



S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE INDUSTRIAL PARA LA
RECUPERACIÓN DE FENOL MEDIANTE LA OBTENCIÓN DE
FENÓXIDOS Y DESTILACIÓN EN COLUMNA EMPACADA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA:

I.Q. ANGÉLICA MONSERRAT VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ

No. CONTROL: 0828M1047

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DRA. SARAI VELASQUEZ PEÑA

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, JULIO 2018

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]



S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE INDUSTRIAL PARA LA
RECUPERACIÓN DE FENOL MEDIANTE LA OBTENCIÓN DE
FENÓXIDOS Y DESTILACIÓN EN COLUMNA EMPACADA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA:

I.Q. ANGÉLICA MONSERRAT VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ

No. CONTROL: 0828M1047

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DRA. SARAI VELASQUEZ PEÑA

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, JULIO 2018



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Metepec, Méx., 14/febrero/2017

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-199/2017

**ANGÉLICA MONSERRAT VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ
PRESENTE.**

Por este conducto se le comunica que su tema de tesis "TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE INDUSTRIAL PARA LA RECUPERACION DE FENOL A PARTIR DE MMBRANAS DE PEREVAPORACION", tiene como DIRECTORA DE TESIS a la DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA y a la DRA. SARAÍ VELÁZQUEZ PEÑA como su CO-DIRECTORA es ACEPTADO.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

Educación, Integridad y Ciencia

**DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

JLGR/ magj





Metepec, Méx., 21/junio/2018

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-745/2018

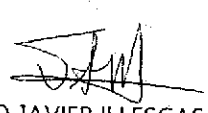
DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE INDUSTRIAL PARA LA RECUPERACIÓN DE FENOL MEDIANTE LA OBTENCIÓN DE FENÓXIDOS Y DESTILACIÓN EN COLUMNA EMPACADA", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la C. ANGÉLICA MONSERRAT VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ, con número de control 0828M1047 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE



DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA
DIRECTORA DE TESIS


DRA. SARAÍ VELÁZQUEZ PEÑA
CO-DIRECTORA DE TESIS


DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
REVISOR


M. en C. ROSA ELENA ORTEGA AGUILAR
REVISORA


M. en C. CLAUDIA DELGADO HERNÁNDEZ
REVISORA

ESTADOS UNIDOS MEXICANOS

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail. info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



RESUMEN

En este trabajo de investigación se presenta una propuesta de recuperación de fenol de aguas residuales provenientes de una industria que fabrica resinas fenólicas. La recuperación del fenol se basa en la formación de fenóxidos por la adición de una base fuerte, y la posterior concentración del producto mediante un proceso de destilación a presión atmosférica.

Para el desarrollo de la propuesta, se realizaron diferentes experimentos de destilación. El primer experimento consistió en una destilación diferencial, donde se logró concentrar el 65% de fenol contenido en el efluente industrial, el sistema se operó a dos temperaturas 75 y 90 °C. Para el segundo experimento se realizó una destilación diferencial la cual fue asistida con 1% p/v de NaOH, la temperatura de operación fue de 100 °C y se logró concentrar el 99.16% de fenol como fenóxidos.

En el tercer experimento se realizó la destilación en una columna empacada con anillos Raschig asistida con 1% p/v de NaOH, las variantes para este experimento consistieron en disminuir el volumen de empaque y duplicar la cantidad en p/v de NaOH añadido. De acuerdo a los resultados obtenidos, la cantidad mínima de empaque que debe tener la columna de destilación es superior a la mitad del volumen total, por otra parte, duplicar la cantidad de NaOH no convirtió al sistema más eficiente, sin embargo si afecta la DQO.

Como cuarto experimento, se probó un proceso de destilación con rectificación asistida con 1% p/v de NaOH, concentrando de esta manera el 99.82% de fenol como fenóxidos. El proceso presentó un comportamiento eficiente, y el tiempo para concentrar el fenol se redujo en por lo menos 1/3 del tiempo total empleado. Finalmente, se combinó el proceso de destilación en columna empacada y con rectificación, siendo el proceso asistido con 1% p/v de NaOH, los resultados fueron del todo favorables, logrando incrementar la eficiencia en la destilación mediante la concentración de fenol en un 99.99%.

ÍNDICE

	INTRODUCCIÓN.	1
1	FUNDAMENTOS.	3
1.1	Propiedades del fenol.	5
1.1.1	Toxicidad del fenol.	10
1.2	Propiedades del formaldehído.	12
1.3	Tipos de resinas.	16
1.3.1	Resinas tipo resol.	18
1.3.2	Resinas tipo novolaca.	23
1.4	Aplicación de las resinas.	25
1.5	Procesos de tratamiento de efluentes fenólicos.	26
1.6	Normatividad ambiental referente a efluentes fenólicos.	28
1.7	Procesos de separación por destilación.	31
1.8	Métodos de destilación.	35
1.8.1	Destilación diferencial.	38
1.8.2	Destilación diferencial en columna empacada.	41
1.8.3	Destilación diferencial con rectificación.	47
1.8.4	Destilación asistida.	51

2	MÉTODO.	52
2.1	Caracterización del efluente industrial.	53
2.2	Concentración del efluente industrial por destilación.	57
2.2.1	Concentración de fenol por DDS y DDA.	57
2.2.2	Determinación datos al equilibrio líquido-vapor.	63
2.2.3	Determinación de la relación diámetro de columna para una destilación a nivel industrial.	64
3	RESULTADOS.	65
3.1	Caracterización del efluente industrial.	65
3.2	Concentración de fenol del efluente industrial por destilación.	66
3.2.1	Concentración de fenol por DDS y DDA.	66
3.2.2	Concentración de fenol por DACRE, DDACE y DACRECE.	69
3.2.3	Determinación datos al equilibrio líquido-vapor y balance de masa en el sistema de concentración de fenol por destilación.	75
3.2.4	Determinación de la relación diámetro de columna para una destilación a nivel industrial.	77
4	CONCLUSIONES.	79
5	REFERENCIAS.	81
6	ANEXOS.	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Propiedades fisicoquímicas del fenol (IPCS, 2005).	6
Tabla 1.2	Efectos del fenol en humanos y animales (ATSDR, 2008).	11
Tabla 1.3	Propiedades fisicoquímicas del formaldehído (ATSDR, 2017). ..	13
Tabla 1.4	Efectos del formaldehído en la salud (ATSDR, 2017).	15
Tabla 1.5	Diferentes catalizadores para diversas resinas fenólicas (Pilato, 2010).	17
Tabla 1.6	Productos elaborados a partir de resinas fenólicas (OMS, 2017).	25
Tabla 1.7	Métodos propuestos para la degradación de fenol.	27
Tabla 1.8	Normas abrogadas en relación al contenido de descarga de fenol en aguas en México.	29
Tabla 1.9	Matriz comparativa (CIIA, 2015).	30
Tabla 1.10	Parámetros para empaques aleatorios (Wankat, 2008).	45
Tabla 2.1	Parámetros de caracterización del efluente y método utilizado. ..	53
Tabla 2.2	Soluciones para determinación de DQO.	54
Tabla 2.3	Soluciones para determinación de fenoles totales.	55
Tabla 2.4	Soluciones para la determinación de formaldehído en solución. .	56
Tabla 3.1	Caracterización del efluente industrial.	65
Tabla 3.2	Parámetros de calidad de las corrientes de destilación del efluente fenólico industrial mediante DDS efectuada a 75 y 90 °C para las muestras 1 y 2 de los efluentes fenólicos.	67

Tabla 3.3	Parámetros de calidad de las corrientes de destilación del efluente fenólico mediante DDA con 1% p/v de NaOH para las muestras 2 y 3 de los efluentes fenólicos.	68
Tabla 3.4	Parámetros de calidad de las corrientes de destilación del efluente fenólico mediante DDA con rectificación y en columna empacada a 100 °C.	71
Tabla 3.5	Resumen de resultados de porcentaje de concentración de fenol mediante destilación.	73
Tabla 3.6	Resultados del balance de materia y datos de equilibrio líquido-vapor para el sistema fenol-agua.	76
Tabla 3.7	Resultados de cálculo de dimensiones DDACE a nivel industrial.	77
Tabla 6.1	Parámetros de la ecuación de Antoine (Irian, 2017).	95
Tabla 6.2	Peso molecular de los compuestos presentes en la reacción para la formación de fenóxidos.	95
Tabla 6.3	Datos de equilibrio líquido-vapor para el sistema fenol-agua a 560 mmHg.	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Estructura química del fenol.	5
Figura 1.2	Formación del ion hidronio.	7
Figura 1.3	Estructura de resonancia de la molécula de fenol (I).	7
Figura 1.4	Estructura de resonancia de la molécula de fenol (II).	8
Figura 1.5	Estructura de resonancia del ion fenóxido.	8
Figura 1.6	Reacción de formación del ion fenóxido.	9
Figura 1.7	Estructura química del formaldehído.	12
Figura 1.8	Formación de resinas resol o novolacas.	17
Figura 1.9	Reacción de formación del ion fenóxido con deslocalización del anión.	19
Figura 1.10	Reacción de alquilación a) posición <i>orto</i> ; b) posición <i>para</i>	19
Figura 1.11	Etapas de adición del formaldehído sobre el fenol en la elaboración de una resina resol.	20
Figura 1.12	Reacciones en la etapa de condensación de una resina resol. ...	21
Figura 1.13	Retículo de una resina resol.	22
Figura 1.14	Mecanismo de formación del prepolímero de una resina novolaca.	23
Figura 1.15	Destilación a) Discontinua sin reflujo, b) Continua con reflujo.	36
Figura 1.16	Destilación diferencial discontinua.	38

Figura 1.17	Destilación diferencial en columna empacada con reflujo.	42
Figura 1.18	Empaques para columnas (Treybal, 1980).	43
Figura 1.19	Diagrama balance de materia para la destilación diferencial con rectificación.	48
Figura 2.1	Etapas de la investigación.	52
Figura 2.2	Diagrama de concentración de fenol por DDS.	58
Figura 2.3	Diagrama de concentración de fenol por DDA.	59
Figura 2.4	Diagrama de concentración de fenol por DACRE.	60
Figura 2.5	Diagrama de concentración de fenol por DDACE.	61
Figura 2.6	Diagrama concentración de fenol por DDACE con variación de volumen de empaque.	62
Figura 2.7	Diagrama de concentración de fenol por DACRECE.	63
Figura 3.1	Gráfico comparativo de los resultados entre DDACE, DACRE y DACRECE relacionados con el fenol y DQO en las corrientes de destilado y concentrado.	72
Figura 3.2	Diagrama del balance de materia para DACRECE.	76
Figura 6.1	Diagrama de y en función de x para el sistema fenol-agua.	96
Figura 6.2	Diagrama temperatura-composición para el sistema fenol-agua.	96

INTRODUCCIÓN

El agua residual proveniente de los procesos de fabricación de resinas fenólicas, contiene fenol y formaldehído residual no reaccionado en solución acuosa, formada del proceso de polimerización de la resina.

