fenólicas. Antes de la caracterización de las muestras, se realizó una filtración por vacío, para lo cual se ocupó papel filtro Wattman No. 5. La caracterización del efluente consistió en una serie de pruebas que se describen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Parámetros de caracterización del efluente y los métodos para su caracterización.

Parámetro	Método	Equipos
pH	Análisis de agua, determinación del pH- método de prueba. (NMX-AA-008-SCFI-2000)	Potenciómetro Denver instrument
Conductividad	Análisis de agua – determinación de la Conductividad electrolítica - método de prueba. (NMX-AA-093-SCFI-2000)	Conductímetro Schott
DQO.	Análisis de agua - determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.- método de prueba. (NMX-AA-030/1-SCFI-2008)	HACH DR 2000
Formaldehído	ASTM Designación D2194-02. Método de prueba estándar para la concentración de formaldehído en soluciones.	Equipo de titulación
Turbiedad	Análisis de agua - determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas método de prueba. (NMX-AA-038-SCFI-2001)	Micro Turbidímetro HF scientific
Fenoles totales	Análisis de agua - determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratada. método de prueba (NMX-AA-050-SCFI-2001)	Espectrofotómetro (Lambda 36)

A) Para la medición de pH del efluente se empleó un potenciómetro portátil “Denver Instrument” modelo UP-10. Previamente, el equipo se calibró con soluciones buffer de 4 y 7 y la muestra se atemperó a 25 °C.

B) Para la medición de conductividad se utilizó un conductímetro portátil marca “Schott”, con el cual se realizaron las mediciones de acuerdo a la norma NMX-AA-093-SCFI-2000.

C) La determinación de la concentración de fenol se llevó a cabo mediante el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina. Para ello se realizó previamente una destilación del efluente de acuerdo a la norma mexicana NMX-AA-050-SCFI-2001, para determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

La destilación se realizó con un equipo “Corning 24/40”, se tomaron alícuotas de 75 mL de la muestra. Se ajustó previamente el pH a un valor aproximado de 4, se empleó para ello una solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M. El pH se verificó mediante un potenciómetro portátil “Denver Instrument” modelo UP-10, al mantener la muestra en constante agitación. Se destiló hasta reducir la cantidad de muestra a 67 mL, se retiró de la parrilla y, una vez que la muestra dejó de hervir, se agregaron 8 mL de agua destilada caliente y se continuó con el proceso. Se obtuvo con ello 10 mL de destilado. Posteriormente, con los datos obtenidos se construyeron las curvas de calibración.

Se realizaron lecturas a una longitud de onda de 510 nm, en un equipo espectrofotómetro UV-VIS marca “Perkin Elmer” modelo lambda 35, de acuerdo a la norma mexicana NMX-AA-050-SCFI-2001 para determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

1. El procedimiento para la determinación de fenoles fue el siguiente: se construyó una curva de calibración, se preparó una serie de estándares de fenol de 10 mL, a partir de una solución patrón de fenol de 10 mg/L. La concentración de las soluciones estándar se presenta en la tabla 2.2, donde se indica además la cantidad de agua y solución patrón necesaria para la realización de cada estándar.

Tabla 2.2 Preparación de las soluciones estándar de fenol para la determinación de fenoles totales, método colorimétrico.

Agua (mL)	Solución patrón de fenol (mL)	Concentración (mg/L)
10	0	0
8	2	2
6	4	4
4	6	6
2	8	8

2. Posteriormente se prepararon las soluciones que se agregan a cada una de las soluciones estándares y muestras de fenol. En la tabla 2.3 se presenta la preparación de cada uno.

Tabla 2.3 Preparación de las soluciones para la determinación de fenoles totales.

Solución	Reactivos	Cantidad	Aforo (ml)
Hidróxido de amonio (NH <sub>4</sub> OH)	Hidróxido de amonio (NH <sub>4</sub> OH) como NH <sub>3</sub>	30 ml	100
Tampón (ajusta a pH 9.5 por adición de solución de (NH <sub>4</sub> OH))	Cloruro de amonio (NH <sub>4</sub> Cl) Tartrato de sodio potasio tetrahidratado (KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O)	7 g 10mg	50
4 amino antipirina (C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O)	4 amino antipirina (C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O)	0.1 g	5
Ferrocianuro de potasio	Ferrocianuro de potasio C <sub>6</sub> FeK <sub>3</sub> N <sub>6</sub>	1 g	5

Una vez realizadas dichas soluciones, se fueron agregando a cada uno de los estándares y a las muestras en el siguiente orden: 1mL de tampón, 0.4 mL de solución de 4-aminoantipirina y 0.2 mL de ferrocianuro de potasio para el desarrollo de color.

3. Inmediatamente se agita cada estándar, para homogeneizar el desarrollo del color, se continuó inmediatamente con las lecturas de los mismos en el espectrofotómetro a 510 nm, para realizar la curva de calibración, se colocó previamente un blanco control de agua destilada en la celda para ajustar la absorbancia a 0.

4. Una vez construida la curva de calibración, ésta se utilizó como referente para la determinación de fenoles totales en el efluente.

5. Para la determinación de fenoles en el efluente, se probaron diferentes diluciones del destilado para su lectura, se usaron los siguientes factores de dilución de 10, 20, 30 y 50. Posteriormente se adicionaron los reactivos en las mismas proporciones que se indican en el punto 2. Por último se procedió a las lecturas.

Cabe aclarar que el método tiene un alcance de hasta solo 1 mg/L de fenol, de acuerdo a la norma de fenoles totales, por lo que para muestras de mayor concentración se debe realizar disoluciones con factores que logren ubicarse dentro del rango disponible.

D) En la medición de turbiedad se utilizó un turbidímetro portátil marca Thermoscientific modelo Orion AQ4500, el cual emplea una serie de soluciones estándar de 0, 10, 100 y 1000 NTU. Con cada una de estas soluciones se calibró el equipo antes de realizar las mediciones, para posteriormente tomar las lecturas de las diferentes muestras.

E) Se determinaron los sólidos totales de las muestras de agua de proceso, de acuerdo a la norma oficial mexicana NOM-AA-34-1976, para análisis de agua y determinación de sólidos.

F) La demanda química de oxígeno DQO fue determinada mediante las normas NMX-AA-030/1-SCFI-2012 y NMX-AA-030/2-SCFI-2 011, para muestras que presentan alta carga orgánica. Las soluciones empleadas y su composición se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Soluciones para determinación de DQO.

Solución	Composición
Digestora 0.025 M.	10.216 g de dicromato de potasio 167 mL ácido sulfúrico concentrado (98%) 33 g sulfato de mercurio Aforado a 1L con agua destilada
Solución de ácido sulfúrico-sulfato de plata	15 g de sulfato de plata Aforado a 1L con ácido sulfúrico (98%)
Solución de biftalato de potasio	0.851 g de biftalato de potasio Aforado a 1L con agua destilada
Solución de dicromato de potasio 0.025	9 g de dicromato de potasio Aforado a 1L con agua destilada

Para llevar a cabo este análisis, se siguieron tres etapas descritas a continuación:

#### 1. Prueba presuntiva

Se realizó una prueba presuntiva con diluciones de la muestra que se quiere analizar al 1, 2, 5 y 10 %, para determinar la concentración más adecuada para

el análisis de DQO. Antes y después de 30 minutos de digestión se observó que las muestras no presentaran una coloración turquesa, lo cual es señal de que se tiene que realizar una segunda dilución. Las muestras aceptables presentan tonalidades amarillas, naranjas como se muestra en la figura 2.2.



Figura 2.2 Muestras preparadas para digestión.

## 2. Digestión

La digestión se realizó en un digestor HACH modelo DRB 200, con capacidad para 15 muestras. Antes de comenzar con la digestión, se inició el programa de precalentamiento del equipo hasta alcanzar 150 °C.

Seleccionada la dilución adecuada, respecto al punto anterior, se prepararon las muestras a digerir en el siguiente orden: en tubos de digestión se colocaron 1.5 mL de solución digestora, una alícuota de 2 mL de la muestra a analizar y 3.5 mL de solución de ácido sulfúrico-sulfato de plata.

Se taparon los tubos para homogeneizar la mezcla con agitación suave, se liberaron los vapores producidos debido a la reacción exotérmica, se limpiaron los tubos y fueron colocados en el digestor. Una vez montadas las muestras se seleccionó en el digestor el modo COD con un tiempo de 120 minutos. Cada análisis se hizo con un control de 200 mg/L de DQO, un blanco con agua destilada y cada muestra con su repetición. Concluido el proceso de digestión, las muestras se retiraron del digestor y se enfriaron a temperatura ambiente para poder ser evaluadas.

### 3. Determinación de DQO

La determinación de DQO se realizó mediante el método colorimétrico, con ayuda de un espectrofotómetro UV/VIS marca Perkin Elmer modelo Lambda XLS, se midió la absorbancia del Cromo III a una longitud de onda de 620 nm, para un intervalo de 0 a 1000 mg/L; se realizó una curva estándar de calibración, para dicha curva se prepararon disoluciones en concentraciones de 0, 20, 50, 100, 500, 1000 y 1500 mg/L de biftalato de potasio previamente seco a 105 °C durante dos horas. Se usaron tubos de digestión comerciales marca HACH con un rango de 20 a 1500 mg de DQO (figura 2.3), para asegurar la reproducibilidad de la transmisión óptica. En cada tubo se adicionaron 2 mL de una de las disoluciones antes mencionadas de biftalato de potasio y se realizó la digestión de acuerdo al inciso 2 de esta sección. Una vez digeridas, las muestras se retiraron del digestor, se dejaron enfriar y se limpiaron minuciosamente. Las mediciones de absorbancia se efectuaron en los tubos que fungieron como celdas y fueron convertidas a valores de DQO (NMX-AA-030/2-SCFI-2011). Cabe mencionar que si no se cuenta con tubos comerciales en los que se encuentra la mezcla de reactivos mencionados en la tabla 2.4, es necesario la preparación de estos, la cual está establecida en la misma tabla.



Figura 2.3 Coloración de los tubos ocupados para la determinación de DQO.

G) La determinación de formaldehído se realizó de acuerdo al método estándar internacional de medición de concentración de formaldehído en soluciones.

1 El procedimiento fue el siguiente: se preparó la serie de soluciones descritas en la tabla 2.5:

Tabla 2.5. Soluciones para determinación de formaldehído.

Solución	Composición
Solución de sulfito de sodio (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	126 g de sulfito de sodio anhidro Aforado a 1 L con agua destilada
Solución 0.5 N de ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	35 ml de ácido sulfúrico Aforado a 1 L con agua destilada
Indicador timolftaleína	25 mg de timolftaleína disueltos en 25 ml de alcohol etílico Aforado a 250 ml de alcohol etílico

Se vertieron 50 ml de solución de sulfito de sodio en un matraz erlenmeyer, añadiendo de 2 a 5 gotas de indicador, se neutralizo con la solución de ácido sulfúrico tapándolo inmediatamente, posterior a esto se agregó 1 g de la muestra del efluente, tapando de nuevo el matraz y agitando suavemente. Se añaden de nuevo de 3 a 5 gotas obteniendo una coloración azul tenue. Por último se titula con la solución de ácido hasta alcanzar el punto no coloreado, realizando esto por duplicado para cada muestra.

El porcentaje en peso de formol se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$F = \frac{(V)(N)(0.03003)}{m} \times 100$$

Donde:

F: contenido de formol en %

V: volumen de ácido requerido para titular la muestra, en ml

N: normalidad del ácido

0.03003: peso equivalente del formol

m: peso de la muestra en gramos

## 2.2 Concentración de fenol a partir del efluente fenólico, con membranas a escala laboratorio

Para llevar a cabo la evaluación la concentración de fenol del efluente industrial, se utilizó la UF. El sistema fue probado con tres membranas: dos comerciales poliméricas identificadas como ACP-0013 y una cerámica no comercial identificada como C-0150.

En la tabla 2.6 se presentan las características de las membranas a escala laboratorio utilizadas para el tratamiento del efluente industrial.

Tabla 2.6 Características de las membranas de UF utilizadas en la concentración de fenol a escala laboratorio.

Membrana	Material	Configuración	Módulo	Umbral de corte (kDa)	Longitud (mm)	Área de filtración (m <sup>2</sup> )	Presión máxima (bar)
Polimérica ACP-0013	Poliacrilonitrilo	Fibra hueca	Carcasa cilíndrica	13	130	0.017	1
Cerámica C-0150	TiO <sub>2</sub> y ZrO <sub>2</sub>	Tubular	Carcasa cilíndrica	150	297	0.0055	7

En la figura 2.4 se muestran los módulos de las membranas polimérica y cerámica. Ambas cuentan con 2 entradas y 2 salidas.

Si la alimentación es por el interior de la membrana, A1 representa la alimentación, A2 representa la corriente del concentrado, de esta forma B2 representa la corriente del permeado, por lo que B1 no es utilizado en este arreglo.

Si la alimentación es por el exterior de la membrana, B1 representa la alimentación por el exterior de la membrana, A2 representa la corriente del concentrado y B2 representa la corriente del permeado, en tanto que A1 no se utiliza en este arreglo.

Los módulos con las membranas fueron adaptados a un sistema de filtración, cada uno por separado, el cual consta de una bomba peristáltica unida al módulo de la membrana, con el correspondiente tubo de material polimérico o mangueras y manómetros a la entrada y salida de la membrana, además de válvulas para controlar la PTM.

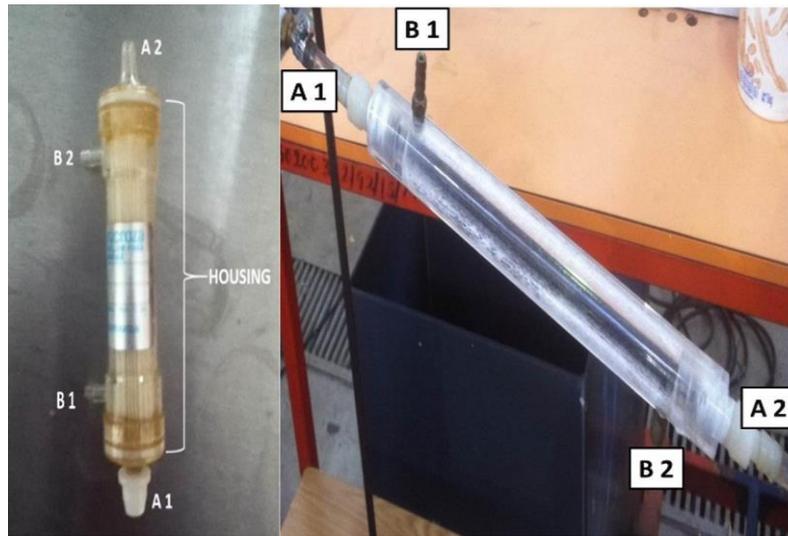


Figura 2.4 Módulos de membrana polimérica y cerámica a escala laboratorio

Las membranas fueron acopladas a un sistema de filtración compuesto por una bomba Heidolph modelo PD 5206. El funcionamiento del sistema de membrana polimérica se describe a continuación en la figura 2.5, donde se muestra el equipo utilizado bajo este arreglo y en la figura 2.6, el diagrama que describe el proceso correspondiente.

La alimentación estuvo contenida dentro de un recipiente de 1 L (1). Con ayuda de la bomba (2) se transportó hacia el módulo (3). A la entrada del módulo se encuentra un manómetro (4) para medir la presión de entrada. El fluido entró tangencialmente al interior de las fibras del módulo de fibra hueca (5) se obtuvieron dos corrientes: una de permeado y una de retenido. El permeado se recolectó por la parte superior izquierda del módulo (9) y se dirigió a un recipiente en el que se guardó (10). A la salida del concentrado se encuentra el manómetro en donde se tomó la presión de salida (6). Después hay una válvula con la que se controló manualmente la presión (7). Por último, el concentrado (8) es dirigido al recipiente de alimentación (1) para su recirculación.