Dadas las características de estos efluentes no pueden ser tratados en plantas convencionales, ya que el fenol como el formaldehído son compuestos tóxicos y se encuentran en altas concentraciones de hasta $100000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Por tanto, aún en pequeñas concentraciones inhiben el crecimiento de la flora microbiana en las plantas de tratamiento. En relación a este problema, se ha estudiado diferentes procesos que ayuden a reducir la contaminación que estos efluentes generan; sin embargo, en el caso de los que provienen de la elaboración de resinas, la concentración de fenol supera cualquier expectativa, por lo que se ha sugerido el aislamiento del fenol mediante concentración. Entre los métodos de concentración se tienen los de destilación, evaporación y membranas.

En lo que se refiere al proceso de destilación, ésta es una de las operaciones de separación más empleadas en los procesos industriales, pese a su cuestionamiento sobre la cantidad de energía que se requiere. Sin embargo, dadas las condiciones y aprovechamiento de recursos con los que cuentan algunas empresas, es posible plantear su uso como alternativa para concentrar el fenol.

En este trabajo, se desarrolló una propuesta de recuperación de fenol de efluentes provenientes de una empresa que elabora resinas fenólicas, basada en la operación de destilación, con el fin de aprovechar una corriente de vapor que genera la misma empresa para su uso como fuente de energía en el proceso propuesto.

El objetivo general fue recuperar el fenol y obtener un agua reducida en este contaminante, bajo los siguientes objetivos específicos. 1) Evaluar las características del efluente industrial, mediante parámetros de calidad de fenoles totales, sólidos totales, demanda química de oxígeno (DQO), conductividad, turbiedad, pH y formaldehídos. 2) Determinar el proceso de destilación adecuado para la recuperación de fenol, considerando la destilación diferencial simple y asistida con un componente, la destilación asistida con rectificación, la destilación diferencial asistida con columna empacada con anillos Raschig, y destilación asistida con rectificación y columna empacada. 3) Evaluar las características del efluente concentrado y destilado mediante parámetros de calidad, así como determinar la eficiencia del sistema de concentración de fenol.

Como hipótesis de la investigación se estableció que el tratamiento de un efluente fenólico industrial basado en un sistema de destilación asistida con columna empacada y un sistema con rectificación, permitirá la recuperación de fenol y la depuración eficiente del efluente.

En el escrito del trabajo se encuentra una recopilación de la información teórica sobre el fenol, los efluentes fenólicos y los procesos involucrados para su tratamiento. Destacando las características y funcionamiento del proceso de destilación y los parámetros de identificación.

Además se explica la metodología empleada para desarrollar la investigación y se exponen los resultados obtenidos de acuerdo al planteamiento establecido.

1 FUNDAMENTOS

El fenol es un compuesto orgánico tóxico, clasificado por la United States Environmental Protection Agency (USEPA) como contaminante prioritario. Por lo tanto los efluentes fenólicos residuales de origen industrial, son considerados altamente contaminantes.

Los efluentes que contienen fenol, son comúnmente generados por el sector industrial en concentraciones diversas, como por ejemplo: industria del coque (28-3900 mg·L⁻¹), carbón crudo (9-6800 mg·L⁻¹), petroquímica (2.8-1220 mg·L⁻¹) y varias refinerías (6-500 mg·L⁻¹) (Tadić et al., 2018).

Las fuentes adicionales de aguas residuales contaminadas con fenol incluyen la industria del papel (0.1-1600 mg·L⁻¹), farmacéutica, producción de materiales, plásticos, fibra de vidrio, aditivos para aceites, barnices, colorantes, medicamentos, plaguicidas, productos de madera y resinas, los cuales utilizan al fenol como materia prima en los procesos de manufactura y síntesis. Dependiendo del proceso de elaboración de estos productos, los efluentes fenólicos presentan características diferentes y concentraciones variables que van desde 10-90000 mg·L⁻¹ (Xiao et al., 2006).

Lo anterior ha llevado a la búsqueda de tratamientos adecuados para disminuir dicha concentración, y de esta forma evitar la contaminación ambiental y los problemas generados a la salud que su permanencia en el agua llega a producir. Sin embargo, aunque existen métodos para la eliminación de fenol en aguas residuales tales como la polimerización, electrocoagulación, extracción, fotodescomposición, métodos biológicos, procesos de oxidación avanzada, adsorción e intercambio iónico, estos procesos se consideran factibles para su implementación en efluentes que contienen

bajas concentraciones de fenol y en efluentes no complejos, pero en caso contrario son inoperables.

Como métodos de recuperación de fenol, se encuentran aquellos que pueden aislarlo y/o concentrarlo, como lo son la extracción, los procesos de membrana y la destilación. La elección de alguno de estos métodos depende de las características del efluente y de las condiciones de la industria para implementar una solución a la problemática del tratamiento de las aguas fenólicas.

En este trabajo, un interés especial reciben los efluentes de la industria de fabricación de resinas, particularmente, los que provienen de la fabricación de resinas de fenol/formaldehído (PF: del inglés Phenol/Formaldehyde), obtenidas por la reacción de fenol o fenol sustituido como formaldehído. La obtención de las resinas PF implican una reacción de polimerización y condensación del fenol/formaldehído en calderas de procesamiento por lotes, de aquí que se produzca agua como un subproducto durante la reacción (ZEI, 1991). De tal forma que el efluente fenólico resultante, contiene agua, fenol y formaldehído residual, destacándose un alto contenido de fenol, en concentraciones de 5000-100000 mg·L⁻¹ (Kondo & Sato, 1994). Por tanto, las concentraciones excesivas de este contaminante, impiden tratar el efluente para alcanzar la depuración del agua, por lo que es recomendable su recuperación.

Considerando específicamente el proceso de destilación como una operación de recuperación de fenol; esta alternativa puede ser factible bajo condiciones adecuadas, y circunstancias de la industria, ya que el fenol se puede recuperar mediante su concentración y la destilación de agua correspondientemente. Una vez que se recupera el fenol, éste deja de ser un contaminante para convertirse en una valiosa materia prima para los procesos que le dieron su origen u otros en los que puede ser útil. Como consecuencia la recuperación de fenol también puede originar la depuración del agua (Muro, 2017). Por tanto, ambas corrientes son de interés significativo bajo una perspectiva económica y también como una mejor alternativa ambiental.

1.1 Propiedades del fenol

El fenol es un compuesto orgánico cuyo nombre específico es monohidroxibenceno de fórmula C_6H_5OH , (Figura 1.1). También es conocido como ácido fénico, ácido carbórico, alcohol fenílico, bencenol y es el nombre genérico de cualquier compuesto que contenga uno o varios hidroxilos (-OH) unidos a un anillo aromático (benceno, C_6H_6) (ATSDR, 2008).

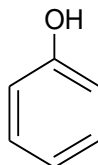


Figura 1.1 Estructura química del fenol.

De forma natural el fenol se encuentra en la madera y agujas de pino, orina de los herbívoros (fenolsulfato) y en el alquitrán de hulla. Industrialmente se produce de forma sintética, entre los métodos de síntesis se encuentran la hidrólisis del clorobenceno, obtención a partir del benceno-sulfonato de sodio, oxidación del isopropil benceno y a partir del cumeno, siendo este último el procedimiento de obtención más utilizado desde 1952, para la fabricación de fenol y acetona (Kujawski et al., 2004).

Una vez que se sintetiza, el fenol en estado puro, es líquido o sólido cristalino blanco o incoloro; a temperatura ambiente se encuentra como polvo blanco, posee un aroma característico dulce y alquitranado, en presencia de impurezas o bajo la influencia de

la luz, el aire y ciertos compuestos como el cobre o hierro, el fenol puede teñirse de amarillo, marrón o rojo.

A temperaturas inferiores a 68 °C, el fenol es solo parcialmente miscible en el agua, en general presenta un alto punto de ebullición, esto se debe a la presencia de puentes de hidrógeno en la molécula, su punto de fusión y solidificación se reducen considerablemente por la presencia de trazas de agua, aproximadamente 0.4 °C por 1% peso en agua (Pilato, 2010); en la Tabla 1.1 se presentan algunas otras propiedades físicas del fenol.

Tabla 1.1 Propiedades fisicoquímicas del fenol (IPCS, 2005).

Propiedad	Valor
Peso molecular	94.1 g·mol ⁻¹
Punto de ebullición	181.75 °C (760 mmHg)
Punto de fusión	43 °C 40.9 °C (material ultrapuro)
Presión de vapor	0.357 mmHg a 20 °C 2.480 mmHg a 50 °C 41.3 mmHg a 100 °C
Solubilidad en agua	0.067 mg·L ⁻¹ a 16 °C
Límites de inflamabilidad	1.7-8.6% Volumen
Temperatura de autoignición	175 °C
pH	4.8-6 al 5% en agua

El fenol es soluble en hidrocarburos aromáticos, alcoholes, cetonas, éteres, ácidos e hidrocarburos halogenados, siendo menos soluble en hidrocarburos alifáticos, y puede formar mezclas azeotrópicas con agua, cumeno y α -metilestireno. Las propiedades de los fenoles están influenciadas por sus estructuras, (Figura 1.2), el fenol cede un protón al agua para formar el ion hidronio, comportándose el fenol como un ácido.

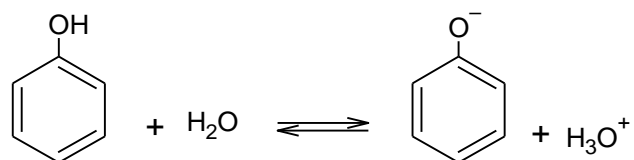


Figura 1.2 Formación del ion hidronio.

Si se comparan las constantes de acidez (K_a) de los fenoles (1.1×10^{-10}) con las del agua (1×10^{-14}), los alcoholes (10^{-16} a 10^{-18}) y los ácidos carboxílicos (10^{-5}), los fenoles son ácidos más fuertes que el agua y que los alcoholes pero más débiles que los ácidos carboxílicos.

El fenol presenta cinco estructuras contribuyentes, es decir que pueden ceder protones. Dos de estas estructuras corresponden a la resonancia del anillo bencénico, (Figura 1.3). La resonancia viene dada por la ubicación de los dobles enlaces dentro de la molécula, (Requena, 2001).

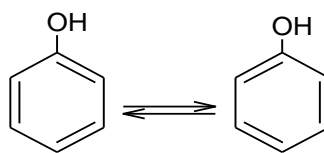


Figura 1.3 Estructura de resonancia de la molécula de fenol (I).

Las otras tres estructuras son posibles debido al carácter básico del oxígeno que le permiten compartir más de un par de electrones con el anillo, (Figura 1.4).

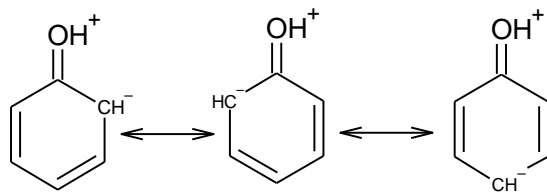


Figura 1.4 Estructura de resonancia de la molécula de fenol (II).

Como sustancia orgánica, el fenol tiene un comportamiento de ácido débil y por tanto, tiene poca tendencia a perder iones H^+ , pero presenta una mayor tendencia a formar el ion fenóxido ($C_6H_5O^-$), (Figura 1.5).

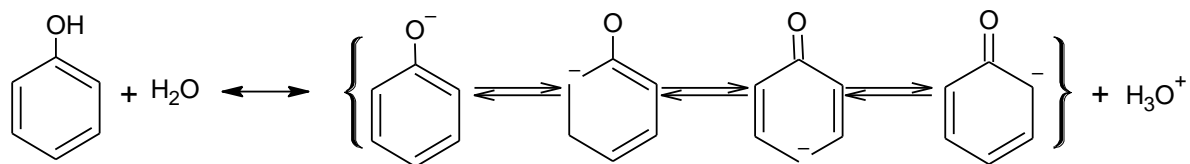


Figura 1.5 Estructura de resonancia del ion fenóxido.

El ion fenóxido es mucho más estable debido a la resonancia del anillo aromático. Aunque las formas resonantes con la carga negativa formal sobre los carbonos contribuyen menos al híbrido de resonancia, su estructura permite entender porque el fenol es mucho más ácido que un alcohol. Cuando el fenol reacciona con bases acuosas se forman los fenóxidos correspondientes; por ejemplo, con hidróxido de sodio ($NaOH$), se produce el fenóxido de sodio. Por tanto, el fenóxido se une con los electrófilos de carga positiva dando lugar a complejos sigma neutros, (Figura 1.6).

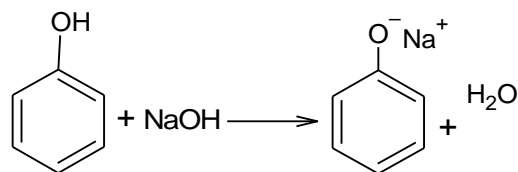


Figura 1.6 Reacción de formación del ion fenóxido de sodio.

Cuando una disolución de fenol se encuentra a pH 10, ésta contiene un 50% en forma fenólica (C₆H₅OH) y en otro 50% en forma de fenóxido (C₆H₅O⁻). Al aumentar el pH crece la reacción fenóxido/fenol; a pH 13 (alrededor de 0.1 N en NaOH), la reacción se efectúa al 100%, lo que correspondería aproximadamente al 99.9% de forma fenóxido. Dado que el fenóxido es una base más fuerte que el fenol, formará puentes hidrógeno mejor que éste, lo que se traduce en una mayor solubilidad en agua; así, el fenol se puede disolver en agua por acción del ion hidróxido, de tal manera que este fenómeno permite aislar y purificar fenoles.

El fenol se puede recuperar acidificando la capa acuosa, con lo que el fenóxido sódico pasará a fenol, y extrayendo después la capa acuosa con éter, el fenol, más soluble en éter que en agua pasará a la capa etérea y se recupera por evaporación del éter (Gutsche & Pasto, 1975).

De los fenoles se pueden obtener esencias aromáticas, como la vainilla y el jengibre, también se utiliza como materia prima para la preparación de medicamentos, plaguicidas, colorantes sintéticos, sustancias aromáticas, aceites lubricantes, disolventes, y cuando el fenol se encuentra en presencia del formaldehído (CH₂O), se hidroximetila con subsecuentes condensaciones dando como resultado la fabricación de resinas sintéticas.

1.1.1 Toxicidad del fenol

Como producto de su uso, el fenol se puede encontrar en el aire y en el agua, ya sea en pequeñas o altas concentraciones, contaminando dichos recursos naturales de forma alarmante. Su alta toxicidad y difícil degradación, se debe a la estructura bencénica que posee; además, la fácil sustitución de su ion hidroxilo por iones halógenos, permite que sea la base para la formación de compuestos halogenados aún más tóxicos, por lo que es considerado como un contaminante emergente. La Environmental Protection Agency (USEPA), la Occupational Safety and Health Administration (OSHA) y la Food and Drug Administration (FDA) son algunas agencias federales de los Estados Unidos de América que desarrollan reglamentos para el control de las sustancias tóxicas.

Para determinar los niveles de toxicidad del fenol en el aire, agua, suelo o alimentos, la OSHA y la FDA se basan en estudios o niveles que afectan a los animales; estos niveles son posteriormente ajustados para la protección de la salud de los seres humanos, los niveles tóxicos del fenol, generalmente oscilan entre las concentraciones de 10-24 mg·L⁻¹ para humanos y el nivel de toxicidad para peces entre 9-25 mg·L⁻¹. Siendo la concentración letal en sangre de fenol alrededor de 150 mg/100 mL (Kulkarni & Kaware, 2013).

De acuerdo con esto, la EPA ha determinado que la exposición al fenol en el agua potable tiene un límite de concentración de 6 mg·L⁻¹, en esta concentración no afecta la salud de un niño durante un periodo de hasta 10 días; por otra parte la exposición de por vida solo es permitida a una concentración de 2 mg·L⁻¹ en agua potable.

Los efectos tóxicos del fenol, cuando éste se ingiere, se producen principalmente en el sistema nervioso central y posteriormente en el hígado, riñones y páncreas, y a exposiciones repetidas causa la muerte. La inhalación del vapor de fenol puede causar

irritación en el tracto respiratorio, el umbral de detección de fenol mediante el olfato humano es de entre 21-20000 mg·L⁻¹ en el aire y de 7.9 mg·L⁻¹ en el agua, su ingesta provoca quemaduras en el tracto gastrointestinal.

En la Tabla 1.2 se presenta información acerca de los posibles efectos sobre la salud de seres humanos y animales. Sin embargo, pese a los problemas de salud que causa, la International Agency for Research on Cancer (IARC) y la EPA, han determinado que el fenol no es clasificable como cancerígeno ni alérgeno.

Tabla 1.2 Efectos del fenol en humanos y animales (ATSDR, 2008).

Ser vivo	Ingreso	Efecto
Humanos	Inhalación	Asociado con enfermedades cardiovasculares, anorexia, pérdida de peso, dolor de cabeza, vértigo, salivación y orina oscura.
	Ingestión	Produce daño intestinal, daño severo corrosivo en boca, garganta, esófago y el estómago con sangrado, perforación y finalmente la muerte.
	Contacto con la piel	Blanqueado de la piel, son dolor o eritema, hasta corrosión y necrosis profunda; incluso las soluciones diluidas (1 a 2%) pueden causar quemaduras severas si el contacto es prolongado.
	Exposición con los ojos	Puede causar conjuntivitis y opacidad de la córnea.
Animales de laboratorio	Inhalación	Exposición breve a niveles altos de fenol, ha producido irritación de las vías respiratorias y temblores musculares. Exposición prolongada a niveles altos de fenol produce daño en el corazón, riñones, hígado y pulmones.
	Ingesta	Beber agua con niveles de fenol extremadamente altos produce temblores musculares, dificultada para caminar y la muerte.
	Contacto con la piel	Aplicación breve de fenol sobre la piel ha producido ampollas y quemaduras en la piel.

Mención especial requiere la toxicidad del fenol por vía dérmica, entre los efectos adversos sobresalen trastornos neurológicos, hepáticos, provoca quemaduras profundas y de difícil sanado y la muerte en pacientes tratados con pincelaciones de fenol (Islas et al., 1987).

1.2 Propiedades del formaldehído

El formaldehído o metanal es un compuesto químico, más específicamente un aldehído, de fórmula H_2CO , (Figura 1.7). Se conoce también como óxido de metileno, aldehído metílico y oxometano (EPA, 2017).