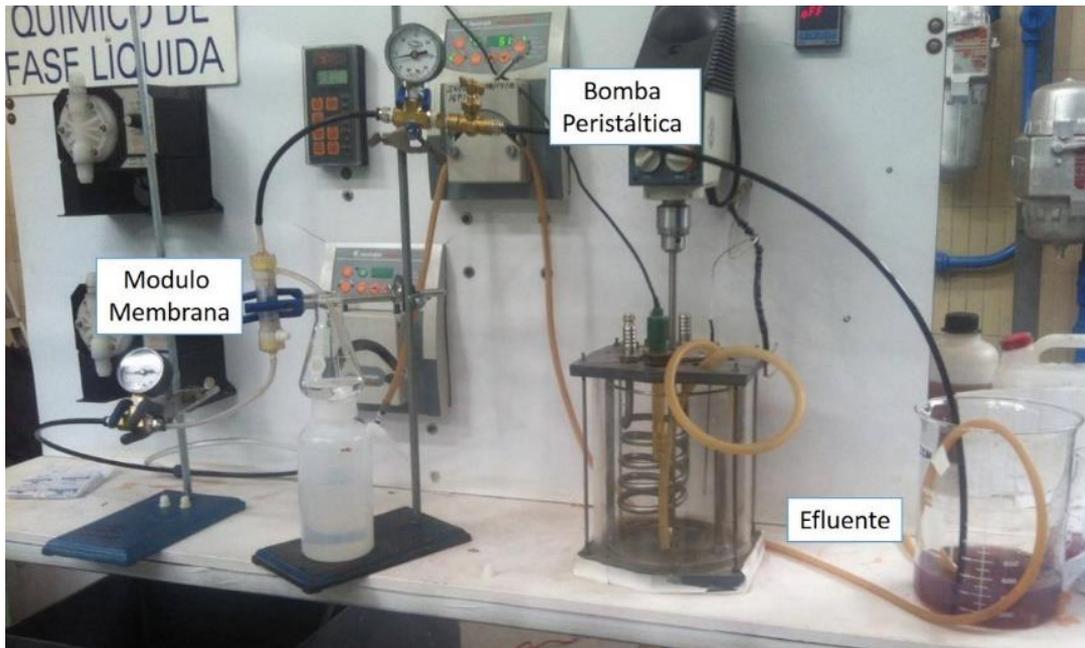


Figura 2.5. Equipo de tratamiento de ultrafiltración con la membrana polimérica.

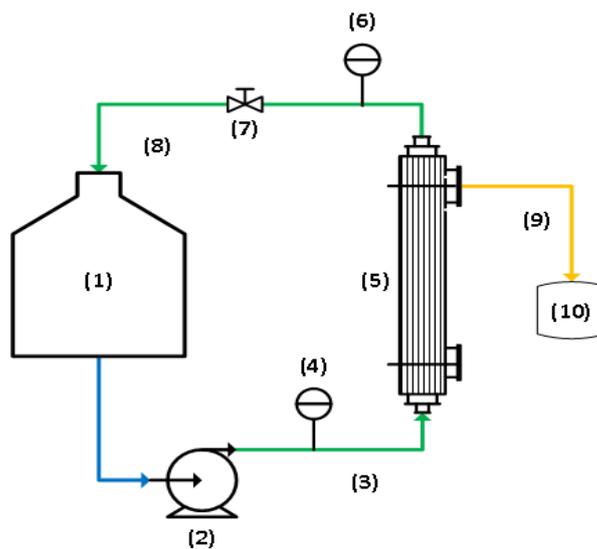


Figura 2.6. Diagrama del modo de operación del proceso de ultrafiltración con la membrana polimérica.

El modulo empleado para el caso de la membrana cerámica se presenta en la figura 2.7.

El equipo cuenta con una bomba peristáltica Heidolph modelo PD 5206, un módulo de membrana tipo tubular, en el cual está soportada la membrana cerámica sostenida mediante conexiones de tipo rosca. Dichas conexiones están conectadas a los manómetros de entrada y salida. Después del manómetro de salida se encuentra la válvula con la que se controla la presión.

El diagrama del proceso se muestra en la figura 2.8, que consiste en un contenedor del efluente (1). Este es suministrado por la bomba peristáltica (2), y conducido hacia el módulo de la membrana con un tubo Tygon de PVC blando de 3.1 mm de diámetro interno (3). A la entrada del módulo se encuentra un manómetro (4) en donde se tomó la presión de entrada; el fluido entró tangencialmente al módulo (5). Una válvula a la salida a la membrana (7) se encuentra colocada para conservar la presión en la membrana, la cual fue tomada con el manómetro (6). De la membrana se obtuvieron dos corrientes: la que atravesó la membrana (permeado) (9) y otra parte fue rechazado (retenido) (8).

El permeado se acumuló sobre la superficie exterior de la membrana, se recogió en la parte inferior derecha del módulo y fue almacenado en un depósito de permeado (10). El concentrado se recirculó al tanque de alimentación (1) ya que al igual que con la membrana polimérica se trata de un proceso continuo, con una velocidad de alimentación de 0.135 m/s, una PTM de 1.6 bar, a una temperatura ambiente y la velocidad de la bomba fue de 60 RPM. En la caracterización de las membranas se consideraron las condiciones de operación que rigen el proceso y sus propiedades de filtración o permeación. A continuación se mencionan los parámetros que fueron determinados.

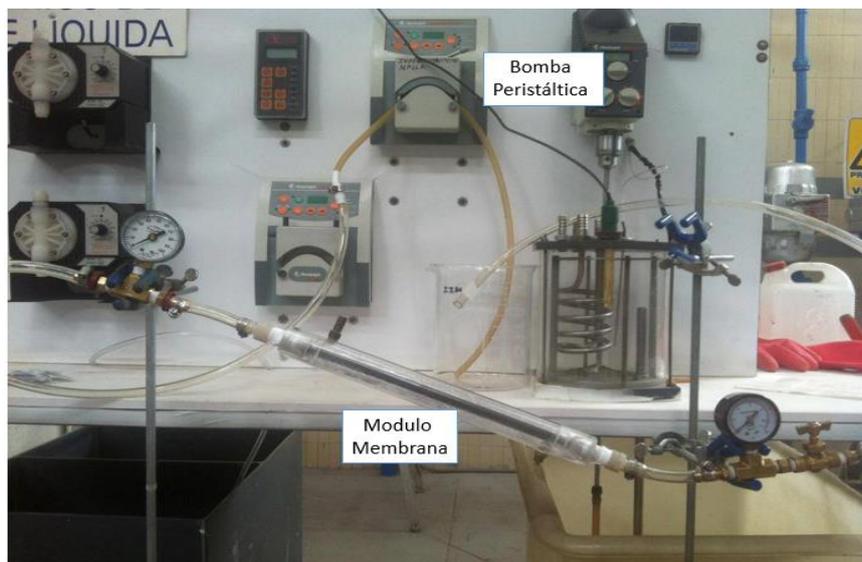


Figura 2.7. Equipo de tratamiento de ultrafiltración con la membrana cerámica.

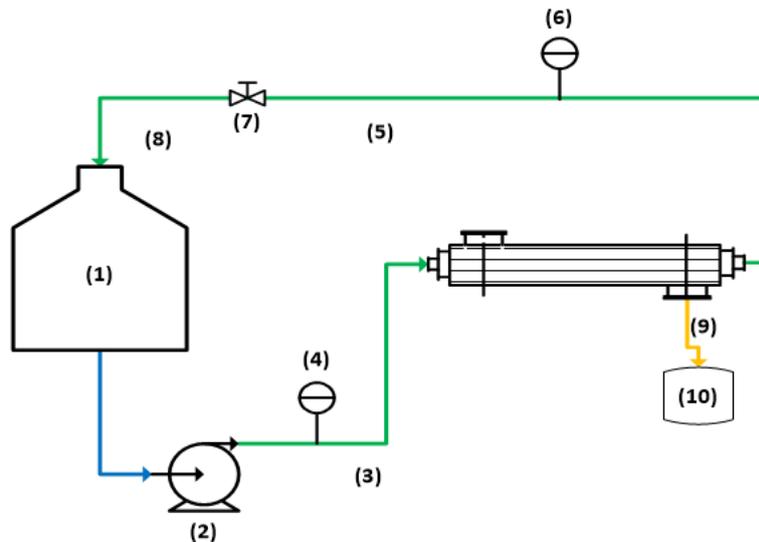


Figura 2.8. Esquema de la integración de una membrana cerámica al proceso de ultrafiltración.

### 2.2.1 Determinación de las características de operación de las membranas a escala laboratorio

Se determinaron las condiciones de operación de las membranas utilizadas, de acuerdo a las características del efluente. Estas condiciones fueron la PTM y la  $V_f$ . El efecto de estas variables se midió en función de la densidad de flujo de permeado ( $J_p$ ), se trabajó durante una hora de operación, se ocupó agua destilada a temperatura ambiente, de tal forma que el flujo de alimentación libre de partículas proporcionó el valor máximo de  $J_p$  que fuera posible obtener con las membranas.

La PTM se calculó con la ecuación (1.1) de este documento, se trabajó en un rango de operación dentro de los parámetros límites de las membranas utilizadas, de manera que se registraron y regularon las presiones de entrada y salida. La presión de entrada ( $P_e$ ) se reguló al variar la potencia de la bomba y la de salida ( $P_s$ ) al reducir el flujo del concentrado con la válvula colocada a la salida del proceso. El efecto de la PTM se midió a partir de  $J_p$  a través de la ecuación 1.6; se realizaron varias corridas experimentales para cuantificar el volumen del permeado ( $V_p$ ) (Benítez et al. 2006).

La determinación de la  $V_f$  se realizó al medir el volumen de agua suministrado por la bomba, para ello se midió el caudal que circula en el interior de la membrana ( $F_a$ ) cada diez minutos, dividiendo dicho valor entre el área transversal de la membrana ( $a_{tm}$ ) utilizada en cada se realizaron los cálculos mediante la ecuación 1.3.

Se determinaron las propiedades de filtración de las membranas que fueron: el coeficiente de permeabilidad hidráulica ( $L_p$ ), la densidad de flujo de permeado ( $J_p$ ) y la resistencia hidráulica ( $R_m$ ).

A)  $L_p$  se determinó a partir de los valores obtenidos previamente de la relación de  $J_p$  para una PTM dada, se utilizó la ecuación (1.12).

B)  $J_p$  se estableció como el volumen de permeación en un tiempo y área determinado de las membranas. Esta característica se determinó mediante la ecuación (1.6) (Bonilla, 2011):

Este parámetro se obtuvo al medir la cantidad de agua permeada cada 5 minutos, al considerar el área de las membranas de 170 cm<sup>2</sup> para la membrana polimérica y 55.98 cm<sup>2</sup> para la membrana cerámica. En el caso del suministro de la muestra, se midió el flujo cada 3 minutos, se hicieron diversas corridas hasta encontrar la estabilidad de ambas.

C) La  $R_m$  se determinó al hacer circular por las membranas agua destilada, midiendo las presiones de entrada ( $P_e$ ) y salida ( $P_s$ ), a una potencia determinada de la bomba, para poder determinar el  $\Delta P$  y evaluar  $J_p$  en esas condiciones. Al tener estos datos se calculó  $R_m$  con la ecuación (1.11), se consideró la viscosidad absoluta del agua ( $\mu$ ) a temperatura ambiente.

## 2.2.2 Determinación de las características de funcionalidad de las membranas a escala laboratorio, para la concentración de fenol

Al finalizar las condiciones de operatividad, se realizó la operación del tratamiento del efluente industrial, utilizando las tres membranas descritas anteriormente. En cada caso se consideraron diferentes modos de operación.

Colocación de las membranas en forma seriada, la primera se hizo utilizando las dos membranas poliméricas de 13 kDa (denominado PP) y la segunda, colocando en primer orden la membrana cerámica de 15 kDa, seguido de la membrana polimérica de 13 kDa (denominado CP), en las figuras 2.9 y 2.10 se muestran los esquemas de ambos arreglos.

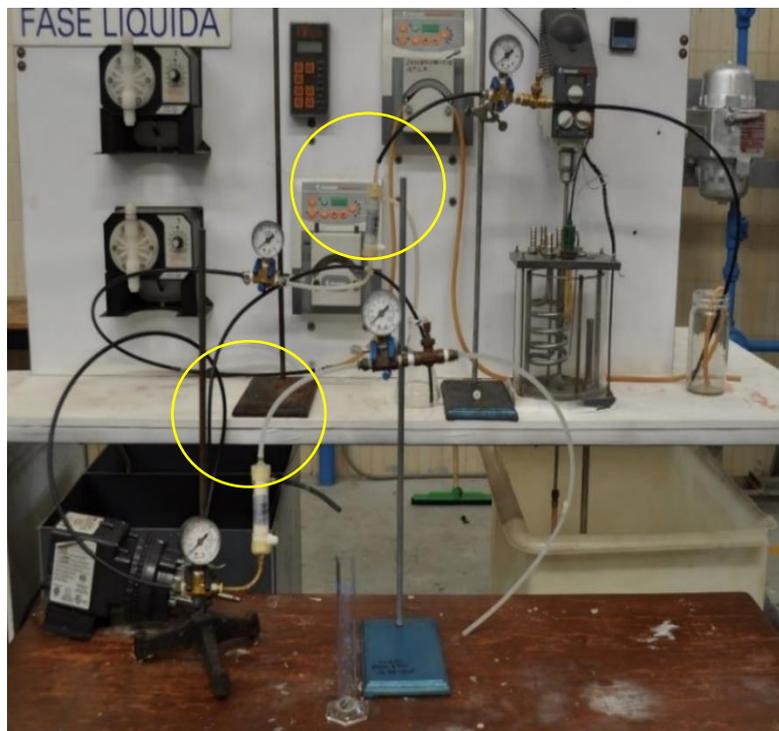


Figura 2.9. Esquema del arreglo de la membrana PP.

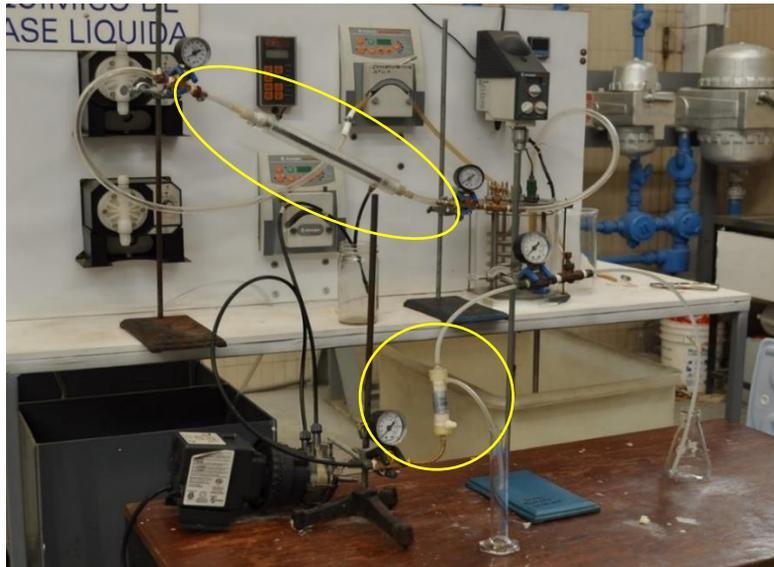
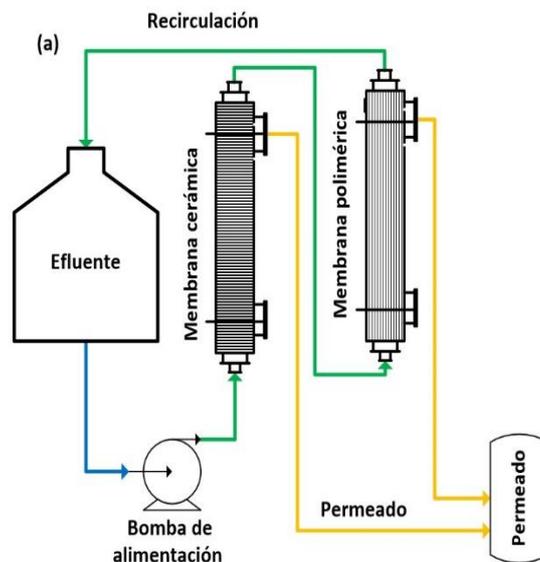


Figura 2.10. Esquema del arreglo de la membrana CP.

Se consideraron tres configuraciones utilizando la seriación de las membranas de forma PP y OP. Enseguida se describe cada configuración. En las figuras 2.11-2.13 se presentan los diagramas de las tres configuraciones de procesos de membrana utilizadas para el tratamiento del efluente, de acuerdo a la concentración del fenol.

Configuración 1. Un solo paso. Consiste en recircular la corriente del rechazo hasta concentrar el efluente a un volumen mínimo, mientras que el permeado es recogido de forma continua.