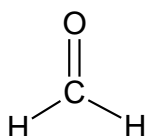


Figura 1.7 Estructura química del formaldehído.

El formaldehído, es el primero de la serie de aldehídos alifáticos, fue descubierto en 1859 y se ha fabricado a escala comercial desde principio del siglo XX; actualmente, la síntesis industrial del formaldehído se basa en la oxidación catalítica y semiparcial del metano (H_3COH), en presencia de óxidos metálicos (usualmente una mezcla de óxido de hierro, molibdeno y vanadio) o mediante la conversión de metanol en hidrógeno elemental y formaldehído en presencia de plata elemental; las temperaturas de operación dependen del catalizador usado y varía ente 200 a 720 °C.

Pequeñas cantidades de formaldehído son liberadas al medio ambiente de forma natural como producto metabólico en plantas y animales, también en la combustión incompleta de diversos materiales orgánicos como también en algunos inorgánicos como los plásticos y polímeros derivados del petróleo (Elvers & Hawkins, 1989).

A temperaturas menores de -20 °C, el formaldehído es un líquido transparente e incoloro el cual es soluble en agua, alcoholes y otros disolventes polares, en soluciones acuosas se hidroliza y polimeriza, pudiendo existir como metilenglicol, polioximetileno y otros compuestos.

Por otra parte a temperatura y presión atmosférica el formaldehído en estado puro es un gas incoloro de olor fuerte e irritante, el cual tiende a polimerizar y por ello no se comercializa en forma pura, su almacenamiento y transporte se realiza en forma de soluciones de agua y metanol. Las formas comerciales de estas soluciones conocidas como formalinas corresponden al 30-40% de formaldehído, 48-53% agua y 10-15% metanol como agente estabilizante; otros agentes estabilizantes pueden estar presentes hasta en 100 mg·L⁻¹ (OMS, 2017). En la Tabla 1.3, se presentan algunas otras propiedades físicas para el formaldehído y la formalina.

Tabla 1.3 Propiedades fisicoquímicas del formaldehído (ATSDR, 2017).

Propiedad	Valor
Peso molecular	30.03 g·mol ⁻¹
Punto de ebullición	-19.5 °C (760 mmHg); sustancia pura 97 °C (760 mmHg); formalina
Punto de fusión	-92 °C; sustancia pura -15 °C; formalina
Presión de vapor	10 mmHg (-88 °C); sustancia pura 1.3 mmHg (20 °C); formalina
pH	2.8 (en solución al 31%)
Solubilidad en agua	55% (20 °C)
Punto de inflamación	50 °C; formalina 85 °C formalina, sin metanol

Debido a su variedad de reacciones químicas y de costo relativamente bajo (básicamente reflejado en el costo del metanol), se ha convertido en uno de los productos químicos industriales más importantes, de aquí que se aprecien seis tipos

de reacciones principales: descomposición, polimerización, reducción y oxidación, adición, condensación y formación de resinas.

La descomposición ocurre a temperaturas por encima de 150 °C, dando lugar al dióxido de carbono (CO₂) y metanol (CH₃OH), arriba de los 350 °C, la descomposición ocurre hacia monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂). Este proceso de degradación también se lleva a cabo en presencia de luz solar. Por esta vía y en presencia de catalizadores metálicos (aluminio, platino, cobre o cromo) se puede obtener metanol, ácido fórmico y metano.

La polimerización del formaldehído tanto en su forma gaseosa pura como en solución acuosa, ocurre a temperaturas menores de 100 °C, la cual es catalizada con sustancias polares como ácidos, álcalis o agua y los productos corresponden a polioximetilenos en solución acuosa y paraformaldehído en fase gaseosa; en presencia de metilatos de aluminio o magnesio el paraformaldehído reacciona para formar formiato de metilo, ácido fórmico y metano.

En el proceso de reducción y oxidación, el formaldehído se puede reducir a metanol con hidrógeno en presencia de un catalizador de níquel, y se oxida con ácido nítrico, permanganato de potasio, dicromato de potasio u oxígeno hasta la formación de ácido fórmico o dióxido de carbono y agua.

Mediante reacciones de adición con ácido hidrocianico se forma glicolonitrilo, con acetileno genera 2-butino-1,4-diol. Las bases fuertes convierten al formaldehído en una mezcla de hexosas por condensación aldólica múltiple.

El formaldehído es prácticamente el único material utilizado en la síntesis de resinas fenólicas en el proceso, se llevan a cabo las reacciones de condensación del formaldehído con diferentes compuestos, dependiendo del tipo de resina a fabricar; los compuestos utilizados son urea, melanina y fenoles, produciendo una gran cantidad de resinas de diferente aplicación (Alonso, 2002).

El formaldehído es un compuesto tóxico de propiedades altamente irritantes para los organismos vivos que entran en contacto con él; cuando se encuentra presente en el aire a concentraciones de $0.4-3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, algunas personas pueden presentar efectos adversos como ardor en ojos, nariz y garganta, cuando se está expuesto a concentraciones altas se desarrolla degeneración y necrosis de las capas mucosas y epiteliales de las células, en la Tabla 1.4, se presenta información sobre los posibles efectos a la salud.

Tabla 1.4 Efectos del formaldehído en la salud (ATSDR, 2017).

Ingreso	Efecto
Inhalación	Una concentración en el aire de $50-100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ produce quemaduras e irritación muy fuerte de nariz, tráquea, esófago, bronquios y pulmones, trayendo consigo el riesgo de muerte.
Ingestión	Dolor intenso en el abdomen, vómito, estado de coma y dependiendo de la dosis ingerida, se puede producir la muerte. Si la sustancia que se ingiere es formalina, se pueden presentar efectos nocivos principalmente por el metanol, estos incluyen visión borrosa o su pérdida de forma permanente.
Contacto piel/ojos	En contacto ocular puede causar irritación, ulceraciones en la córnea y pérdida permanente de la visión, en algunos casos los efectos son retardados y se pueden presentar en un lapso de hasta 12 h. Los efectos que se presentan en la piel son proporcionales a la concentraciones y tiempos de exposición, en los casos más agudos se presentan quemaduras y ulceraciones graves.

Además de lo anterior, instituciones como la IARC y la OSHA consideran al formaldehído una sustancia probablemente cancerígena para los humanos, la decisión sobre su potencial cancerígeno no ha sido definitiva, en virtud a que los diferentes estudios que soportan estos resultados, muestran conclusiones divergentes (OSHA, 2000).

1.3 Tipos de resinas

Las resinas más comunes utilizadas en la industria de la madera contrachapada son los adhesivos de fenol-formaldehído (PF), urea-formaldehído (UF), melanina-urea-formaldehído (MUF). Particularmente, la resina PF tiene un amplio rango de aplicación debido a su alta resistencia a la intemperie, excelente resistencia al agua y aislamiento eléctrico, entre otros (Zhang et al., 2013), siendo sintetizadas por primera vez por el químico alemán Bayer en 1872 (Han et al., 2017).

Otros nombres con los cuales se suele denominar a las resinas PF son: fenoplastos, resinas formofenólicas o simplemente resinas fenólicas; éstas pueden ser sintetizadas en condiciones ácidas o alcalinas.

Las primeras, denominadas “novolacas”, poseen una relación molar PF superior a la unidad y todas sus cadenas finalizan en una molécula de fenol, antes de comenzar la etapa de curado, se comporta como un polímero termoplástico.

Una resina tipo “resol” es una resina fenólica reactiva al calor catalizada en condiciones alcalinas, en la que su relación molar de formaldehído puede variar desde una cantidad equimolar inferior hasta 3-4 moles de formaldehído al fenol, y su etapa de curado se desarrolla por sí misma, sin necesidad de añadir un agente endurecedor, (Figura 1.8).

La formulación de resinas fenólicas involucran varios factores clave como lo son las proporción entre el fenol y el formaldehído, la naturaleza del catalizador, la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción, e incluso las características físicas de las materias primas, afectando directamente la calidad del producto (Rodríguez et al., 2009).

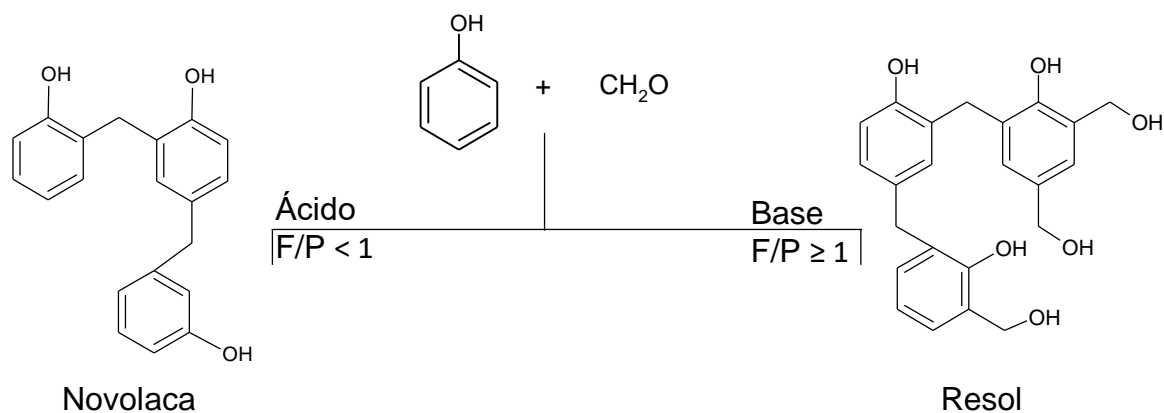


Figura 1.8 Formación de resinas resol o novolacas.

Las características principales para la preparación de estas resinas se ilustran mejor en la Tabla 1.5, la cual proporciona una comparación de diferentes catalizadores que se utilizan en la producción de resinas fenólicas, aquí se describe el tipo de resina, relaciones molares de fenol (P) y formaldehído (F), estado físico, grupos funcionales poliméricos, estabilidad de la resina y método de curado.

Tabla 1.5 Diferentes catalizadores para diversas resinas fenólicas (Pilato, 2010).

Funcionalidad factual								
Catalizador	Resina	F/P	F	P	Estado físico	Estabilidad del producto	Grupos funcionales	Método de curado
Base	Resol	≥ 1	< 2	≤ 3	Líquido, sólido, solución	Limitada	Metilolfenoles	Ácido, base y térmico
Ácido	Novolaca	≥ 1	2	1.49 - 1.72	Sólido	Estable	Fenólicos	Hexa (CH ₂ O)
Sal metálica	Resol o novolaca	≤ 1	Alto	Orto	Líquido, sólido	Líquida-limitada sólida-estable	Metilolfenoles	Similar a las resol o novolacas
Enzima	Pseudo novolaca	No (CH ₂ O)	-	-	Sólido	Estable	Fenólicos	Transformación de resina

En general la producción de resinas se basa en dos fases importantes:

La primera es la de policondensación, donde se lleva a cabo la reacción y se forma el polímero, en esta etapa se ponen en contacto los reactivos y el catalizador y se produce el incremento de temperatura (exotérmica) que indica que se está llevando a cabo la reacción.

La segunda etapa es la etapa de deshidratación donde se retira el excedente de agua del polímero, el agua proviene de la solución acuosa del formaldehído y el agua que se forma durante la reacción; para que la deshidratación sea exitosa es necesario que se cree un vacío dentro del reactor y así garantizar un calentamiento controlado del polímero (Rodríguez et al., 2009).

A continuación, se describe el mecanismo de reacción y las variables de operación de mayor influencia sobre la formulación de resinas fenólicas.

1.3.1 Resinas tipo resol

Las resinas fenólicas denominadas “resol” se generan por la reacción entre el fenol y formaldehído, en medio básico, con exceso molar del formaldehído. Los catalizadores más empleados son el hidróxido de sodio, el carbonato sódico, óxidos e hidróxidos de tierras alcalinas, amonio, hexametilentetramina (HMTA) y aminas terciarias.

En primer lugar se produce la etapa de adición y posteriormente la etapa de condensación o formación del prepolímero. Durante la etapa de adición, el fenol

reacciona rápidamente con el álcali para formar el ion fenóxido, con deslocalización de la carga negativa en las posiciones *orto* y *para*, (Figura 1.9).

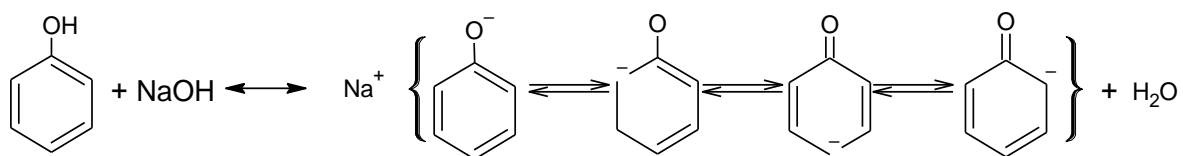


Figura 1.9 Reacción de formación del ion fenóxido con deslocalización del anión.

La reacción de alquilación en posición *orto* y *para* del fenol se produce durante la adición de formaldehído, (Figura 1.10). El estado intermedio del grupo quinoide se estabiliza por el cambio de protón.

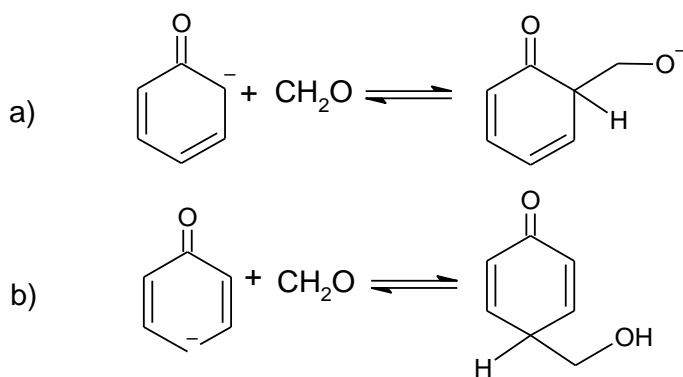


Figura 1.10 Reacción de alquilación a) posición *orto*, b) posición *para*.

Durante la etapa de adición se da lugar la formación de los compuestos hidroxifenólicos mono y polinucleares (HPM), (Figura 1.11)

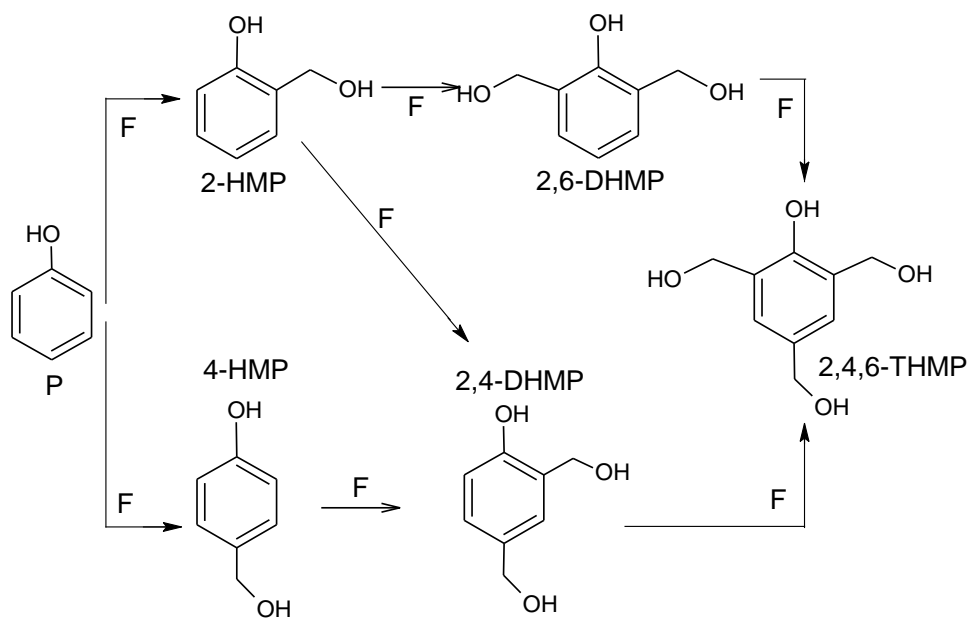


Figura 1.11 Etapas de adición del formaldehído sobre el fenol en la elaboración de una resina resol.

Una vez formados los compuestos hidroxifenólicos, el peso molecular se incrementa por condensación de los grupos metilol formando puentes metileno o puente éter. En este último caso puede producirse una pérdida subsiguiente del formaldehído con formación del prepolímero, (Figura 1.12), el proceso requiere una temperatura de reacción comprendida entre 60-100 °C y un pH elevado (Astarloa et al., 2000).

La cinética de la condensación se ve desfavorecida a temperaturas inferiores a 60 °C, por encima de 100 °C el entrecruzamiento es deficiente, lo que perjudica las

propiedades finales de la resina; si el pH es inferior a 9-10, el grado de entrecruzamiento también se resiente; cuando se opera a un pH de 12-13, la resina sintetizada utilizada resulta muy higroscópica y de rápido envejecimiento.

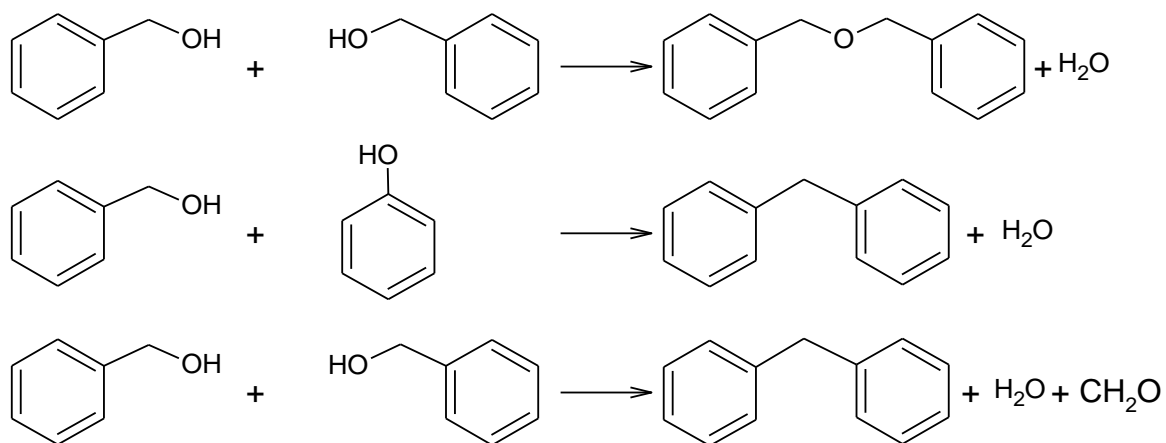


Figura 1.12 Reacciones en la etapa de condensación de una resina resol.

La reacción de condensación entre dos HMP se produce más rápidamente que entre el HMP y el fenol. Este hecho se debe a que en el primer caso los grupos hidroximetilo activan la reacción de condensación, la cual puede liberar agua sola o agua y formaldehído, según se forme un enlace dimetil éter o metilénico, respectivamente.

Si estas reacciones continúan (catalizadas por calor o por adición de ácidos a temperatura ambiente) pueden condensar una gran cantidad de núcleos fenólicos para dar lugar a la formación del retículo, (Figura 1.13).