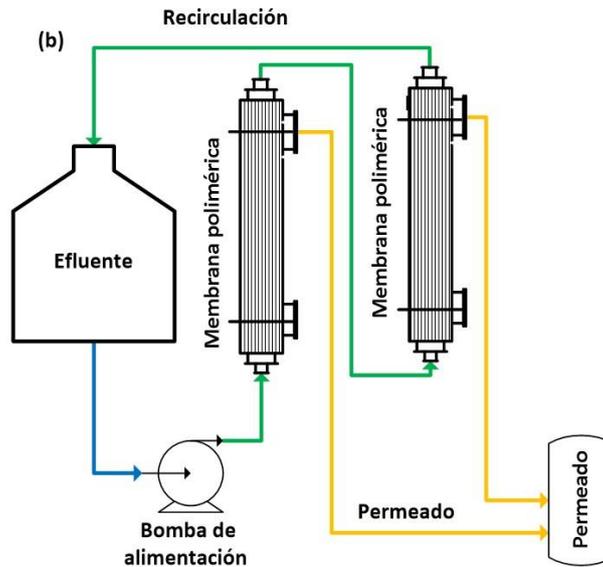
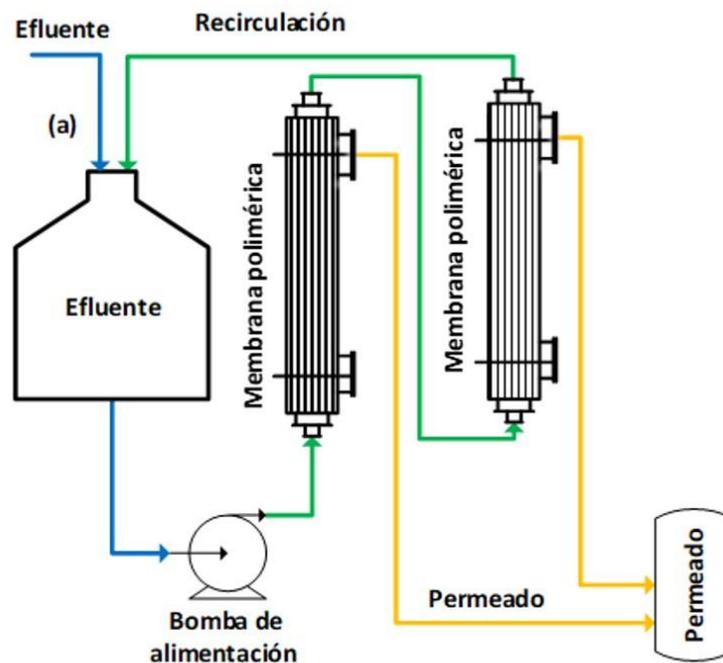


Figura 2.11 Diagramas de operación de cada arreglo para la configuración 1, (a) arreglo CP, (b) arreglo PP.

Configuración 2. Diafiltración.1 Se opera de la misma forma que la de un solo paso, pero se mantiene el mismo nivel volumétrico en el recipiente del efluente o de alimentación, para lo cual se agrega constantemente el mismo efluente industrial a dicho depósito, a fin de mantener no solo el mismo nivel si no las mismas características del efluente y el permeado.



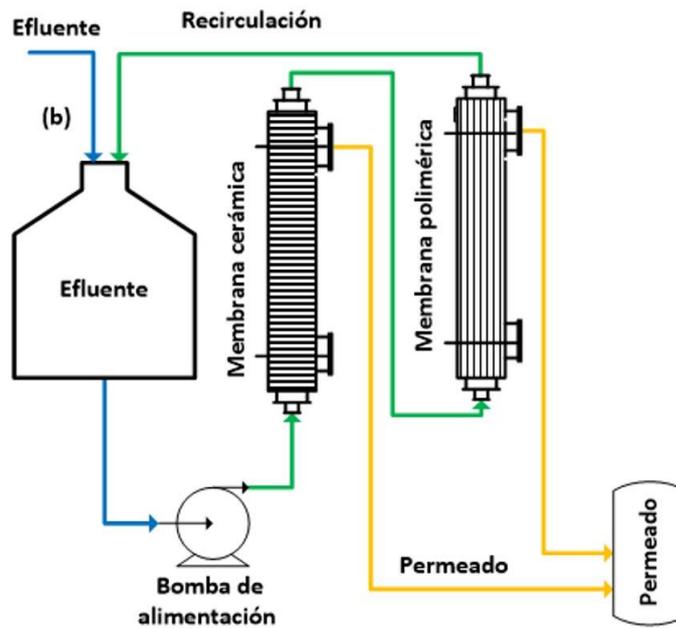
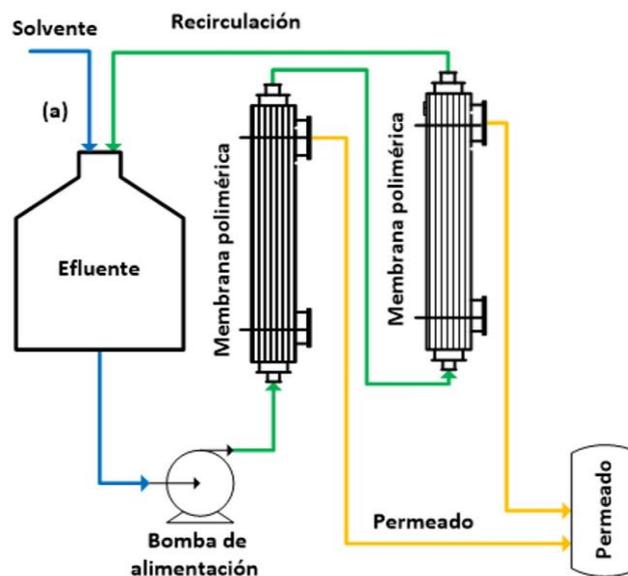


Figura 2.12. Diagramas de operación de cada arreglo para la configuración 2, (a) arreglo PP, (b) arreglo CP.

Configuración 3. Diafiltración 2. La configuración utilizada también corresponde a una diafiltración, salvo que en ésta se mantiene el mismo nivel del recipiente del efluente de alimentación, adicionando un solvente, que en este caso fue agua destilada. De esta forma se conservan las características iniciales del efluente a tratar y de las corrientes de permeado y concentrado.



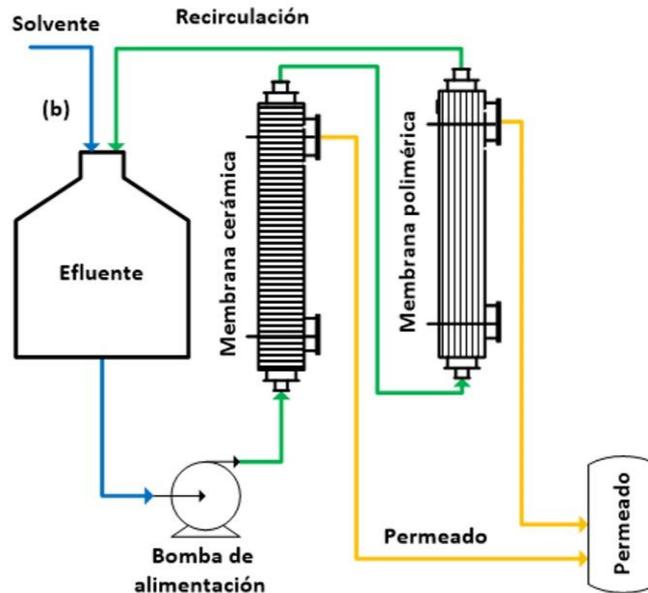


Figura 2.13 Diagramas de operación de cada arreglo para la configuración 3, (a) arreglo PP, (b) arreglo CP.

Respecto a cada configuración marcada en el punto anterior, se recabaron datos de funcionalidad de las membranas para la concentración de fenol, de acuerdo a condiciones de operación, tiempo de filtración y ciclos de limpieza.

Se estableció de igual manera, el procedimiento de limpieza de las membranas con la finalidad de eliminar el posible depósito de partículas en su superficie y conservar la membrana en buenas condiciones, sin obstrucción de poros. La forma en que se evaluó el ensuciamiento interno de la membrana fue a través del efecto producido en la disminución de  $J_p$  y tiempo de operación, así como el aumento brusco de la PTM en la membrana, durante el proceso. Para determinar la recuperación de la membrana después de lavado o retrolavado, se utilizó como referente, el valor de  $L_p$  obtenido en su caracterización.

### 2.2.3 Determinación de la calidad del concentrado de fenol y corriente de permeado de las membranas a escala laboratorio

La calidad de los permeados y concentrados obtenidos se determinaron mediante los parámetros fisicoquímicos marcados en el punto 2.1, provenientes

de los diversos arreglos y configuraciones realizadas mediante los procesos de membrana a escala laboratorio, a fin de conocer la eficiencia de tratamiento de cada uno de ellos.

### 2.3 Concentración del fenol a partir del efluente fenólico utilizando membranas a escala piloto

Conforme a los resultados previos de los sistemas a escala laboratorio, fue seleccionada una membrana comercial nivel piloto de material polimérico, con similar umbral de corte que la utilizada a nivel laboratorio, la cual corresponde aproximadamente una membrana polimérica comercial identificada como ACP-2053. En la tabla 2.7 se muestran las características de la membrana a escala piloto seleccionada la cual corresponde a una membrana polimérica comercial marca PALL modelo ACP-2053.

Tabla 2.7 Características de la membrana de UF a escala piloto.

Membrana	Material	Configuración	Módulo	Umbral de corte (kDa)	Longitud (mm)	Área de filtración (m <sup>2</sup> )	Presión máxima (bar)
Polimérica ACP-2053	PAN	Fibra hueca	Cilíndrico	13	552	0.6	5

En la figura 2.14 se muestra el módulo de la membrana a nivel laboratorio (ACP-0053) y el módulo de la membrana a nivel piloto (ACP-2053).

Ambos sistemas cuentan con 2 entradas y 2 salidas y, de acuerdo a la forma en que son operadas, se tiene que, si la alimentación es por el interior de la membrana, A1 representa la alimentación, A2 representa la corriente del concentrado y B2 representa la corriente del permeado, por lo que B1 no es utilizado en este arreglo. Si la alimentación es por el exterior de la membrana, B1 representa la alimentación por el exterior de la membrana, A2 representa la corriente del concentrado y B2 representa la corriente del permeado, por lo que A1 no es utilizado en este arreglo.



Figura 2.14. Módulos de membrana, a escala laboratorio (izquierda) y piloto (derecha).

El módulo de membrana ACP-2053 se adaptó a un equipo de filtración, el cual consta de un sistema mecánico conformado por una bomba peristáltica (2), un sistema hidráulico que lo conforman las conexiones de entrada y salida, (3) que son ocupadas tanto para la bomba peristáltica como para el módulo de membranas, y un sistema eléctrico y de control que consta de: un presostato el cual es un interruptor de presión que cierra o abre un circuito eléctrico dependiendo de la lectura de presión de un fluido y el programa para controlar el proceso de filtración PLC por sus siglas en inglés (controlador lógico programable), el cual es capaz de automatizar los ciclos de filtración y los ciclos de limpieza (4); dichos elementos se distribuyeron dentro de un espacio compacto como se muestra en la figura 2.15.

El diseño del sistema piloto aportó una mayor capacidad y mejoras al tratamiento, tomando en cuenta que en el aspecto mecánico, la bomba peristáltica impulsa el agua a niveles más amplios de caudal, presión y velocidad.

En la parte hidráulica se contemplaron elementos de seguridad: un presostato y válvulas de seguridad en las corrientes de entrada y de concentrado del sistema. Por último, en la parte eléctrica, tomando en cuenta tiempos de operación y presiones generadas, el circuito eléctrico permite controlar el proceso de filtración con ayuda de un PLC.



Figura 2.15. Equipo de tratamiento de ultrafiltración escala piloto.

### **2.3.1 Determinación de las características de operación de la membrana a escala piloto**

Para llevar a cabo el tratamiento del efluente, a escala piloto, se determinaron las propiedades de operatividad de la membrana indicada, el coeficiente de permeabilidad hidráulica, la densidad de flujo del permeado y la resistencia hidráulica. El coeficiente de permeabilidad hidráulica ( $L_p$ ) se determinó a partir de los valores obtenidos previamente de la relación de  $J_p$  para una PTM dada,

se utilizó la ecuación (1.12). La densidad de flujo de permeado se estableció como el volumen de permeación en un tiempo y área determinados de la membrana. La  $R_m$  se obtuvo al hacer circular por la membrana agua destilada. Para ello se midió la presión de entrada ( $P_e$ ) y salida ( $P_s$ ), a una potencia determinada de la bomba, para poder determinar el  $\Delta P$  y evaluar  $J_p$  en esas condiciones. Al tener estos datos se calculó  $R_m$  con la ecuación (1.11), se consideró la viscosidad absoluta del agua ( $\mu$ ) a temperatura ambiente.

### **2.3.2 Determinación de las características de funcionalidad de la membrana a escala piloto en la concentración del fenol**

Respecto a la configuración seleccionada para el tratamiento mediante el sistema piloto, se recabaron datos de funcionalidad de las membranas para la concentración de fenol. Los factores que se consideraron fueron: condiciones de operación, tiempo de filtración y ciclos de limpieza. Estas condiciones fueron la PTM y la  $V_f$ . El efecto de estas variables se midió en función de la densidad de flujo de permeado ( $J_p$ ). Se ocupó agua destilada a temperatura ambiente, de tal forma que el flujo de alimentación libre de partículas proporcionó el valor máximo de  $J_p$  que fuera posible obtener con la membrana.

Para la determinación de los cálculos de PTM y  $V_f$  de la membrana piloto se siguieron los pasos marcados en el punto 2.2.2.

Al finalizar los procesos de concentración de fenol, se realizó la limpieza de la membrana de acuerdo a la naturaleza de las sustancias que forman parte del efluente, ya que sustancias de tipo orgánicas, como las encontradas en los efluentes tratados, son removidas con una solución de hipoclorito de sodio (<200mg/L), en combinación con hidróxido de sodio (0.4%). El proceso de limpieza consistió en hacer pasar agua destilada o desionizada por un lapso de 30 minutos. Posterior a esto se drenó por completo el sistema y se procedió a alimentar la solución de limpieza por un lapso de tiempo de 60 minutos. La presión de trabajo, PTM, fue de 1 bar; se realizaron los pasos mencionados al menos dos veces. Cabe mencionar que, en los procesos de limpieza, las

corrientes de permeado y concentrado son recirculadas al tanque de alimentación.

### **2.3.3 Determinación de la calidad del concentrado de fenol y la corriente de permeado de la membrana a escala piloto**

De acuerdo al modo de operación de la membrana a escala laboratorio, se realizó el tratamiento del efluente a escala piloto en función de la concentración del fenol, mediante una recirculación continua.

De igual forma que en los experimentos a nivel laboratorio, con la unidad nivel piloto se determinó la calidad de los permeados y concentrados obtenidos mediante los parámetros fisicoquímicos marcados en el punto 2.1, con la finalidad de detallar la eficiencia del tratamiento.

### **2.4 Escalamiento del proceso de membranas a escala industrial para la concentración del fenol a partir del efluente fenólico**

A partir de los datos obtenidos mediante la evaluación del tratamiento del efluente industrial, a escala laboratorio y piloto, se realizó el escalamiento del proceso de membrana para la concentración de fenol a escala industrial utilizando la teoría de similitud mecánica; se consideraron los aspectos que marca dicha teoría y que se indican en la tabla 2.8. Los parámetros indicados fueron determinados en la etapa a escala laboratorio y piloto.

Tabla 2.8. Aspectos a cumplir para el escalamiento por similitud mecánica.

Aspectos considerados en la similitud	Parámetros de la membrana piloto que se conservan en el escalamiento
Geométrico/características de la membrana	Umbral de corte y tamaño de poro de la membrana
Dinámico/condición de presión de operación en la membrana	PTM
Cinemático/condición de velocidad de flujo en la membrana	$V_f$

Las relaciones de las dimensiones a escalar, de acuerdo a Millward et al. (1996) y Ball (2000) (escalamiento por similitud), fueron el área de la membrana y el caudal alimentado, dadas bajo la relación (2.4).

$$\frac{A_1}{Q_1} = \frac{A_2}{Q_2} \quad (2.4)$$

Donde  $A_1$  y  $Q_1$  representan el área y el caudal de alimentación a la membrana del módulo a nivel piloto. Estos valores fueron,  $A_1$  de  $0.6 \text{ m}^2$  y  $Q_1$  de  $38 \text{ L/h}$ , mientras  $A_2$  y  $Q_2$  representan el área y el caudal de alimentación del sistema industrial. En este caso, el dato conocido es el caudal requerido a nivel industrial, el cual corresponde a  $2200 \text{ L/h}$ . Mientras que  $A_2$  es el área buscada para ese caudal.

Una vez determinada el área requerida, se consultaron catálogos de membranas comerciales que cumplieran con la similitud establecida a partir de los datos de la membrana a nivel piloto.

## **2.5 Propuesta de diseño del proceso de concentración de fenol utilizando procesos de membrana a nivel industrial**

Para conformar la propuesta del diseño del proceso de membrana a nivel industrial, se consideró la membrana a esta escala, la información encontrada en los experimentos realizados a nivel laboratorio y piloto, y se integraron las operaciones unitarias implicadas en el proceso, los servicios auxiliares necesarios por operación unitaria, los respectivos balances de masa y la instrumentación necesaria en el sistema, con lo que se obtuvo una propuesta del proceso para concentración de fenol.