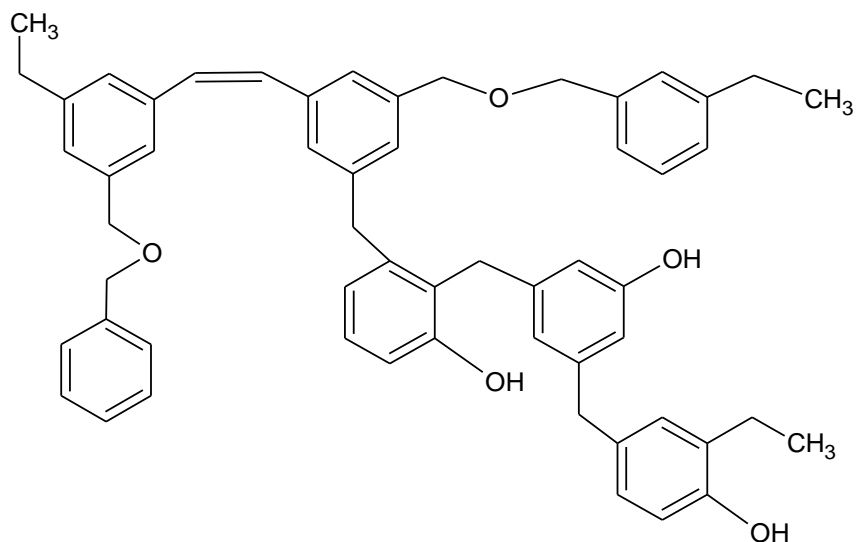


Figura 1.13 Retículo de una resina resol.

Por otra parte, las resinas sólidas se caracterizan por un tamaño de partícula medio de 10 μm , lo que le permite, en relación con las resinas convencionales, una más fácil filtración, una menor capacidad higroscópica y una mayor temperatura de transición vítrea (Alonso, 2002).

Bajo lo anterior expuesto, las dos fuentes importantes de aguas residuales en la producción de resinas son el agua de reacción y el agua de lavado. En ambos casos el mayor contenido de solutos en el agua es de fenol y formaldehído. Mientras que el efluente de la centrifugación contiene la mayoría de los contaminantes producidos por: agentes en suspensión, agentes tensoactivos, catalizadores, pequeñas cantidades del monómero que no ha reaccionado y cantidades apreciables de partículas muy finas del polímero producido (INEC, 2016).

1.3.2 Resina tipo novolaca

Las resinas novolacas se obtienen por reacción del formaldehído con exceso molar de fenol en medio ácido, los catalizadores más empleados son el ácido oxalíco, ácido sulfúrico y el ácido *p*-toluenosulfónico. Históricamente se empleaba el ácido clorhídrico debido a su bajo costo, pero generaba compuestos intermedios cancerígenos como el 1,1-diclorometil-éter.

La formación de la resina novolaca se produce mediante las siguientes etapas:

En la primera etapa de reacción se protona el metilenglicol (formaldehído hidratado) para dar lugar a la formación de hidroximetilencarbonio, que actúa como agente hidroxialquilante reaccionado con el fenol en posiciones *orto* y *para*. Se produce un intermedio de transición, el ion carbonio, que se transforma en una mezcla de isómeros del dihidroxidifenilmetano del tipo: *o-p'*, *p-p'* y *o-o'*, (Figura 1.14).

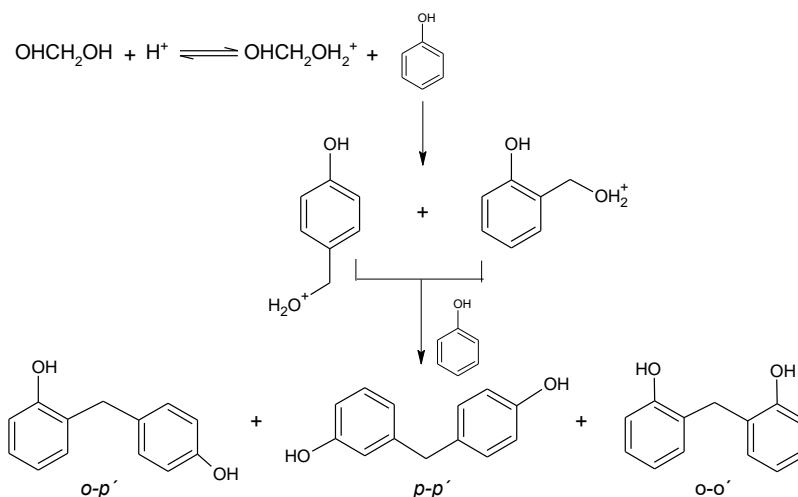


Figura 1.14 Mecanismo de formación del prepolímero de una resina novolaca.

En la siguiente etapa se adiciona un agente de curado (HMTA) para que el prepolímero policondense y forme una resina termoestable. Un factor de importancia en la fabricación de las resinas novolacas es su contenido final de agua, que tiene una gran influencia sobre su plasticidad. Así por ejemplo, la modificación en solo un 1% del contenido de agua de una resina con un peso molecular medio entre 450-700 Daltons puede reducir su temperatura de fusión en unos 3-4 °C.

Otras resinas novolacas son las formuladas con una alta proporción de enlaces *orto-orto*, en el intervalo de pH 4-7. Estas resinas se caracterizan fundamentalmente por tener una alta velocidad de curado con hexametilentetramina y un interesante comportamiento reológico; ambas características les confieren un gran atractivo en aplicaciones como la fundición y los materiales de moldeo.

Finalmente, las resinas novolacas “híbridas” se formulan en dos etapas. En la primera se emplean pH bajos en un intervalo de 5-6 y se adiciona fenol y el formaldehído en presencia de un catalizador constituido por una sal de manganeso (Mn), magnesio (Mg), cadmio (Cd) o cobalto (Co). En la segunda, se eliminan los compuestos volátiles (agua y fenol), obteniendo así una resina con una alta proporción de enlaces *orto* (Alonso, 2002).

De la fabricación de éste tipo de resinas, se derivan los residuos de importancia, como lo son: el agua contaminada formada como producto de las reacciones fenol-formaldehído, soluciones de sosa utilizada en la limpieza de los reactores y purgas del agua del sistema de refrigeración.

1.4 Aplicación de las resinas

Las resinas fenólicas se utilizan ampliamente en la industria de la madera por su excelente desempeño, incluyendo su alta firmeza de unión, excelente resistencia al agua, al calor y por su gran estabilidad química (Jin et al., 2010), en la Tabla 1.6 se mencionan algunas de sus aplicaciones industriales.

Tabla 1.6 Productos elaborados a partir de resinas fenólicas (OMS, 2017).

Aplicación	Producto
Compositos de madera	Paneles multilaminados, madera aglomerada, paneles de madera conglomerada con fibra u compositos de madera macroscópicos tales como vigas.
Uniones de fibra	Son uniones de vidrio y lanas de vidrio minerales con resinas solubles en agua de bajo peso molecular que se utilizan como aislantes, son muy utilizadas en la industria de la construcción y automoción.
Laminados	Los laminados pueden ser de tipo decorativo (con base papel, algodón o sustrato de vidrio) o industriales (circuitos electrónicos, tubos o barras).
Abrasivos	Uniones abrasivas (riendas de molienda de metales) o baños abrasivos.
Material de fricción	Frenos, embragues o transmisiones.
Material de moldeo	Accesorios eléctricos, utensilios domésticos, cajas de fusibles, relés, soportes, bobinas, partes de teléfonos.
Baños y adhesivos	Fabricación de pinturas anticorrosivas, barnices, lacas aislantes (industria eléctrica) o pulimentos.
Revestimientos	Los revestimientos pueden ser cosidos (utilizados para elaborar cubos, tambores, contenedores de comida, intercambiadores de calor y equipos industriales) y los secados al aire (barnices y pinturas).
Espumas fenólicas	Utilizadas en la industria de la construcción, recubrimientos de recipientes y tubos en industrias de proceso, circuitos de refrigeración y ventilación.

Adicionalmente, las resinas tipo ureicas se utilizan en el tratamiento de papel y textiles, en compuesto de moldeo, recubrimientos para superficies y en espumas; las resinas melamínicas se emplean en el recubrimiento de superficies, en laminados y en adhesivos para madera.

1.5 Procesos de tratamiento de efluentes fenólicos

En plantas convencionales de tratamiento es imposible la degradación de fenol en altas concentraciones, debido a que inhibe la acción microbiana, aún en concentraciones bajas.

Generalmente, los efluentes con concentraciones de fenol $<300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ son tratados en plantas convencionales, sin embargo se corre el riesgo de inhibir la acción microbiana, aún en concentraciones bajas como $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Xiao et al., 2006); en México incluso se ha llegado a indicar que la máxima concentración de fenol debe ser $<100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; por lo que los tratamientos biológicos convencionales son limitativos para el tratamiento de efluentes con concentraciones que superan lo mencionado. Lo anterior ha promovido el estudio de diferentes procesos de tratamiento.

En la Tabla 1.7 se presentan algunos métodos de tratamiento de fenol, indicándose sus principales condiciones y las desventajas de su uso. En estos datos se observa que su uso se restringe a bajas concentraciones de fenol y muchas de las investigaciones se basan en métodos que consideran al fenol como único constituyente de una solución acuosa preparada en el laboratorio, lo cual se encuentra alejado de la realidad, ya que el fenol suele acompañarse de otros compuestos que impiden su remoción (Kulkarni & Kaware, 2013).

Tabla 1.7 Métodos propuestos para la degradación de fenol.

Método	Cantidad	pH	Tiempo	Eficiencia	Desventajas	Referencia
Extracción	5050 mg·L ⁻¹	-	5 min	78-83%	Limitado por el contenido de agua. Requiere concentraciones altas de surfactantes y adición de sales.	(Cesari et al., 2017)
Polimerización	100 mg·L ⁻¹	6.8	10 min	84% en condiciones optimizadas	Se requieren enzimas y/o aditivos como catalizadores. La eficiencia de polimerización se reduce cuando aumenta la concentración de fenol.	(Praveen & Loh, 2013)
Procesos de oxidación	100 mg·L ⁻¹	7	5 min	81%	Requiere H ₂ O ₂ en exceso. Aumenta los costos. Genera productos intermedios tóxicos.	(Reyes et al., 2013)
Electrocoagulación	3 mg·L ⁻¹	7	2 h	95%	Cuando se incrementa la concentración disminuye la tasa de remoción. Una parte se hace por adsorción, alto consumo de energía eléctrica.	(Olya & Pirkarami, 2013)
Electro-fenton	1000 mg·L ⁻¹	3	1 h	98%	Requiere cantidades grandes de H ₂ O ₂ de Pd y de Fe ₃ O ₄ , pH ácido y ajuste de pH para la remoción.	(Jiang & Mao, 2012)
Fotocatálisis Heterogénea	Variable	5	2 h	100% en concentración ≤ 5 mg·L ⁻¹ ; 50% cuando es mezclado con formaldehído	Productos intermedios con alta toxicidad, no se degradan y reaccionan con un catalizador reduciendo su eficiencia, se reduce a concentraciones mayores de 50 mg·L ⁻¹ .	(Ahmed et al., 2011)
Foto descomposición	50 mg·L ⁻¹	-	6 h	40%	Requiere de cantidades grandes de TiO ₂ para desempeñar un papel significativo en el mecanismo de degradación.	(Sánchez et al., 2018)
Métodos biológicos	25–100 mg·L ⁻¹	-	24 h	80%	Las concentraciones altas de fenol son inhibitoras para el crecimiento de los microorganismos.	(Yusoff et al., 2016)
Biopurificación	200 mg·L ⁻¹	5.8	10 días	100% en concentraciones bajas	El material hidropónico se tiene que modificar genéticamente, se necesitan largos periodos de germinación.	(Tadić et al., 2018)
Adsorción e Intercambio iónico	200 mg·L ⁻¹	7	7 h	65%	Se modifica el adsorbente con distintos surfactantes, propiciando una posible contaminación secundaria por regeneración.	(Li et al., 2018)
Procesos de membrana	300-800 mg L ⁻¹	7.6	15 min	92%	La concentración selectiva de fenol es exitosa, no genera ningún subproducto.	(Khazaali & Kargari, 2017)

Los procesos de membranas y la destilación sobresalen como procesos de recuperación de fenol, éstos métodos se sugieren cuando la concentración de fenol es alta, su selección depende de las condiciones del efluente fenólico, los costos y el entorno de la industria para implementar el proceso que más se adecúe a las características de ésta, incluyendo insumos, equipos, líneas de vapor y agua, entre otros.

1.6 Normatividad ambiental referente a efluentes fenólicos

La descarga de agua residual que contiene fenol a ríos y cuerpos de agua, sin tratamiento previo, está prohibido por ley en muchos países debido a la alta toxicidad del fenol y sus derivados, estableciendo así una concentración máxima permisible de fenol en el agua de 0.001 a $0.12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tadić et al., 2018).

México cuenta con un marco normativo que se encarga de regular las descargas de aguas residuales a los cuerpos receptores a través de las Normas Oficiales Mexicanas (NOM). Sin embargo, actualmente no se contempla el fenol por si solo para su regulación, pero sí se encuentra en normas abrogadas que vale la pena mencionar. En la Tabla 1.8 se presentan los límites máximos permisibles para su descarga en aguas y bienes nacionales.

Tabla 1.8 Normas abrogadas en relación al contenido de descarga de fenol en aguas en México.

Norma	Título	Límite máximo permisible para fenol.	
		Promedio diario	Instantáneo
NOM-CCA-013-ECOL/1993	Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de agua residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria del hierro y del acero.	0.5 mg·L ⁻¹	0.75 mg·L ⁻¹
NOM-CCA-014-ECOL/1993	Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de agua residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil.	0.1 mg·L ⁻¹	0.2 mg·L ⁻¹
NOM-CCA-019-ECOL/1993	Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de agua residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de impregnación de productos de aserradero	0.1 mg·L ⁻¹	0.2 mg·L ⁻¹

Por otra parte, no existe alguna normatividad que limite la descarga de formaldehído en cuerpos de agua, pero se cuenta con la normatividad referente al cumplimiento con los límites máximos permisibles de emisión o contenido de formaldehído en los tableros de partículas y tableros de fibra de madera fabricados con resina UF, y en los productos fabricados con este tipo de adhesivo, a los que se les aplica la PROY-NOM-203-SCFI-2015, donde establece el cumplimiento de las especificaciones, mediante la evaluación del contenido de formaldehído no reaccionado en los tableros estableciendo como límite una emisión de 0.18 mg·L⁻¹ de formaldehído en tableros de partículas de madera, considerando así mismo la alta correlación entre los valores de contenido de formaldehído el cual tiene un valor de 9.08 mg/100 g de masa de tablero seco con respecto a los de emisión.

En la NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas o bienes nacionales, no establece un límite máximo permisible para la descarga de fenol o formaldehído, por tanto se puede englobar a estos contaminantes en la Demanda Bioquímica de Oxígeno 5 (DBO₅), esto con el fin de considerarlo como un contaminante básico, para que pueda ser removido o estabilizado mediante tratamientos convencionales.

Por otra parte en la NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos, coloca al fenol, al formaldehído y sus derivados como agentes toxico crónicos (Tt), bajo el código de peligrosidad de los residuos (CPR), en el listado de clasificación de residuos peligrosos resultado del desecho de productos químicos fuera de especificaciones o caducos (Toxico crónicos, Tt).

Los avances nacionales en materia de potabilización de agua y de tratamiento de aguas residuales son importantes, lo que significan en el objetivo de incrementar y mejorar los servicios, pero también porque se constituyen hoy en día, en factor de cumplimiento del derecho humano al agua, que en la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, se encuentra como mandato en el artículo 4º párrafos V y VI, el cual a su vez deriva de la declaración de la ONU que establece: “El derecho al agua potable y el saneamiento como un derecho humano esencial para el pleno disfrute de la vida y de todos los derechos humanos”.

En la tabla 1.9 se hace un comparativo entre países de América y la Unión Europea, sobre los límites permisibles establecidos según su normatividad para vertimientos de establecimientos industriales y especiales referentes al fenol, para su descarga en alcantarillado y cuerpos de agua.

Tabla 1.9 Matriz comparativa (CIIA, 2015).

País	Límite permisible (mg·L ⁻¹)	
	Alcantarillado	Cuerpo de agua
Argentina	0.5	0.5
Brasil	0.5	0.1
Canadá	0.66	0.27
Colombia	0.1	0.2
Japón	0.5	1.0
Nueva Zelanda	0.5	0.2

Con respecto al agua potable, la NOM-127-SSA1-2000, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano – límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización marca un límite máximo permisible de fenol o compuestos fenólicos en agua potable para su consumo un máximo de $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mientras que la Organización Mundial de la Salud (OMS) establece la concentración de $0.001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la EPA de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Li et al., 2018).

El interés en determinar el contenido de fenol y formaldehído que se vierte al agua de los ríos se explica no solamente por los efectos negativos que pueden ejercer sobre los organismos acuáticos, si no a demás y fundamentalmente por sus incidencias sobre las aguas destinadas al consumo humano, en favor de proteger la salud pública y del ambiente.

1.7 Procesos de separación por destilación

La destilación es una operación mediante la cual es posible separar los distintos componentes de una mezcla líquida en base a la diferencia en sus temperaturas de ebullición. La destilación es una técnica de separación más común en la industria de procesos químicos; con ella se realizan de 90-95% de las separaciones de la industria (Wankat, 2008)

Para una destilación binaria, el componente A tiene un valor de volatilidad mayor que el B, a una cierta temperatura, considerando los componentes por separado, la presión de vapor (P_i^v) tendrá el siguiente comportamiento:

$$P_A^v > P_B^v \quad (1.1)$$

Si en vez de considerar cada componente por separado se analiza la mezcla, resulta una presión de vapor saturada relativa a los componentes A y B, obtenida según la ley de Raoult para una solución ideal:

$$P_i = x_i \cdot P_i^v \quad (1.2)$$

Donde i corresponde a los compuestos A y B de la mezcla binaria; x_i a las concentraciones de cada componente de la fase líquida. P_i son las presiones parciales de los componentes A y B y finalmente P_i^v es la presión de vapor de componente en cuestión.

A partir de esta ley, para el sistema binario expuesto anteriormente, la presión de vapor de la mezcla corresponde a la suma de las presiones de vapor saturado relativo a los componentes:

$$P = x_A \cdot P_A^v + x_B \cdot P_B^v = x_A \cdot P_A^v + (1 - x_A) \cdot P_B^v \quad (1.3)$$

Según la definición misma de presión parcial en una mezcla gaseosa donde la fase de vapor se encuentra en equilibrio con la fase líquida, es posible calcular las fracciones molares de las fases de vapor (y_A , y_B).

$$y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{x_A \cdot P_A^v}{P} \quad (1.4)$$

$$y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{x_B \cdot P_B^v}{P} \quad (1.5)$$

$$y_B = 1 - y_A = \frac{P_B}{P} = \frac{(1-x_A) \cdot P_B^v}{P} \quad (1.6)$$

Introduciendo la constante de equilibrio K_i , definida según la siguiente ecuación:

$$y_A = K_A \cdot x_A \quad (1.7)$$

$$y_B = K_B \cdot x_B \quad (1.8)$$

El valor de la constante de equilibrio, K_i , es una medida de la tendencia de los componentes a la vaporización, que en este caso es expresada en función de la composición. Si el valor de este parámetro es alto, el componente en cuestión tiende a concentrarse en el vapor, al contrario, si es bajo tiende a concentrarse en el líquido. Si es igual a la unidad, el componente se divide entre el líquido y el vapor en partes iguales.

Un parámetro que se relaciona con la capacidad de separación de los componentes de la mezcla a destilar es la volatilidad relativa, la cual es definida como la relación entre el valor de K_i del componente más volátil y K_i del componente menos volátil.

$$\alpha_{AB} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{P_A^v}{P_B^v} \quad (1.9)$$

Las presiones parciales con calculadas en base a la ecuación de Antoine, definida como:

$$P^v = 10^{\left(A - \frac{B}{C+T}\right)} \quad (1.10)$$

Donde A, B y C son parámetros característicos para cada compuesto. En este caso, la presión de vapor se encuentra en [mmHg] y la temperatura en Celcius; en la tabla 6.1 de la sección de anexos se encuentran los valores correspondientes a los compuestos.