## **2.6 Validación del proceso de membrana para la concentración de fenol mediante el comportamiento del flujo de permeado**

Con el fin de tener la certeza de poder realizar una simulación que explique de manera adecuada el comportamiento del permeado de la membrana, y con esto la validación del diseño a nivel industrial, se procedió a realizar el modelamiento matemático de los experimentos a escala laboratorio, piloto y los esperados a nivel industrial, a fin de analizar el ajuste de los datos experimentales al modelo utilizado.

El modelo empleado para este propósito fue basado en la determinación de flujos de permeados,  $J_p$  teórico, a través del tiempo de operación de la membrana. El modelo utilizado fue el de polarización o ensuciamiento dado por la teoría de film, conocida por "Film Theory" (Sablani et al. 2001). El modelo describe el comportamiento de  $J_p$  durante el proceso de membrana.

Para aplicar este modelo se realizaron los pasos siguientes:

Se consideraron datos obtenidos de manera experimental en las escalas de laboratorio y piloto, como lo son: velocidad de flujo,  $V_f$ , PTM y concentración de fenol en las corrientes de permeado y concentrado (valores obtenidos de los distintos experimentos en función de tiempo y presión), denotados por  $C_g$ ,  $C_p$  y  $C_b$ .

Con respecto a los números adimensionales, el  $Re$  se calculó mediante la ecuación (1.20) para cada escala de membrana estudiada. El  $Sh$  mediante la ecuación (1.19) y para el  $Sc$  se utilizó la ecuación (1.21).

En el cálculo de  $Sc$  se requirió calcular el valor de coeficiente de difusión ( $D$ ), el cual se obtuvo mediante la ecuación de Wilke-Chand (1.17).

Con los valores anteriores se encontró el coeficiente de difusión  $K$ , y se substituyó en el modelo de concentración de polarización de Film Theory, dado por la ecuación (1.14).  $C_g$ ,  $C_p$  y  $C_b$  corresponden a los valores de concentración de fenol

en la alimentación, en el permeado y concentrado, respectivamente. Para los cálculos se consideró que las condiciones son las mismas para cualquier escala.

El mismo procedimiento se realizó para los procesos laboratorio y piloto a fin de validar los valores de  $J_p$  experimentales y determinar los valores teóricos correspondientes a nivel industrial.

En la tabla 2.9 se presentan los datos calculados y utilizados para determinar a  $J_p$  teórico mediante el modelo de Film Theory.

Tabla 2.9. Datos utilizados para la determinación de  $J_p$  teórico mediante el modelo de "Film Theory".

Parámetros utilizados	Simbología y unidades	Escala de la membrana		
		Laboratorio	Piloto	Industrial
Diámetro hidráulico de la membrana	dh (cm)	1.4	1.4	1.4
Longitud de la membrana	L (cm)	13	55	1129
Velocidad de flujo	Vf (m/s)	$4.90 \times 10^{-5}$	$4.61 \times 10^{-5}$	$4.61 \times 10^{-5}$
Presión transmembrana	PTM (bar)	0.5	1.03	2.5
Densidad	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.963	0.963	0.963
Viscosidad	$\mu$ (cp)	1.002	1.002	1.002
No de Reynolds	Re	175.70	2128.52	6749.25
No de Sherwood	Sh	22.265	31.486	28.83
No de Schmidt	Sc	981.602	981.602	981.602
Coefficiente de difusividad	D (cm <sup>2</sup> /s)	$1.06 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-5}$
Volumen molar de líquido saturado	Va (cm <sup>3</sup> /mol)	103.4	103.4	103.4
Coefficiente de transferencia de masa	K (L/m <sup>2</sup> h)	60.6852	85.788	81.308

## **2.7 Validación del proceso de concentración de fenol, mediante la valoración del funcionamiento de la membrana**

La validación del proceso estudiado, mediante la valoración del funcionamiento de la membrana, se basó en la determinación del balance de masa de las corrientes de entrada y salida de la membrana. Para ello, se utilizó un software libre de procesos, llamado “DWSIM simulator”, el cual es un simulador con una interfaz gráfica intuitiva que contiene varias operaciones unitarias. Entre ellas se incluye la separación mediante membranas de filtración (DWSIM, 2018).

Para la simulación se utilizaron los datos experimentales provenientes de los resultados a nivel laboratorio, planta piloto y para nivel industrial. En lo que concierne a concentraciones de fenol, los parámetros de entrada necesarios para la simulación fueron basados en flujos volumétricos, flujos máscos o flujos molares. Es pertinente mencionar que, los compuestos químicos utilizados en la simulación se limitaron a una mezcla de fenol y agua, sin tomar en cuenta cualquier otro compuesto presente en el efluente estudiado.

Los pasos utilizados para correr la simulación fueron los siguientes:

- 1) Se declararon las operaciones de la unidad, equipos auxiliares, conexiones y válvulas implícitas en el proceso de recuperación de fenol. Según la longitud de la membrana a escala industrial y las características de los efluentes fenólicos, se consideró una operación de sedimentación como unidad previa a la UF y dos módulos de membrana de la UF, ensamblados en paralelo, así como, bombas peristálticas de alimentación y recirculación.
- 2) Se ingresó la información de los efluentes fenólicos, dimensiones y condiciones de operación de las membranas, tales como, flujo de alimentación del efluente fenólico, presión de operación, porcentajes molares de fenol en efluentes y temperatura de alimentación; así como, número de unidades de membrana, área y longitud.
- 3) Se corrió la simulación, que incluyó el diagrama de flujo principal que consta de una entrada, el módulo de membrana y dos salidas (flujos de permeado y rechazo), así como el balance de masa.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Caracterización del efluente fenólico

En la figura 3.1 se presenta una imagen de muestras de distintos lotes de efluentes obtenidos de la industria de resinas.

Es de notar que dichos efluentes se caracterizan por el penetrante olor a fenol y una coloración intensa en tonalidades rosa-morado o en ocasiones en tonos ámbar o transparentes. Dicho cambio en la coloración se debe a la oxidación del fenol y puede deberse al tiempo en que fueron almacenados o al tipo de resinas del cual provengan.

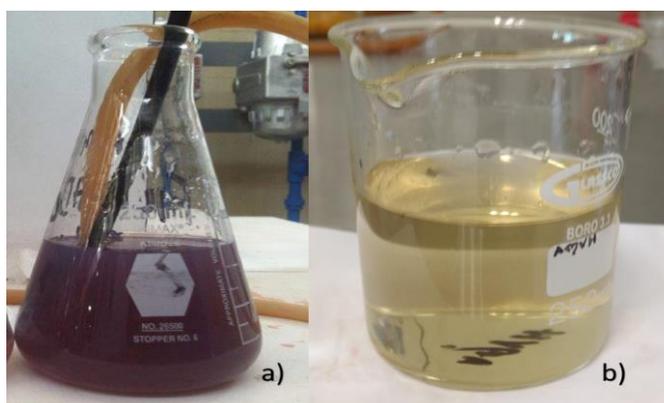


Figura 3.1. Imagen representativa de muestras del efluente industrial, a) tonos rosa-morado, b) tonos ámbar.

En la tabla 3.1 se muestra los resultados obtenidos de la caracterización del último efluente analizado, en comparación con el promedio encontrado de anteriores lotes.

Tabla 3.1. Caracterización de lotes del efluente industrial

Lote	Fenoles totales (mg/L)	Formaldehído (%)	DQO (mg/L)	Turbiedad (NTU)	Conductividad (ms/cm)	Sólidos totales (g)	pH
1	14289.9	2.47	79881	287.54	256.22	3.20	6.6
2	21272.5	1.95	78500	2.13	91.2	3.28	4.2

De la tabla anterior se hace notar la variabilidad en la calidad de los efluentes; se destaca las altas concentraciones que se presentan con respecto a fenol y

DQO. Los valores de fenoles totales son representativos de los lotes estudiados, al igual que los valores de DQO, dando idea que la concentración de fenol aporta de un 20 a un 30 % del valor de DQO total. Otros compuestos como el formaldehído, el hidróxido de sodio, y los sólidos residuales, se encuentren formando parte del valor de DQO encontrado.

De igual manera, la coloración del efluente y los sólidos dispersos en el mismo hacen que presente valores elevados en turbiedad, conductividad y sólidos totales, que corroboran la alta contaminación del efluente industrial.

En comparación con otros autores, Castelo et al (2005) caracterizaron efluentes provenientes de una industria de resinas fenólicas. Los autores encontraron que la concentración promedio de fenoles totales fue 86900 mg/L. De igual forma, Urtiaga et al (2009), encontraron una concentración de fenoles totales de 100000 mg/L proveniente de un efluente fenólico, también de una industria de resinas. Los resultados de estos autores y de la presente investigación coinciden en que la concentración de fenol es alta en este tipo de efluentes.

## **3.2 Concentración de fenol a partir del efluente fenólico, utilizando membranas a escala laboratorio**

### **3.2.1 Características de operación de las membranas**

En la tabla 3.2 se presentan las densidades de flujo de permeado, el coeficiente de permeabilidad hidráulica y la resistencia hidráulica para ambas membranas estudiadas, polimérica y cerámica a diferentes PTM.

Las densidades de flujo de permeado en la membrana polimérica se presentan para tres diferentes presiones, 3, 5 y 7 psi, con una velocidad de la bomba de 61 revoluciones por minuto (RPM). La caracterización se probó hasta 7 psi, sin alcanzar la presión máxima (14.5 psi), ya que a valores cercanos a la presión máxima se encontró variación en la velocidad de flujo e inestabilidad en la permeación; por otro lado, también se consideró que, para su aplicación en el tratamiento del efluente, a presiones altas es posible que el fenol no sea retenido

por la membrana (debido al umbral de corte utilizado) y se vea reflejado en los permeados, por lo que se decidió realizar una caracterización con presiones máximas de 7 psi.

Tabla 3.2 Flujo de permeado ( $J_p$ ), coeficiente de permeabilidad ( $L_p$ ) y resistencia hidráulica ( $R_m$ ) en las membranas polimérica y cerámica a diferentes PTM.

Membrana	PTM (psi)	$J_p$ (L/hm <sup>2</sup> )	$L_p$ (L/hm <sup>2</sup> bar)	$R_m$ ( $\Delta P/\mu J_p$ )
Polimérica	3	1.27	12.97	8.66
	5	2.37	16.22	8.37
	7	88.2	10.81	7
Cerámica	14	7	6.62	25.1
	20	12	4.14	17.2
	40	16	3.47	13.4

Como puede observarse en la tabla 3.3, los valores de  $J_p$  van en aumento con la PTM, lo cual indica que el comportamiento de la membrana es el indicado. Esto es de acuerdo a lo que debe mostrar una membrana íntegra. Con respecto a la membrana cerámica, el efecto de la PTM sobre  $J_p$  se observa en la misma tabla, donde se aprecia que esta membrana presenta una resistencia mayor en comparación con la polimérica, lo que se atribuye al material de ésta y, por tanto, requiere de presiones mayores para llevar a cabo la permeación.

Se destaca la importancia en la determinación del intervalo de PTM en la operación de la membrana; en el caso de la cerámica se encuentra de 14 a 40 psi. Presiones mayores a este intervalo de operación no incrementarán rigurosamente el flujo de permeación  $J_p$  encontrado en esta membrana, por lo que un aumento de PTM solamente forzaría la bomba que transporta al fluido de alimentación y a las membranas que soportarían dicha presión.

El coeficiente de permeabilidad ( $L_p$ ) en las membrana polimérica y cerámica demostró que la permeación de cada membrana no se encuentra limitada por ensuciamiento o alguna falla, indicando también su entereza, y sus valores dependen tanto de la membrana como del sistema de filtración al que se encuentran adaptadas.

En este caso, el  $L_p$  mostró un valor adecuado y fue característico de cada membrana; un valor más pequeño podría indicar algún tipo de daño como fractura o abertura excesiva de los poros.

En lo que respecta a  $R_m$ , en ambas membranas se observa que una disminución conforme se aumenta la presión, lo cual es normal en una membrana íntegra. También se distingue que la  $R_m$  de la membrana cerámica disminuye drásticamente conforme va aumentando la presión. Esto debido a que este tipo de membrana soporta mayores presiones. Sin embargo, nótese que ambas membranas presentan valores de  $R_m$  muy cercanos en la máxima presión que soportan (de 8 a 8.5).

### 3.2.2 Características de funcionalidad de las membranas escala laboratorio para la concentración de fenol

En la tabla 3.3, se presentan los resultados de funcionalidad de las membranas para las tres configuraciones estudiadas, en las cuales se reportan la PTM, RPM,  $J_p$ , tiempo de operación, velocidad de flujo y coeficiente de permeabilidad obtenidos en cada caso.

Tabla 3.3. Resultados de la caracterización de las membranas mediante las tres configuraciones para ambos arreglos.

Configuración	Membrana	PTM (psi)	Vf (m/s)	$J_p$ (L/hm <sup>2</sup> )	Tiempo de operación (min)	$L_p$ (L/hm <sup>2</sup> bar)
1	Cerámica	20	2.85	2.7	90	4.8
	Polimérica	6	0.18	1.016	30	18.6
	Polimérica	6	0.98	4.35	30	18.3
	Polimérica	6	1.016	4.8	40	18.6
2	Cerámica	20	2.5	18.5	120	4.75
	Polimérica	6	0.9	4.6	60	18.7
	Polimérica	6	0.75	3.8	55	18.3
	Polimérica	6	0.88	3.9	60	18.4
3	Cerámica	20	1.8	18.4	120	5.08
	Polimérica	6	1.2	4.8	60	18.5
	Polimérica	6	1.2	4.8	60	18.5
	Polimérica	6	1.17	4.76	60	18.6

De la tabla anterior se puede observar que, respecto a valores de PTM y  $V_f$ , la membrana cerámica obtuvo valores mucho mayores, independientemente de la configuración utilizada. Esto debido a que por el material del que está constituida, puede trabajar con una mayor potencia de la bomba, soportar mayores PTM y una mayor  $V_f$ .

Respecto a la densidad de flujo de permeado, con la configuración 1 se obtuvo 12.9 L/hm<sup>2</sup>, con la configuración dos se obtuvo 30.8 L/hm<sup>2</sup> y la configuración tres se obtuvo 32.8 L/hm<sup>2</sup>. Por lo tanto, la configuración tres obtuvo la mayor cantidad de flujo de permeado, lo cual se atribuye a que en este arreglo se le adicionó solvente, en este caso agua destilada, lo cual provocó una dilución del efluente y por ende, aumento en la corriente de permeado.

Para las corrientes de concentrado, se observa que la configuración 1, presentó una mayor concentración de fenol, de acuerdo al objetivo de esta, por lo que este diseño se eligió para continuar con las otras etapas del trabajo. También se observó que los parámetros de  $J_p$  y otros derivados de éste presentan valores más altos en el arreglo PP (4.35 y 4.8 L/hm<sup>2</sup>), por lo que se considera que la membrana polimérica es más eficiente en comparación con la cerámica. Con respecto al arreglo PP, se muestra que el flujo es el mismo en ambas membranas P y P, esto es debido a su umbral de corte (13kDa), por lo que también se estableció que una sola membrana es suficiente para realizar la concentración de fenol.

Los tiempos de operación están basados, en el tiempo máximo de flujo de permeado constante sin que se presente una disminución en el valor mencionado, para lo cual la configuración 1 fue la que obtuvo menor tiempo de operación, en comparación con la configuración 2 y 3, que a los 120 min de operación, aún no presenta la colmatación.

Debido a que la configuración 1 se basó principalmente en la concentración de fenol; es decir que, toda la corriente de concentrado se recirculó a la alimentación y el permeado es recolectado durante ese tiempo, el volumen del alimento se disminuyó hasta un volumen crítico, concentrando dicho alimento, la solución

que ingresó a la membrana contiene mayor cantidad de solutos, lo cual provocó saturación y ensuciamiento en la membrana y, por tanto, se vio disminución en el flujo de permeado y tiempo de operación en flujo continuo.

El coeficiente de permeabilidad fue constante para ambos tipos de membrana, de acuerdo a la PTM a la cual trabajo cada una, de esta manera se verificó que la membrana se encontraba integra al momento de realizar cada experimentación.

Cabe mencionar que en la configuración 2 se mantuvo el nivel en el tanque de alimentación al agregar 70 mL de efluente cada 15 minutos, el volumen en el tanque fue de 500 mL. En la configuración 3, se mantuvo el nivel con un disolvente a fin de diluir la concentración de fenol en el efluente, dicho disolvente fue agua destilada la cual se agregó cada 16 minutos 70 mL.

De acuerdo a lo anterior, las configuraciones 2 y 3 arrojaron los flujos más altos de permeado y tiempos de operación. Esto debido a que se hizo una dilución de fenol en el tanque de alimentación por la adición de efluente y disolvente. Este tipo de configuraciones se emplean para obtener una mejor depuración de las corrientes de permeado, lo cual se vio reflejado en la caracterización de los permeados obtenidos mediante dichos procesos.

### **3.2.3 Calidad del concentrado de fenol y corriente de permeado de las membranas a escala laboratorio**

La caracterización de los permeados y concentrados de los diversos arreglos y configuraciones en los procesos de membrana, arrojó la calidad obtenida en el efluente tratado.

En la figura 3.2 se presenta una imagen del efluente inicial y tratado. El efluente industrial (color morado) y algunos permeados obtenidos (transparentes) para las configuraciones de membrana estudiadas. La imagen muestra que durante

el tratamiento con membranas hubo remoción de fenol, ya que la coloración del efluente está asociada a la presencia de fenol.



Figura 3.2. Permeados y concentrados obtenidos de las diversas experimentaciones escala laboratorio.

En la tabla 3.4, se presenta los datos de la caracterización fisicoquímica de todas las corrientes obtenidas (permeado y concentrado), para las configuraciones estudiadas.

Tabla 3.4. Características de calidad de las corrientes de permeado y concentrado de fenol proveniente de las membranas a escala laboratorio en las configuraciones estudiadas.

Configuración/ corriente		Fenoles totales (mg/L)	DQO (mg/L)	Turbiedad (NTU)	Conductividad (ms/cm)	Solidos totales (g)	pH
1	P	783.5	2855.9	1.4	116.8	1.17	6.8
	C	12750.9	68545.4	139	128	3.3	6.8
2	P	788.8	2607.2	2.6	120	1.15	7.1
	C	10694.6	65606.8	129	125	2.4	6.9
3	P	756.8	2889.6	1.9	115	1.3	7
	C	10432.4	65543.1	127	124	2.2	6.9

C: Concentrado

P: Permeado

Los datos muestran que todas las configuraciones son eficientes para la remoción de fenol y para reducir la DQO, ya que en las tres configuraciones se lograron porcentajes arriba del 90 % de remoción. La conductividad y sales disueltas tuvieron baja disminución y el pH se mantuvo neutro. Sin embargo, a través de los datos presentados en la tabla 3.5, se observa que el tiempo de concentración de fenol en forma continua en una membrana polimérica, configuración 1, en escala laboratorio, es de 30-40 min. Esto indica que la membrana presenta ensuciamiento; que se manifiesta a través de la disminución de  $J_p$  y el aumento brusco de la PTM, lo que indica que la membrana se debe someter a un proceso de limpieza para continuar con el proceso de concentración en forma continua. Este hecho se convierte en una desventaja, por lo cual se debe detener el proceso para llevar a cabo dicha limpieza.

Por tanto, con base en los anteriores resultados, se estableció que la membrana polimérica de 13 kDa es adecuada para llevar a cabo el tratamiento del efluente fenólico, arrojando un 90 % de concentración de fenol y bajo las menores condiciones de ensuciamiento.

En comparación con trabajos previamente publicados sobre tratamiento de fenol mediante procesos de membrana, existen trabajos en los cuales se ha estudiado la recuperación del fenol de la industria de resinas, como el de Paulo et al., (2002) o Correia et al., (2003). Para tal fin, ellos ocuparon membranas líquidas de emulsión, con lo que alcanzaron un 80 % de remoción de fenol a 40°C. Sin embargo, la concentración de fenol en el efluente fue de aproximadamente 700 mg/L. Cabe mencionar que para sus investigaciones tuvieron que hacer cambio de temperatura en sus efluentes y fue un parámetro importante para sus porcentajes de remoción, aspecto que en esta investigación no fue necesario, lo cual se atribuye al tipo y procesos de membranas utilizadas.

Por otro lado, investigaciones más recientes como la de Praveen et al., (2014), hacen uso de la impregnación de óxido de trioctilfosfina (TOPO) en membranas de fibra hueca de polipropileno para la extracción de fenol, de manera que obtuvieron sistemas que fueron eficientes de manera continua, con extracciones de hasta 2700 mg/L. Sin embargo, los residuos de TOPO y los generados en la

extracción de fenol de la membrana causan un problema secundario, ya que el TOPO es una sustancia tóxica.

Hemmati (2010), utilizaron reactores de membrana (MBR), y, posteriormente un proceso de membrana para el tratamiento de efluentes fenólicos, con lo que lograron una remoción de 80%, con una concentración inicial de 100 mg/L, mientras que Estrada (2016) utilizaron procesos de membrana y fotofenton, con efluentes de 2000 mg/L, y obtuvieron también 80% de remoción. Los efluentes provenían de una industria de refinería de petróleo.

Como se puede observar los procesos mencionados en la literatura se ha aplicado a efluentes con baja concentración. Además presentaron algunas desventajas con respecto al planteado a este trabajo, ya que algunas utilizan sustancias tóxicas, otros utilizan procesos alternos como fotofenton o MBR.

### **3.3 Concentración de fenol a partir del efluente fenólico, utilizando membranas escala piloto**

#### **3.3.1 Características de operación de la membrana escala piloto**

En la tabla 3.5 se presentan las propiedades de operatividad de la membrana que fueron a escala piloto: el coeficiente de permeabilidad hidráulica, la densidad de flujo de permeado y la resistencia hidráulica.

Tabla 3.5. Comportamiento del  $J_p$ ,  $L_p$  y  $R_m$  en la membrana escala piloto.

PTM (psi)	$J_p$ (L/hm <sup>2</sup> )	$L_p$ (L/hm <sup>2</sup> bar)	$R_m$ ( $\Delta P/\mu J_p$ )
15	39.83	11.38	28.5
17	46.08	11.13	24.9
20	54.54	14.2	16.7

La caracterización se probó a presiones intermedias bajas, sin alcanzar la presión máxima (40 psi) que soporta la membrana piloto, puesto que, al igual que en los experimentos a nivel laboratorio, valores cercanos a la presión

máxima se observó variación en la velocidad de flujo e inestabilidad en el flujo de permeado; de igual manera, se consideró que para su aplicación en el tratamiento del efluente, a presiones altas existe la posibilidad que la molécula fenol no sea retenido por la membrana (debido al umbral de corte utilizado) y se vea reflejado en la calidad de los permeados.

La medida del coeficiente de permeabilidad ( $L_p$ ), demostró que, la permeación de la membrana no está limitada por fenómenos de ensuciamiento, indicando su integridad y buen funcionamiento, además de que el sistema de filtración funciona óptimamente, siempre y cuando se opere de manera adecuada.

En este caso los valores de  $L_p$  mostraron ser los adecuados y fueron característicos de la membrana piloto, teniendo en cuenta que, si al aumentar la velocidad de la bomba se obtuvieran valores más pequeños de  $L_p$ , esto podría indicar algún tipo de daño, como fractura o abertura excesiva de los poros.

Los resultados de resistencia hidráulica de la membrana muestran que la  $R_m$  disminuye conforme se aumenta la presión, lo cual es un comportamiento correcto cuando se trata de una membrana íntegra, ya que en un sistema de filtración ideal, el valor de  $R_m$  tiende a disminuir conforme se aumente la presión en el sistema, con lo cual se verifica que dicha resistencia disminuye.

### **3.3.2 Características de funcionalidad de la membrana a escala piloto en la concentración del fenol**

En la figura 3.3 se presenta el diagrama de la configuración del proceso de membrana utilizada para el tratamiento del efluente, en función de la concentración del fenol, mediante una recirculación continua.

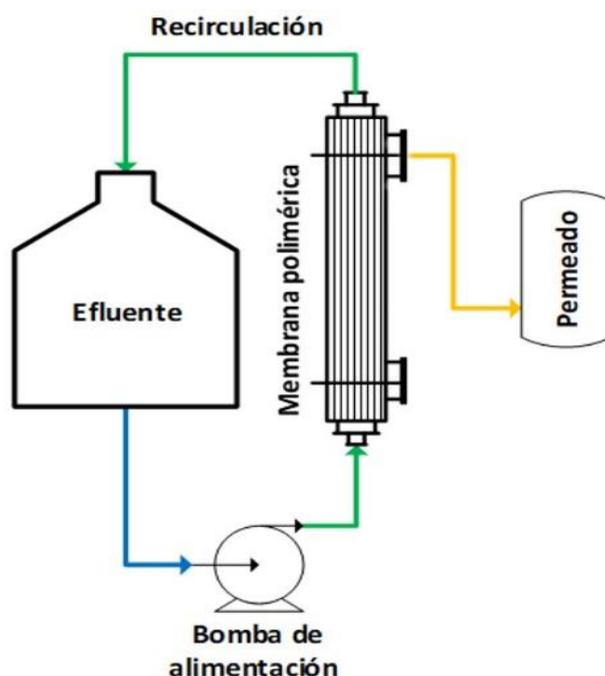


Figura 3.3. Diagrama de operación de la membrana escala piloto.

En primera instancia, en la tabla 3.6, se presentan los resultados de funcionalidad, en la cual se reportan la PTM, RPM,  $J_p$ , tiempo de operación, velocidad de flujo y coeficiente de permeabilidad a la cuál trabajó la membrana, a una velocidad de bomba de 65 RPM.

Tabla 3.6 Resultados de funcionalidad del equipo de membrana escala piloto.

RPM	PTM (psi)	Velocidad de flujo (m/s)	$J_p$ (L/hm <sup>2</sup> )	Tiempo de operación (h)	Coficiente de permeabilidad (L/hm <sup>2</sup> bar)
65	13	3	34.41	4.5	31.875

Los resultados muestran que el tiempo de operación fue de 4 horas y media, sin embargo esto no representa su tiempo máximo de operación, ni se debe a que se presentaron efectos de colmatación, lo que requerirá de paro de proceso, por el contrario, los experimentos fueron realizados a ese lapso de tiempo, como parámetro de control, aunque bien se podría continuar por un tiempo mayor. Los flujos de permeado fueron los adecuados de acuerdo a la caracterización realizada, presentando valores de  $J_p$  de 34.41 L/hm<sup>2</sup> para las RPM seleccionadas. La PTM no presentó un aumento significativo durante todo lo que duró la experimentación, aun cuando se trabajó con el efluente industrial, sin la

necesidad de pretratamientos como filtración convencional, lo que implica que hay estabilidad y efectividad en el sistema.

### 3.3.3 Calidad del efluente tratado mediante los procesos de membrana a escala piloto

La caracterización de los efluentes obtenidos en las experimentaciones da a notar la efectividad del sistema de membrana. Al lograr remociones deseables correspondieron a más del 80% en los parámetros de interés, como lo fue DQO. Respecto a los fenoles totales, se logró una concentración arriba del 60%. Este porcentaje es adecuado, si se considera que el efluente no recibió tratamiento previo y que eran condiciones más parecidas a las encontradas en condiciones industriales. Respecto a los demás parámetros medidos, fue notable la disminución de turbidez después de los tratamientos, como se puede observar en la figura 3.4, donde se observan ambas corrientes obtenidas, la de permeado y la de concentrado. El efluente no presentó valores altos de conductividad. Sin embargo, en los permeados siguió con valores similares, puesto que el umbral de corte presente en la membrana utilizada no es el adecuado para la separación de sales; razón principal causa para la presencia de altos valores en este parámetro.



Figura 3.4 Efluentes fenólicos posteriores al tratamiento, concentrado y permeado.

En la tabla 3.7 se presentan los resultados de caracterización de las corrientes de permeado y concentrado de los experimentos realizados con el sistema de membrana a escala piloto, las cuales fueron realizadas a una potencia de bomba de 65 RPM.

Tabla 3.7 Resultado de la caracterización de las corrientes de permeado y concentrado resultantes de la experimentación a nivel piloto.

Lote	corriente	Fenoles totales (mg/L)	Formaldehído (%)	DQO (mg/L)	Turbiedad (NTU)	Conductividad (ms/cm)	Sólidos totales (g)	pH
1	C	17995	0.32	59000	3.2	88.7	3.2	5
	P	8450	1.46	13050	0.2	85.3	0.65	6.5
2	C	18230	0.25	62666	4.8	86.4	2.8	6.5
	P	2963	1.7	10900	0.2	88.5	0.48	6.5

C: Concentrado

P: Permeado

Conforme a los buenos resultados obtenidos, en el sistema piloto se encontró que el proceso propuesto podría implementarse con éxito en una planta de mayor capacidad, como la industria de resinas de donde proviene el efluente estudiado.

En comparación con resultados ya publicados, Castelo y colaboradores en 2005, implementaron un sistema de membrana a escala piloto que denominaron “Sistema de membrana para la recuperación de aromáticos” en una planta de producción de resinas. La corriente de agua residual tenía concentraciones de fenol entre un 2 y un 8 % en peso, y obtuvieron corrientes depuradas con una concentración entre 0.1 y 0.5% en peso de fenol, lo cual fue suficiente para permitir un posterior tratamiento, por ejemplo, de tipo biológico, a dichos efluentes y disponer de ellos para el uso en servicios auxiliares o aguas de riego. Por otra parte las corrientes de concentrado contenían concentraciones de fenol que oscilaron entre 77-80% y 20-23 % en peso de agua, las cuales fueron recicladas exitosamente al proceso de fabricación de resinas.

### 3.4 Escalamiento del proceso de membranas a escala industrial para la concentración del fenol a partir del efluente fenólico

Para un caudal de alimentación ( $Q_a$ ) de 2200 L/h, provisto por la empresa de resinas fenólicas, el escalamiento dio como resultado una área de membrana de 34.73 m<sup>2</sup>. Después de considerar un 15 % del sobre diseño (Pascual, 2007), el resultado de esta área fue de 39.94 m<sup>2</sup>, la cual se sugiere repartir en un sistema de 2 módulos de membranas poliméricas modelo LGV-5210 colocadas por separado, a fin de tener un proceso de “redundancia” en el cual si una de las membranas se encuentra en periodo de limpieza la segunda entre en operación de manera automática, esto con el fin de no hacer ningún paro de proceso y se logre procesar el caudal requerido.

En la tabla 3.8 se presentan las características de la membrana seleccionada.

Tabla 3.8 Características de la membrana de UF escala industrial.

Membrana	Material	Configuración	Módulo	Umbral de corte (kDa)	Longitud (m)	Área de filtración (m <sup>2</sup> )	Presión máxima (bar)
Polimérica LGV-5210	PAN	Fibra hueca	Cilíndrico	13	2.2	40	3

A manera de resumen, en la tabla 3.9 se presentan las características de las membranas utilizadas en la experimentación y la diseñada para el proceso a escala industrial; se resaltan las similitudes y diferencias, el número de módulos ocupados y/o previstos, y los flujos de permeado máximos, con la eficiencia en cada caso. En la tabla se puede observar la relación existente entre el tipo de material. Las tres membranas de poliacrilonitrilo (PAN), con el mismo umbral de corte, los diámetros internos y externos de diámetro de partícula y tanto en el sistema piloto como industrial los mismo rangos de operación respecto a PTM a utilizar.

Tabla 3.9 Comparación de las membranas de UF en las distintas escalas estudiadas.

Escala	Material	Configuración	Qa (L/h)	Umbral de corte (kDa)	Longitud (mm)	Área de filtración (m <sup>2</sup> )	Presión máxima (bar)	Módulos	Flujo de entrada (L/h)
Lab.	PAN	Fibra hueca	1.1	13	130	0.017	1	1	0.085
Piloto	PAN	Fibra hueca	38	13	552	0.6	3	1	30
Industrial	PAN	Fibra hueca	2200	13	2000	40	3	2	1320

### 3.4.2 Propuesta de diseño del proceso de concentración de fenol utilizando procesos de membrana a nivel industrial

Para llevar a cabo el proceso a nivel industrial, la propuesta sugiere iniciar el tratamiento del efluente con la operación de sedimentación; esto con la finalidad de remover sólidos suspendidos y facilitar la segunda operación que corresponde a la concentración de fenol, con membranas de UF, y con esto hacer posible la recuperación de un 70 a un 90 % de fenol.

El proceso corresponde a una operación en flujo continuo, con recirculación de la corriente de rechazo para lograr concentrar el fenol.

En la figura 3.5 se presenta de manera general el diagrama del proceso para el tratamiento del efluente fenólico en el cual se simbolizan y codifican los equipos, válvulas, medidores de flujo, bombas y corrientes. De igual forma, en la tabla 3.10 se muestra un balance aproximado de volumen y concentración de fenol de las corrientes, donde se marcan 10 corridas experimentales, correspondientes a una hora en forma consecutiva.

De la tabla anterior se observa que, después de la última corrida, los flujos y concentraciones referentes a fenol muestran el máximo flujo de entrada y concentración de fenol que pudiese obtenerse con base en el balance establecido. Es de mencionar que dicha concentración se basa en un efluente correspondiente a la muestra del lote 1, en donde se logró una concentración del

75% del fenol en las corrientes de concentrado y un flujo de la corriente de recirculado de un 40% del flujo total a la entrada del proceso de membranas. Los valores marcados de flujo de entrada y concentración de fenol en el balance se deben a que en el proceso de sedimentación se plantea una pérdida del 5 % del volumen total de 2200 L/h y un 10 % del valor de concentración de fenoles totales, que es de 14289.9 mg/L.

Tabla 3.10. Balance de masa y concentración de fenol en las corrientes de entrada y rechazo (concentrado).

Corrida	Q alimentación (L/h)	Concentración de fenol en el flujo de entrada (mg/L)	Q permeado (L/h)	Concentración de fenol en la corriente de concentrado (mg/L)
1	2090	12986.50	0	0
1	2863.3	22726.37	773.37	9739.87
2	3123.4	30031.28	1033.49	17044.78
3	3219.65	35509.96	1129.65	22523.46
4	3255.25	39618.97	1165.25	26632.47
5	3268.43	42700.72	1178.43	29714.22
6	3273.3	45012.04	1183.31	32025.54
7	3275.1	46745.53	1185.11	33759.03
8	3275.8	48045.65	1185.81	35059.15
9	3276	49020.73	1186.02	36034.23
10	3276.08	49752.04	1186.11	36765.34

En la tabla 3.11 se describe una propuesta de los equipos y auxiliares que pueden utilizarse en el desarrollo del proceso de recuperación de fenol.

Tabla 3.11. Equipos de proceso y auxiliares.

Código	Equipo	Especificaciones
E-101	Intercambiador de calor	De placas
E-102	Sedimentador	Tipo lamelar
E-103, E-104	Membranas de UF	Fibra hueca
E-105	Bomba	Peristáltica
E-106	Bomba	Peristáltica
E-107	Condensador	De depósito de agua
E-108	Condensador	De depósito de agua
E-109	Tanque de almacenamiento	Depósito de efluente residual
E-110	Tanque de almacenamiento	Depósito de permeado
V-200 x 10	Válvulas	De globo
MF-300 x 4	Medidor de flujo	De área variable

Además, como parte del diseño del proceso de membranas a escala industrial, se sugiere la limpieza automática de las membranas cada 10 h de acuerdo al protocolo de limpieza para membranas de fibra hueca, el cual consiste en dos etapas:

La primera llamada CEB (del inglés “Chemically Enhanced Backwash”), en donde se inyectan en la línea de contra-lavado productos químicos. Se sugiere utilizar solución de NaOH para la limpieza y control de ensuciamiento orgánico, NaOCl para desinfección y HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para limpieza de residuos inorgánicos. Estas limpiezas requieren generalmente unos 5-20 minutos de reposo de los módulos de UF en la solución química para que se logre un mayor efecto. Es recomendable finalizar el CEB con un contra-lavado breve con agua, o incluso enviar a drenaje un cierto volumen de producto una vez que el sistema vuelve al modo de filtración.

También es recomendable realizar una limpieza intensiva al sistema, llamada CIP (del inglés “Cleaning In Place”), que se ejecuta periódicamente de forma manual, con unas frecuencias típicas de 1 a 3 meses. Antes de ejecutar la limpieza CIP se recomienda llevar a cabo una secuencia completa de contra-lavado, incluyendo aireación, drenaje del sistema, contra-lavado a través del puerto superior y contra-lavado a través del puerto inferior de la membrana, y repetir estos pasos de 3 a 8 veces para eliminar completamente los contaminantes que no requieren acción química.

Posteriormente, el sistema se drena por gravedad para eliminar el exceso de agua y evitar la dilución de la solución química. La solución química se recircula entonces por el exterior de las fibras, normalmente durante 30 a 60 minutos. Tras unos minutos de recirculación, se abre la válvula de permeado para que también esta corriente retorne al tanque de alimentación. Un aumento de temperatura de la solución hasta 40°C ayuda a mejorar la eficiencia de la limpieza.

Tras la etapa de recirculación se deja el sistema en remojo en la solución química, por un periodo que varía en función del grado y naturaleza del ensuciamiento (habitualmente de 60 a 90 minutos), para finalizar con una nueva

etapa de recirculación (20 a 30 minutos). Una vez que esta etapa de recirculación se completa, se lleva a cabo una etapa de aireación, seguida de drenaje, contra-lavado y desplazamiento final (enjuague), para eliminar completamente la solución química del sistema.

En la operación CIP se suele utilizar los mismos reactivos químicos que en los procedimientos CEB, pero habitualmente a mayores concentraciones. Si se desea realizar varias limpiezas CIP con diferentes reactivos químicos, es necesario llevar a cabo todos los pasos descritos anteriormente para cada solución química de limpieza. En la tabla 3.12 se muestran los valores habituales utilizados en secuencias de lavado de los módulos de membrana de UF de fibra hueca.

Tabla 3.12. Condiciones sugeridas para la limpieza de las membranas en el proceso de concentración de fenol.

Frecuencia de contra-lavado		20-60 min.
Duración del contra-lavado		40-120 seg.
Aireación	Presión máxima de entrada	2.5 bar
	Duración	20-60 seg.
	Caudal por módulo	5-7 Nm <sup>3</sup> /h
	Calidad del aire	Aire comprimido libre de aceites
CEB	Frecuencia	Depende de la aplicación
	Duración	Inyección de reactivos: 40-120 s. Remojo: 5-20 min.
	Reactivos	0.1% HCl, 2% A. cítrico 0.05% NaOH + 0.1% NaOCl
CIP	Frecuencia	Depende de la aplicación y valor alcanzado de PTM.
	Duración	2-4 horas (incluyendo recirculación, remojo y enjuague final)
	Caudal por modulo	1 m <sup>3</sup> /h
	Reactivos	0.2% HCl; 2% ácido cítrico u oxálico 0.1% NaOH + 0.2% NaOCl
	Temperatura	10-40°C

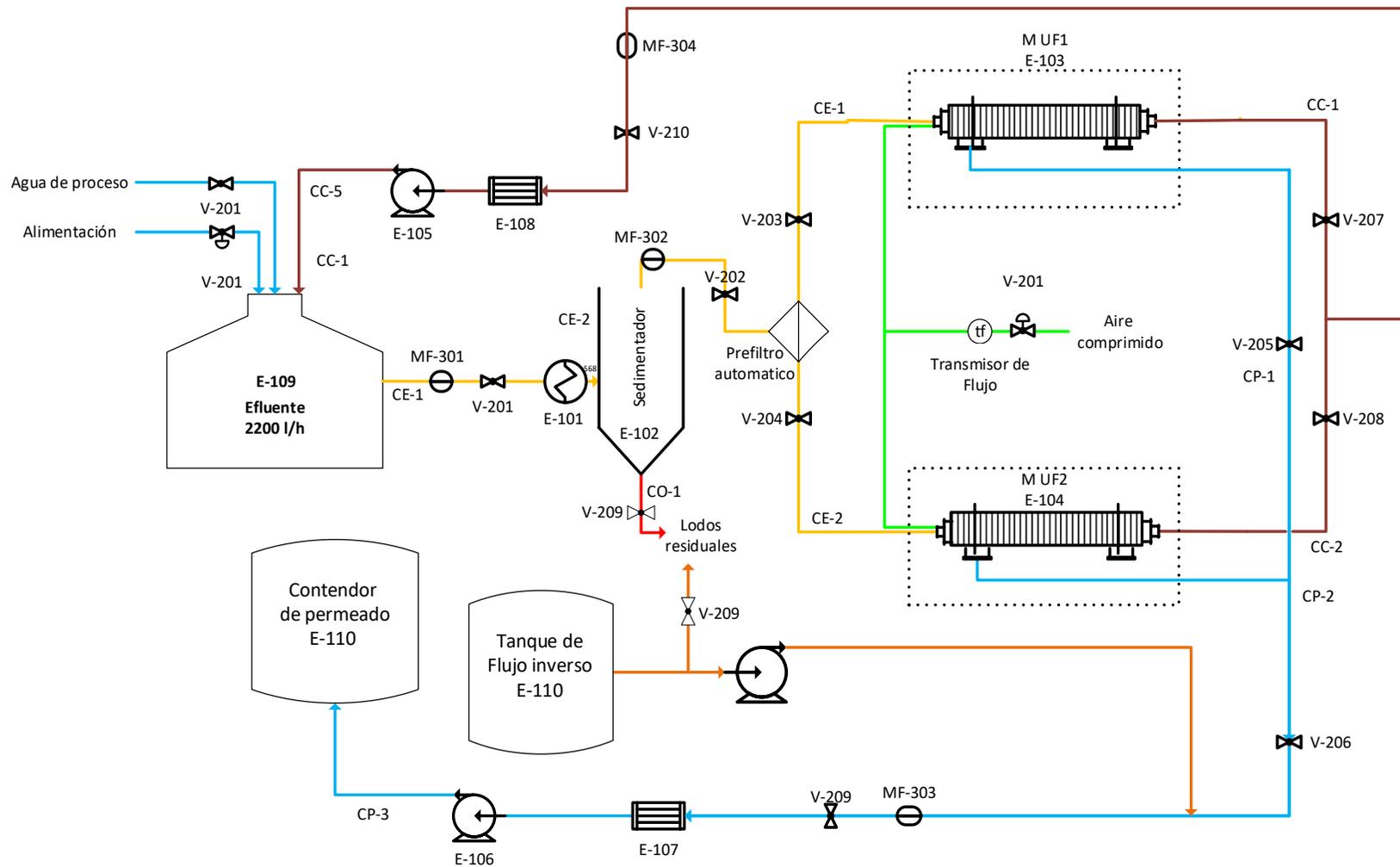


Figura 3.5. Diagrama de proceso para el tratamiento de un efluente fenólico, basado en procesos de membrana.

### 3.6 Validación del proceso de membrana para la concentración de fenol, mediante el comportamiento del flujo de permeado

En la tabla 3.13 se presentan resultados obtenidos de  $J_p$  teórico, obtenido mediante el modelo de Film Theory para los sistemas de membrana laboratorio, piloto e industrial, en comparación con los resultados experimentales de los sistemas laboratorio y piloto y el escalamiento a nivel industrial.

Tabla 3.13. Datos de flujo de permeado ( $J_p$  teórico) obtenidos mediante el modelo "Film Theory" y datos de flujo de permeado experimentales ( $J_p$  experimental) provenientes de los sistemas de membrana estudiados.

Experimentos	$J_p$ teórico laboratorio (L/m <sup>2</sup> h)	$J_p$ experimental Laboratorio (L/m <sup>2</sup> h)	$J_p$ teórico piloto (L/m <sup>2</sup> h)	$J_p$ experimental Piloto (L/m <sup>2</sup> h)	$J_p$ teórico industrial (L/m <sup>2</sup> h)	$J_p$ escalado industrial (L/m <sup>2</sup> h)
1	176	169.28	239.2	166	227.2	166.5
2	155	128.8	182	140	172.9	139
3	115	106.72	150.8	115	143.3	116
4	100	95.68	135.2	100	128.4	100
5	96	88.32	124.8	96	118.6	97
6	85	80.96	114.4	85	108.7	85
7	81	75.07	106	81	100.8	80
8	76	69.55	98.3	76	93.4	76
9	70	62.56	88.4	70	83.9	70
10	65	61.08	86.3	65	82	65
11	59	50.78	71.8	59	68.2	58

En la figuras 3.6, se muestra el comportamiento de  $J_p$  teórico (estimado) en la tabla anterior y  $J_p$  valores reales, obtenidos de forma experimental, considerando las escalas laboratorio y piloto y el estimado únicamente para escala industrial.

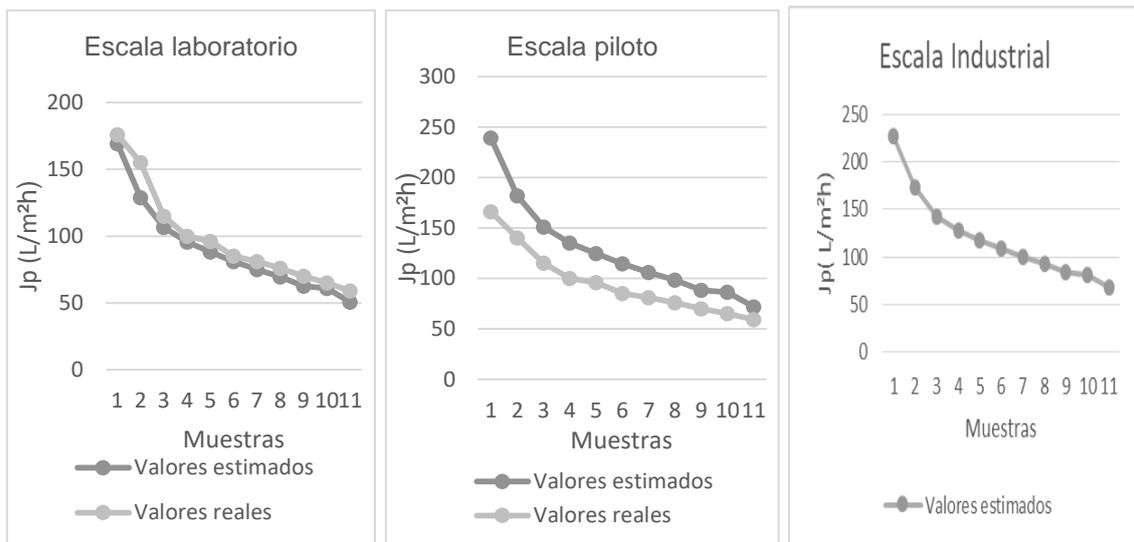


Figura 3.6 Comportamiento de  $J_p$  obtenido mediante el modelo de “Film Theory” y el experimental utilizando las membranas en diferentes escalas.

Conforme a las gráficas obtenidas en los sistemas estudiados, en general es posible vislumbrar que se presenta el mismo comportamiento de flujo a medida que aumenta el tiempo de filtración (indicado como corridas experimentales), propio del ensuciamiento que va ocurriendo dentro del sistema de membrana, pero  $J_p$  se mantiene casi estable a partir de las corridas 3 a 11, lo cual indica que la membrana puede operar de forma constante durante 11 h y, después de ese tiempo,  $J_p$  disminuye en un 60 % del caudal de alimentación, por lo que es necesaria la limpieza.

Bajo estos resultados, se considera que el modelo utilizado presenta un acercamiento óptimo a  $J_p$  esperado con el obtenido experimentalmente.

Específicamente, en el caso del sistema laboratorio, el valor de  $J_p$  máximo teórico resultante fue de 176 L/m<sup>2</sup>h y el experimental de 169.28 L/m<sup>2</sup>h, lo cual indica un valor cercano. En relación al  $J_p$  teórico en el sistema piloto, se encontró un valor de  $J_p$  máximo de 239.2 L/m<sup>2</sup>h, mientras que el  $J_p$  máximo experimental fue de 166 L/m<sup>2</sup>h. La diferencia entre los  $J_p$  en este sistema puede deberse a que en el modelo contemplado no se consideran los equipos utilizados como la bomba de alimentación y algunos otros detalles de tubería, lo cual suele afectar los datos teóricos y experimentales. Sin embargo, se considera que el valor obtenido teóricamente es cercano al experimental.

Por último, en el caso del  $J_p$  teórico, en el sistema de membranas a nivel industrial fue obtenido un  $J_p$  de 227.2 L/m<sup>2</sup>h, el cual en comparación con el valor

de  $J_p$  escalado que fue de 166.5 L/m<sup>2</sup>h; muy parecido a los valores obtenidos a nivel piloto; la diferencia se puede deber a algunas limitaciones del modelo utilizado, como ya se mencionó.

Respecto a investigaciones previas, donde mencionan la veracidad del modelo de simulación "Film Theory", Ripperger y Altmann, (2002) y Ortiz, et al (2008), refieren que éste puede ser aplicable en sistemas de membrana, y que si bien, sus investigaciones están enfocadas en membranas de microfiltración, son aplicables a UF puesto que siguen basándose en membranas de fibra hueca.

Greg et al, (1996), estudiaron los factores que afectan  $J_p$  en sistemas de filtración de suspensiones minerales, específicamente debido a la colmatación, encontrando comportamientos cercanos a los obtenidos de manera experimental.

A la fecha se ha realizado una búsqueda exhaustiva de autores que en años recientes apliquen el modelo "Film Theory" a procesos con membranas. Sin embargo, no se ha encontrado información referente a tal tema.

### **3.7 Validación del proceso de concentración de fenol, mediante la valoración del funcionamiento de la membrana**

Los datos de la simulación con el programa DWSIM se presentan para los tres sistemas de membrana estudiados, con el propósito principal de validar la propuesta del proceso de membrana a un nivel industrial.

Los flujos utilizados para la simulación se presentan en la tabla 3.14, los cuales fueron tomados con base en los resultados de concentración de fenol de las distintas escalas estudiadas.

Tabla 3.14. Flujos molares y másicos de entrada para las tres membranas escala laboratorio, piloto e industrial.

Flujos y fracciones molares de entrada	Sistema laboratorio	Sistema planta piloto	Sistema industrial
Volumétrico (Q) (m <sup>3</sup> /s)	$8.8 \times 10^{-8}$	$2.7 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-4}$
Másico (m) (kg/s)	$7.7 \times 10^{-5}$	$2.6 \times 10^{-3}$	0.182
Fracción molar agua (m1)	0.996	0.996	0.996
Fracción molar fenol (m2)	0.004	0.004	0.004

Es necesario mencionar que la lógica del programa del simulador, para un proceso de filtración con membrana realiza un balance de masa, considerando una corriente de alimentación y dos corrientes de salida, permeado y concentrado, como se indica en la figura 3.7.

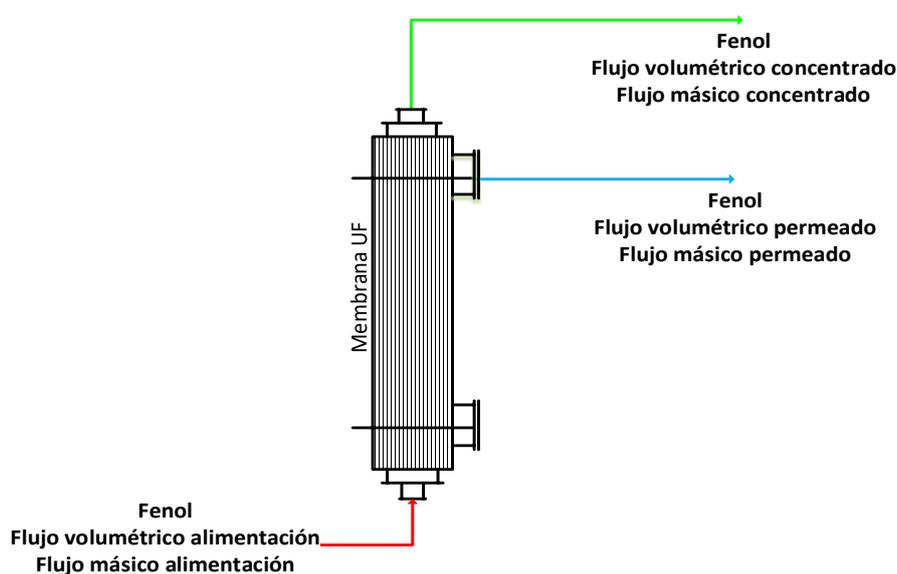


Figura 3.7. Diagrama del proceso de filtración con membranas para el simulador DWSIM.

En la tabla 3.15, se presentan los caudales volumétricos para las tres corrientes estudiadas que son: corriente de alimentación ( $Q_a$ ), de concentrado ( $Q_c$ ) y de permeado ( $Q_p$ ), comparando datos experimentales (reales) y simulados.

En la tabla 3.16 se presentan de igual forma que en la tabla anterior, los caudales másicos para las tres corrientes estudiadas que son: corriente de alimentación ( $m_a$ ), de concentrado ( $m_c$ ) y de permeado ( $m_p$ ), realizando de igual forma una comparación entre los datos experimentales y los obtenidos mediante el simulador.

Tabla 3.15. Comparativo de los caudales volumétricos experimentales y los obtenidos por DWSIM de las corrientes de concentrado de fenol y permeado de las membranas

Escala	Corriente de alimentación (m <sup>3</sup> /s)		Corriente de concentrado (m <sup>3</sup> /s)		Corriente de permeado (m <sup>3</sup> /s)	
	Simulado	Real	Simulado	Real	Simulado	Real
	Qa	Qa	Qc	Qc	Qp	Qp
Lab.	7.2 x 10 <sup>-8</sup>	8.8 x 10 <sup>-8</sup>	7.2 x 10 <sup>-8</sup>	7.7 x 10 <sup>-8</sup>	1 x 10 <sup>-11</sup>	1.05 x 10 <sup>-8</sup>
Piloto	2.5 x 10 <sup>-6</sup>	2.7 x 10 <sup>-6</sup>	2.45x 10 <sup>-6</sup>	2.37 x 10 <sup>-6</sup>	1 x 10 <sup>-7</sup>	3.24 x 10 <sup>-7</sup>
Ind.	1.8 x 10 <sup>-4</sup>	1.8 x 10 <sup>-4</sup>	1.7 x 10 <sup>-4</sup>	1.6 x 10 <sup>-4</sup>	1 x 10 <sup>-5</sup>	1.99 x 10 <sup>-5</sup>

Tabla 3.16. Comparativo de los flujos másicos experimentales y los obtenidos por DWSIM de las corrientes de concentrado de fenol y permeado de las membranas

Escala	Corriente de alimentación (Kg/s)		Corriente de concentrado (Kg/s)		Corriente de permeado (Kg/s)	
	Simulado	Real	Simulado	Real	Simulado	Real
	ma	ma	mc	mc	mp	mp
Lab.	7.7 x 10 <sup>-5</sup>	7.7 x 10 <sup>-5</sup>	7.69 x 10 <sup>-5</sup>	6.93 x 10 <sup>-5</sup>	1 x 10 <sup>-7</sup>	7.7 x 10 <sup>-6</sup>
Piloto	2.6 x 10 <sup>-3</sup>	2.6 x 10 <sup>-3</sup>	2.59x 10 <sup>-3</sup>	2.34 x 10 <sup>-3</sup>	6.2 x 10 <sup>-6</sup>	2.6 x 10 <sup>-4</sup>
Ind.	0.190	0.182	0.175	0.166	0.0157	0.0159

Las anteriores tablas muestran los resultados de flujos másicos y volumétricos obtenidos mediante el simulador para las tres escalas estudiadas de membranas, en comparación con los mismos flujos obtenidos de manera experimental; de lo cual se concluye que, al realizar las simulaciones con los parámetros establecidos, se obtuvieron resultados muy similares a los experimentales, en ambos flujos volumétricos y másicos y para todas las corrientes estudiadas.

De esta forma se valida el proceso planteado a una escala industrial. Además se establece que el proceso de UF puede ser implementado a nivel industrial para la recuperación de fenol de efluentes industriales, del que se espera un rendimiento del 90-95%.

En las figuras 3.8 y 3.9 se presentan graficas comparativas de los valores obtenidos por escalamiento y por simulación para la membrana a escala industrial sugerida para el proceso de concentración de fenol, respecto a flujos másicos y flujos volumétricos de fenol

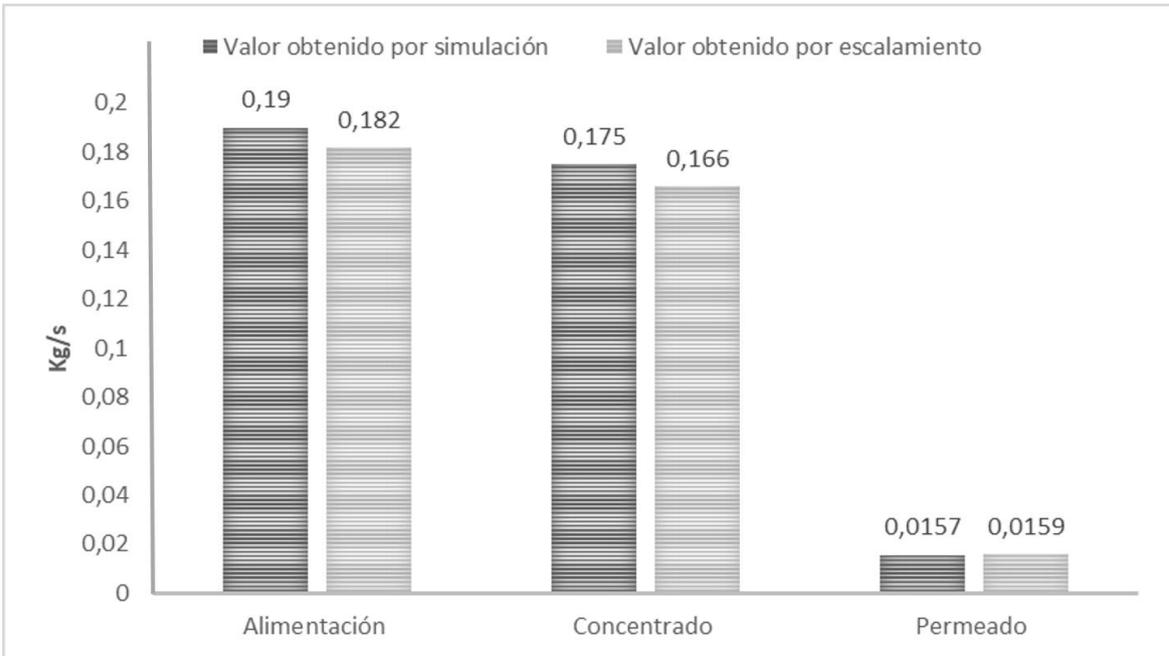


Figura 3.8 Comparación de flujos másicos del sistema de membrana escala industrial, obtenido mediante simulación y el obtenido mediante escalado, para las corrientes de alimentación, permeado y concentrado.

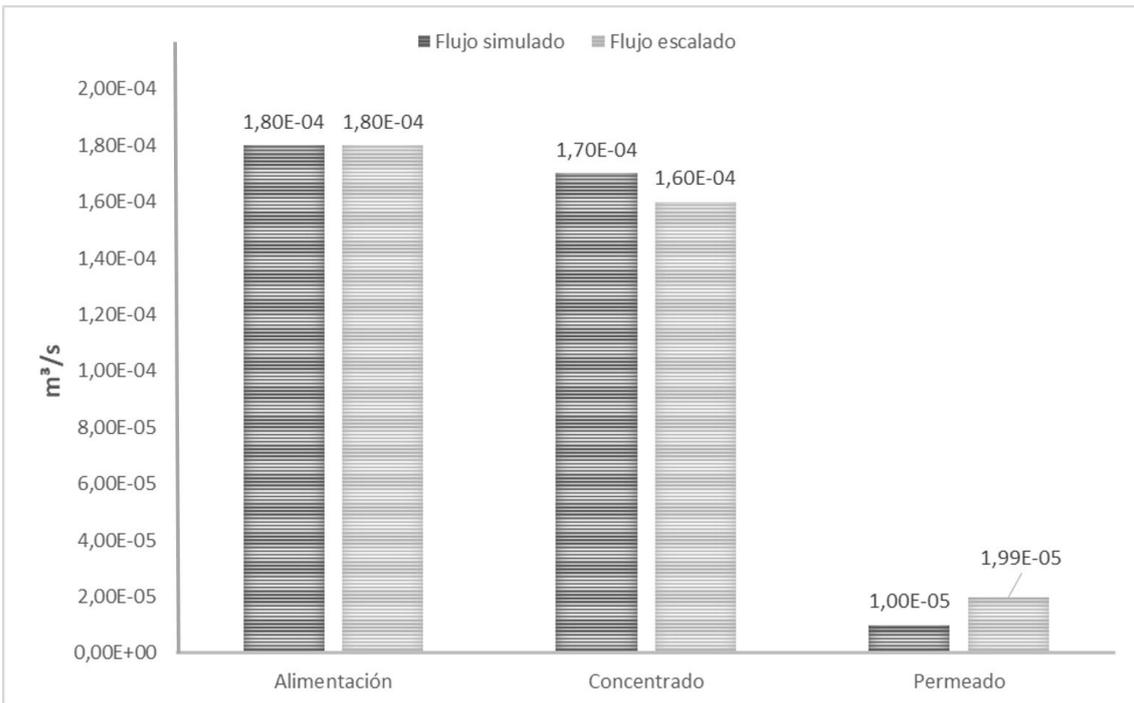


Figura 3.9 Comparación de flujos volumétricos del sistema de membrana escala industrial, obtenido mediante simulación y el obtenido mediante escalado, para las corrientes de alimentación, permeado y concentrado.

Entre las investigaciones que reportan el uso del programa DWSIM se encuentran los trabajos de Azzolina et al. (2017), quienes se auxiliaron del programa para simular datos de equilibrio en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> asistida con plasma sobre zeolitas de níquel. Teixeira et al. (2015) simularon el proceso de producción de biodiesel de aceite de palma. En este caso, ellos realizaron una comparación entre dos simuladores, DWSIM y Hysys, y concluyeron que ambos simuladores arrojaron resultados coherentes con la propuesta de simular la producción de esteres etílicos. Freda (2016) desarrolló y validó un modelo termodinámico para la gasificación de neumáticos, y realizó pruebas experimentales a fin de enfatizar los límites del modelo. Kristianto et al. (2017) diseñaron y planificaron con ayuda del simulador, una cadena de suministro de bioetanol, viable respecto a parámetros económicos, sociales y ambientales, pudiendo minimizar las emisiones de CO<sub>2</sub> y los consumos de energía y servicios, de igual forma el simulador ha sido utilizado para realizar comparaciones de tipo económicas respecto a procesos químicos como lo fue Nakaten et al. (2017) los cuales simularon un proceso completo de gasificación de carbón en comparación con otros

En lo que respecta al uso del simulador DWSIM, aplicada a procesos de membrana, a la fecha no se ha encontrado alguna investigación. Sin embargo, otro tipo de simuladores utilizados para procesos de membrana, destacan trabajos como el de Das et al. (2009), los cuales simularon con ayuda del software Aspen Engineering Suite, un proceso de membranas para la separación de sílice y dextran, con dos tipos distintos de membranas de UF: una totalmente retentiva y una parcialmente permeable. Como resultado de esta investigación, se concluyó que las simulaciones fueron correctas al compararlas con resultados experimentales y que el simulador Aspen puede ser utilizado en procesos de membranas de UF, NF y MF. Por su parte, Chang et al. (2009) incorporaron modelos matemáticos con ayuda del mismo simulador Aspen, a fin de simular la desalinización de agua con membranas de filtración, obtuvieron un programa que ayudó eficientemente en el desarrollo y diseño de sistemas de membranas.

Ahmad et al. (2015) también utilizaron el programa Aspen, a fin de realizar el modelado de un sistema de membrana de fibra hueca, aunque en este caso para

la separación de gas, implementando los modelos matemáticos necesarios y obteniendo resultados favorables. De manera similar, Shafiee et al. (2016) realizaron un modelamiento secuencial de un sistema de membranas aplicado a la producción de hidrogeno; incluyeron el análisis tecno-económico, a fin de conocer la competitividad del proyecto en relación a plantas de producción de hidrogeno ya implementadas.

Igualmente, con ayuda del simulador Aspen HYSIS se han desarrollado herramientas para la separación de gases mediante el uso de membranas, como lo mencionan Hoorfar et al. (2018), quienes desarrollaron una herramienta llamada "MemCal", con la cual pudieron simular procesos complejos de multicomponentes y multietapas al mismo tiempo, a fin de optimizar procesos de esta índole.

## CONCLUSIONES

Como conclusiones finales de este trabajo se tienen las siguientes:

El efluente fenólico industrial fue tratado a nivel laboratorio y nivel piloto mediante UF, con el propósito de contar con elementos fiables para establecer una propuesta de diseño de un sistema de tratamiento a escala industrial, y de esta forma, cubrir los requerimientos del caudal de una industria de aglomerados que genera efluentes fenólicos. Posteriormente se estableció una propuesta a nivel industrial y se validó mediante simulación de procesos.

La concentración de fenol obtenida en las escalas laboratorio y piloto arrojó un rendimiento del 75%, considerando la recuperación de fenol evaluada mediante el parámetro de fenoles totales, y de más de un 80% para la DQO; parámetros que fundamentales en la investigación, por lo que el fenol recuperado se sugiere pueda ser implementados para su reuso como reactivo en el proceso de producción de resina, por otro lado, la corriente de permeado presentó concentraciones de fenol lo suficientemente bajas para permitir un tratamiento tal que, puedan ser reusadas dentro de la misma industria, como parte de servicios auxiliares. Entre los tratamientos candidatos a implementar para lograr dicho fin, se encuentran los procesos biológicos, mediante el uso de biorreactores

Para cubrir el caudal industrial de 2200 L/h, el escalamiento a nivel industrial arrojó un área de membrana de UF de 40 m<sup>2</sup> para el proceso de recuperación de fenol, sugiriendo el uso de un sistema de UF compuesto por dos membranas poliméricas marca Pall.

Con respecto a la validación del proceso propuesto, los datos experimentales de la corriente de permeado  $J_p$  (escala laboratorio y piloto) se ajustaron a los teóricos obtenidos mediante modelo de polarización de concentración "Film Theory". Con estos resultados se consideró que este modelo puede arrojar información sobre el comportamiento de dicho flujo en escala industrial, siendo coincidente con el  $J_p$  máximo obtenido por escalamiento.

Relativo a los resultados obtenidos mediante el simulador DWSIM, se encontró que el balance de masa derivado de los datos experimentales provenientes de las membranas a nivel laboratorio y piloto, fue semejante al arrojado por el simulador utilizado. Por lo que dichos procesos fueron validados mediante dicho simulador. Por consecuencia, el esperado a nivel industria con una alimentación de 2200 L/h, también fue cercano al escalado con una desviación del 10%, validando el escalamiento del proceso propuesto de concentración de fenol mediante ultrafiltración de efluentes industriales, y estableciendo su viabilidad de aplicación.

## FUENTES CONSULTADAS

Álvarez, L. A. (2008). Metodología para el diseño de control total en planta, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.

Agencia para sustancia toxicas y el registro de enfermedades (ATSDR). (2008). 4770 Buford Hwy NE, Atlanta, GA 30341. <http://www.atsdr.cdc.gov/es/>

Agencia para sustancia toxicas y el registro de enfermedades (ATSDR). (2016). 4770 Buford Hwy NE, Atlanta, GA 30341. <http://www.atsdr.cdc.gov/es/>

Ahmad F., Lau K., Lock S., Rafiq S., Khan A., Lee M. (2015). Hollow fiber membrane model for gas separation: Process simulation, experimental validation and module characteristics study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21, 1246-1257.

Alnaizy R., Akgerman, A. (2000). Advanced oxidation of fenolic compounds. *Advances in Environmental Research* 4, 233-244.

Análisis de agua – Determinación de la conductividad electrolítica - método de prueba (NMX-AA-093-SCFI-2000).

Análisis de agua - determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. - método de prueba (NMX-AA-030/1-SCFI-2008).

Análisis de agua - determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba (NMX-AA-050-SCFI-2001).

Análisis de agua, determinación del pH- método de prueba. (NMX-AA-008-SCFI-2000).

Análisis de agua, determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- método de prueba. (NMX-AA-034-SCFI-2001).

Análisis de agua - determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales Tratadas - método de prueba (NMX-AA-038-SCFI-2001).

Azzolina F., Bento D., Henriques C., Thibault F. (2017). Chemical engineering aspects of plasma-assisted CO<sub>2</sub> hydrogenation over nickel zeolites under partial vacuum. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 22, 97-109.

Ball P. (2000). Scale-up and scale-down of membrane-based separation processes. *Membrane Technology*. 200, 10-13.

Benítez F. J., Acero L. J., Leal I. A. (2006). Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling. *Separation and Purification Technology*. 50, 354-364.

Bisio-Atilio. (1976). Scale up in Chemical Process Industries. Course Notes. The Center for Professional Advancement. P.O. Box H. East Brunswick, New Jersey. EEUU.

Bódalo A., Gómez J.L., Gómez E., Hidalgo A.M., Murcia M.D., Gómez M. (2006). Eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales. *Ingeniería Química*. N° 431.

Buxton I. (2006). Pharmacokinetics and pharmacodynamics. The dynamics of drug absorption, distribution, action, and elimination. In: Brunton LL, Lazo JS, Parker KL, eds., *Goldman & Gilman's the pharmacological basis of therapeutics*. 11th ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1-39.

Cal EPA. (2003). Consideration of chemicals known to the state to cause reproductive toxicity. Phenol. In: Staff presentations for developmental and reproductive toxicant identification committee meeting held on October 19, 2003.

California Environmental Protection Agency, Office of Environmental Health HazardAssessment.[http://www.oehha.ca.gov/prop65/public\\_meetings/101603d\\_artmeetmat.html](http://www.oehha.ca.gov/prop65/public_meetings/101603d_artmeetmat.html). January 18, 2008.

Calvo J. I., Bottino A, Capannelli G., Hernández A. (2004). Comparison of liquid-liquid displacement porosimetry and scanning electron microscopy image analysis to characterise ultrafiltration track-etched membranes. *Journal of membrane science*. 239,189-197.

Cardew P.T., Le M.S. (1998). *Membrane Processes: a Technology Guide*. Royal Society of Chemistry. Cambridge.

Cassano A., Basile A. (2011). *Membranes for industrial microfiltration and Ultrafiltration*. Institute on Membrane Technology of the Italian National Research Council, (ITM-CNR), Italy. 647-679.

Castelo F., Peeva L., Boam A., Zhang S., Livingston A. (2005). Pilot scale application of the Membrane Aromatic Recovery System (MARS) for recovery of phenol from resin production condensates. *J. Membrane Sci.* 257, 120-133.

Chen H., Kim A. S. (2006). Prediction of permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspension: a radial basis function neural network approach. *J. Membrane Sci.* 192, 415-428.

Cheryan M. (1998). *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. Technomic Publishing. Lancaster, EE. UU.

Chang H., Liao J.S., Wang W.H. (2009). Simulation of membrane distillation modules for desalination by developing user's model on Aspen Plus platform. *Desalination*. 249, 380-387.

CMR. (2005). Phenol: Chemical Profile. *Chemical Market Reporter*, 34-35. May 23-29, 2005.

Conidi C., Cassano A., Caiazzo F., Drioli E. (2017). Separation and purification of phenolic compounds from pomegranate juice by ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Journal of Food Engineering*. 195, 1-13.

Correia P., Carvalho J. (2003). Recovery of phenol from phenolic resin plant effluents by emulsion liquid membranes. DEQ—Department of Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal. *Journal of Membrane Science*. 225, 41-49.

De la Casa J.P., Llorens J. (2006). Surfactantes en operaciones unitarias de separación Universidad de los andes facultad de ingeniería, escuela de ingeniería química.

De la Casa G. E. (2006). Estudio de las interacciones proteína-membrana en los procesos de filtración tangencial. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Química. Universidad de Granada.

DOF. Diario Oficial de la Federación. (1989). Acuerdo por el que se establecen los Criterios Ecológicos de Calidad del Aguas CE-CCA-001/89. [http://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=4837548&fecha=13/12/1989](http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4837548&fecha=13/12/1989)

Durham B., Bourbigot MM., Pankratz T. (2001). Membranes as pretreatment to desalination in wastewater reuse: operating experience in the municipal and industrial sectors. *Desalination*. 138, 83–90.

Edward P. (1990). Reaction systems for bulk pharmaceutical production. Chemical-industry. Mechanical Engineering Department, National Research Center, El Buhouth St., Dokki, Cairo, 12311, Egypt. 10, 320-325.

El-Gendi., Ismail N., Abed K.A., Ahmed I., El-Din L.A. (2015). Evaluation of cellulose acetate membrane with carbon nanotubes additives. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 26, 259-264.

Escobar J., Muro C., Castellanos J., Esparza M., Gómez R.M. (2012). Recuperación de agua de efluente de una industria de cereales, utilizando membranas. *Tecnología y ciencias del agua*.

Estrada E. B., Zepeda J. A., García L. (2016). Post-treatment of real oil refinery effluent with high concentrations of phenols using photo-ferrioxalate and Fenton's reactions with membrane process step. Mexican Institute of Water Technology, Wastewater Treatment Department, Morelos, Mexico. *Chemical Engineering Journal*. 285, 508-516.

Freda C. (2016). Development and Validation of a Thermodynamic Model for Gasification of Tyres. *Journal of Renewable and Alternative Energy Technologies*. 2.

Gallego A., Fortunato M.S., Foglia J., Rossi S., Germini V., Gómez L., Gómez C.E., Higa L.E., Korol S.E. (2003). Biodegradation and detoxification of phenolic compounds by pure and mixed indigenous cultures in aerobic reactors. *International Biodeterioration and Biodegradation*.

Gardziella A., Pilato L., Knop A. (2000). Phenolic resins, chemistry, applications, standardization, safety and ecology. Ed. Springer.

Greg E., Wetterau M., Clark A. (1996). A dynamic model for predicting fouling effects during the ultrafiltration of a groundwater. *Journal of Membrane Science*. 109(2):185 – 204.

Gustalli A.R. (2006). Estudio sobre la aplicación de la tecnología de membranas para la recuperación del ácido fosfórico de las aguas de lavado en el proceso de anodizado del aluminio. Tesis doctoral.

Harman B.I., Koseoglu H., Yigit N.O., Beyhan M., Kitis M. (2010). The use of iron oxide-coated ceramic membranes in removing natural organic matter and phenol from waters. Department of Environmental Engineering, Suleyman Demirel University, Isparta, Turkey. *Desalination*. 261, 27-33.

Hemmati M., Nazari N., Hemmati. (2015). Phenol removal from wastewater by means of nanoporous membrane contactors, Department of Educational

Science, Payame Noor University, Tehran, Iran. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21, 1410-1416.

Hoofar M., Alcheikhhamdon Y., Chen B. (2018). A novel tool for the modeling, simulation and costing of membrane based gas separation processes using Aspen HYSYS: Optimization of the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation process. *Computers & Chemical Engineering*. 117, 11-24.

Ibáñez L. R. (2007). Estudio de la ultrafiltración de proteínas modelo con membranas cerámicas. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Química. Universidad de Granada. Departamento de ingeniería química.

Jaber A.M.Y., Yahaya G.O., Ali S.A. (2005). Studies on phenol permeation through supported liquid membranes containing functionalized polyorganosiloxanes. Chemistry Department, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Saudi Arabia. *Journal of Membrane Science*. 250, 85-94.

Jadhav M., Szymanowski. (2001). Micellar enhanced ultrafiltration of nitrobenzene and 4-nitrophenol. Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznan University of Technology, Poznan, Poland. 60-965.

Jarusutthirak C., Amy G (2001). Membrane filtration of wastewater effluents for reuse: effluent organic matter rejection and fouling. *Water Sci Technol*. 43, 225–32.

Jayakumar N.S., Ng Y.S., Hashim M.A. (2010). Performance evaluation of organic emulsion liquid membrane on phenol removal. Department of Chemical Engineering, University of Malaya, Malaysia. *Journal of Hazardous Materials*. 184, 255-260.

Kristianto Y., Zhu L. (2017). Techno-economic optimization of ethanol synthesis from rice-straw supply chains. *Energy*. 141, 2164-2176.

Li D., Yao J., Sun H., Liu B., Agtmaal S., Feng C. (2018). Recycling of phenol from aqueous solutions by pervaporation with ZSM-5/PDMS/PVDF hollow fiber composite membrane. *Applied Surface Science*. 427, 288-297.

Lipinzki F. (2010). Cross-flow membrane applications in the food industry in *Membrane Technology. Membranes for Food Applications*, Peinemann KV, Nunes SP and Giorno L (eds), Wiley-VCH, Weinheim. 3, 1–24

Luyben W.L. (1999). *Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineering*, Ed. McGraw Hill, 2da. Ed., Capítulos 4 y 5. ISBN 0-07- 039159-9.

Martínez V. H.(2000). *Simulación de procesos en ingeniería química*, Ed. Plaza y Valdéz, 1era ed., Cap. 2. ISBN 968-856-755-8.

Muro C., Escobar J., Zavala R.E., Esparza M., Castellanos J., Gómez R.M., Garcia M. (2009). Evaluación del proceso de Microfiltración en un efluente residual de una industria alimentaria para su reúso. *Revista internacional de contaminación ambiental*.

Nakaten N., Kempka T. (2017). Techno-Economic Comparison of Onshore and Offshore Underground Coal Gasification End-Product Competitiveness. *Energies*. 10, 10.

Nataraj S. K., Sridhar S., Shaikha I. N., Reddy D. S., Aminabhavi T.M. (2007). Membrane-based microfiltration/electrodialysis hybrid process for the treatment of paper industry wastewater. *Separation and purification technology*. 57, 185-192.

Noordman T.R., Ketelaar T. H., Donkers T.H., Wesselingh J.A. (2002). Concentration and desalination of protein solution by ultrafiltration. *Chem. Eng. Sci*. 57, 693-703.

Norma Oficial Mexicana NOM-059-SSA1-2013, Buenas prácticas de fabricación de medicamentos.

Okolo B., Park C., Keane M.A. (2000). Interaction of phenol and chlorophenols with activated carbon and synthetic zeolites in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*.

Ortiz M., Velez C. A., Franco E. (2008). Mathematical models of membrane fouling in crossflow- micro-filtration. *Revista Ingeniería e Investigación*. 28, 1:123– 132.

Perry R. H. (2004). "Manual del Ingeniero Químico". 7ª edición, McGraw-Hill.

Praveen P., Loh K. (2014). Two-phase biodegradation of phenol in trioctylphosphine oxide impregnated hollow fiber membrane bioreactor, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Singapore. *Biochemical Engineering Journal*. 79, 274-282.

Praveen P., Loh K. (2015). Osmotic membrane bioreactor for phenol biodegradation under continuous operation, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Singapore. *Journal of Hazardous Materials* 305, 115–122.

Purkait M.K., Das Gupta S. De S. (2005). Removal of dye from wastewater using micellar-Enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant. *Separation and Purification Technology*.

Ren L., Adeel M., Li J., Xu C., Xu Z., Zhang X., Shao J., He Y. (2018). Phenol separation from phenol-laden saline wastewater by membrane aromatic recovery system-like membrane contactor using superhydrophobic/organophilic electrospun PDMS/PMMA membrane. *Water Research*. 135, 31-43.

Rosen M.J., Sulthana S.B. (2001). The interaction of alkylglycosides with other surfactants. *Journal of colloid and interface science*. 239, 528-534.

Ripperger S. (1999). Generalidades del Proceso de Separación con Membranas, Curso impartido por S. Ripperger. Departamento de Procesos Térmicos y Separaciones Mecánicas, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Técnica de Dresden, Alemania.

Sablani S. S., Goosen M. F. A., Al-Belushi R., Wilf M. (2001). Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination*. 141, 269-289.

Schirg P. G. (2001). Introducción a la teoría y Práctica de la técnica de Membranas. Informe publicado en versión electrónica. Búsqueda en línea el 25/03/2005. PS Prozesstechnik GmbH. [http:// www.cnpml.org.PDF](http://www.cnpml.org.PDF).

Shafiee A., Arab M., Lai Z., Liu Z., Abbas A. (2016). Modelling and sequential simulation of multi-tubular metallic membrane and techno-economics of a hydrogen production process employing thin-layer membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41, 19081-19097.

Sondhi D. A. (2000). Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y osmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos. Universidad Rey San Carlos.

Sotto D. A. (2008). Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y osmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos. Universidad Rey San Carlos.

Sotto A., López M. J., Arsuaga J. M., Bruggen B. V. (2009). Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes. Department of Chemical and Environmental Technology, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, Spain. *Separation and Purification Technology*. 66, 194-201.

Strathmann H., Giorno L., Drioli E. (2006). An Introduction to Membrane Science and Technology. Consiglio Nazionale del le Ricerche, Roma.

Sun M., Feng G., Zhang M., Song C., Tao P., Wang T., Shao M. (2018). Enhanced removal ability of phenol from aqueous solution using coal-based carbon membrane coupled with electrochemical oxidation process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 540, 186-193.

Teixeira A., Pereira I. (2018) Simulação de uma planta de produção de biodiesel. 57º Congresso brasileiro de química.

Thring M.W., Johnstone R.E. (1999). *Pilot Plants, Models, and Scale up Methods in Chemical Engineering*. McGraw Hill. Pp. 25-210. Nueva York, NY, EEUU.

Urtiaga A., Gutierrez R., Ortiz I. (2009). Phenol recovery from phenolic resin manufacturing: Viability of the emulsion pertraction technology. *Desalination* 245 444–450.

Wang H., Guan Q., Li J., Wang T. (2014). Phenolic wastewater treatment by an electrocatalytic membrane reactor. *Catalysis today*. 236, 121-126.

Zamora B. A. (2006). Separación con membranas como método alternativo de purificación en la empresa Ronera Central. S.A. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Técnicas. Marta Abreu, Cuba. Universidad central Marta Abreu de las Villas.

Zaragoza L.P.S. (2015). Evaluación de un sistema de ultrafiltración de soluciones micelares para la remoción de fenol contenido en efluentes de una industria de aglomerados. Tesis de maestría en ciencias en ingeniería ambiental. Instituto Tecnológico de Toluca.

Zenon Environmental B.V. (1995). Ultrafiltration combined with a bioreactor for the treatment of tannery effluents. *World leather*. 8, 41–2.

Zhang W., Wei G., Yan D. (2012). Gemini micellar enhanced ultrafiltration (GMEUF) process for the treatment of phenol wastewater. MOE Key Laboratory of Regional Energy and Environmental Systems Optimization, Resources.