La volatilidad, expresada como α_{AB} en la ecuación (1.9), es un índice de separabilidad de los componentes de la mezcla. El valor de α se mantiene siempre mayor a la unidad para sistemas de comportamiento regular, y aumenta a medida que los componentes son separables. En cambio, en sistemas reales con comportamiento irregular (posiblemente debido a la presencia de un azeótropo) α asume valores tanto mayores o menores a la unidad.

Para un sistema binario, donde $y_B=1-y_A$; $x_B=1-x_A$, la volatilidad relativa de la mezcla es expresada como:

$$\alpha_{AB} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{y_A(1-x_A)}{x_A(1-y_A)} \quad (1.11)$$

Cuando la volatilidad es aproximadamente constante en función de la temperatura (componentes con puntos de ebullición cercanos), la ecuación (1.11) se puede expresar de la siguiente forma:

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{1+(\alpha_{AB}-1)x_A} \quad (1.12)$$

1.8 Métodos de destilación

En la práctica, la destilación puede llevarse a cabo según dos métodos principales. El primer método se basa en la producción de vapor mediante la ebullición de la mezcla líquida que se desea separar y la condensación de los vapores sin permitir que el líquido retorne a la columna del equipo de destilación. Por tanto no hay reflujo; este tipo de destilación recibe el nombre de sencilla o simple.

El segundo método se basa en el retorno de una parte del condensado a la columna, en condiciones tales que el líquido que retorna se pone en contacto íntimo con los vapores que ascienden hacia el condensador, este tipo de destilación se llama con reflujo (McCabe et al., 2001). En cualquiera de los dos métodos es posible desarrollar un proceso continuo o discontinuo, (Figura 1.15).

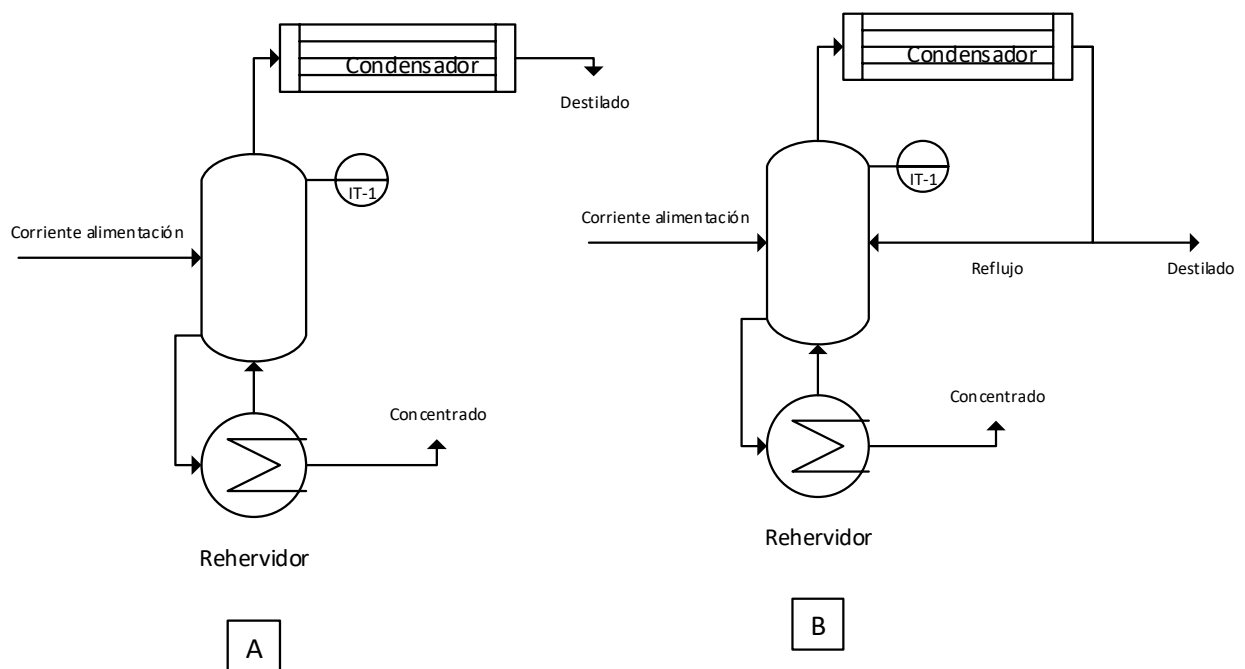


Figura 1.15 Destilación a) Discontinua sin reflujo, b) Continua con reflujo.

El ejemplo más sencillo de destilación discontinua consiste en una sola etapa, también nombrada como destilación diferencial, el líquido a separar se coloca en un calderín inicialmente lleno, calentado a velocidad constante. En este proceso, el vapor formado en la ebullición del líquido es separado inmediatamente del sistema, como este vapor es más rico en el componente más volátil que el líquido, se deduce que el líquido

restante queda empobrecido en este componente, alterándose progresivamente la composición del producto (Coulson et al., 2003).

En la destilación diferencial con columna empacada el contacto líquido-gas es continuo, puesto que el líquido se distribuya sobre el empaque y se escurre, de tal forma que expone una gran superficie al contacto con el gas de forma continua, afectando considerablemente la dinámica del proceso.

La característica esencial de la destilación diferencial con rectificación es la de permitir obtener un vapor substancialmente más rico que el líquido que queda en el destilador. Esto se consigue con un montaje denominado columna de fraccionamiento, que permite realizar evaporaciones y condensaciones sucesivas en una unidad.

Cuando se efectúa la destilación diferencial con rectificación y con columna empacada, se refiere al proceso por el cual se logra un cambio mayor de concentración después del primer paso de evaporación, teniendo un arreglo en donde se acoplan los dos diferentes tipos de destilación diferencial colocados una sobre la otra a lo largo de toda la columna, esto con el fin de promover un íntimo contacto entre las fases.

Por otra parte, hay ocasiones en las que es necesario añadir un agente separador a una mezcla binaria con el fin de conseguir una separación de los componentes del sistema que no sería posible por destilación diferencial, entendiéndose como tal que se pretende indicar que se trata de una “destilación no ayudada o sencilla”.

La destilación diferencial reactiva permite llevar a cabo una transformación química simultáneamente con la separación de los componentes que resultan de ésta, además este tipo de operación permite, en muchos casos, incrementar la conversión de algunos sistemas reactivos, así como la reducción de costos de inversión y operación; teniendo su aplicación más importante, en sistemas reactivos, en estos casos, este proceso permite la separación de los productos de interés desplazando el equilibrio hacia una mayor conversión del producto deseado.

1.8.1 Destilación diferencial

El éxito de la destilación diferencial discontinua como método de separación se debe principalmente a su flexibilidad y versatilidad utilizando solo una columna o, en el caso que se requiera, varias columnas en serie. Estos atributos son esenciales para una respuesta rápida a una demanda del mercado caracterizado por productos con una corta duración de vida y con requisitos específicos. Un equipo de destilación diferencial discontinua, (Figura 1.16), consiste en una columna como estructura principal, un condensador y un evaporador.

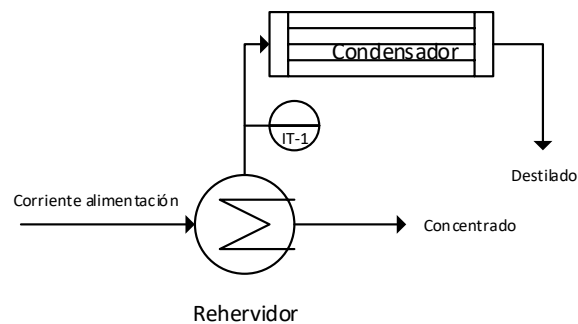


Figura 1.16 Destilación diferencial discontinua.

La columna es el componente del equipo que proporciona el ambiente donde la fase gaseosa y líquida de cada componente puede alcanzar el equilibrio, esta puede ser aislada utilizando distintos medios de contacto como por ejemplo platos o rellenos, en ambos casos se obtiene un aumento del área superficial para aumentar y mejorar el contacto entre las fases.

El condensador acoplado a la columna cumple con la función de enfriar y condensar el vapor que sale por la parte superior de la columna y la caldera conectada a la parte inferior del equipo proporciona la energía necesaria como calor para que se realice el proceso de destilación. De esta manera el vapor que en un determinado momento sale del destilador está en equilibrio con el líquido existente en el mismo, pero como el vapor es más rico en el componente más volátil, las composiciones del líquido y el vapor no son constantes, este fenómeno sucede generalmente al término de la operación, el vapor total formado no estará en equilibrio con el líquido residual.

Por otra parte y de acuerdo con la Figura 1.17, se presenta un diagrama del balance de materia de una destilación sencilla discontinua de dos componentes. La columna se alimenta con F moles iniciales sometidos a destilación de concentración x_F y genera D moles de producto destilado de concentración x_D en un determinado instante definido como t , y B moles de producto residual de concentración x_B , al mismo tiempo t . La composición del destilado que aparece en el balance representa el valor medio relativo al intervalo de tiempo t considerado y de esta manera es posible escribir los dos balances globales de materia independientes:

$$\text{Balance total de materia: } F = D + B \quad (1.13)$$

$$\text{Balance del componente A: } Fx_F = Dx_D + Bx_B \quad (1.14)$$

Estos balances de materia ya descritos están relacionados a un intervalo de tiempo finito, escribiendo las mismas ecuaciones para un intervalo infinito dt (asumiendo que F y x_F tienen valores constantes y no presentan variaciones) se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$dF = dD + dB = 0$$

$$dD = -dB \tag{1.15}$$

Realizando un balance de masa al compuesto con mayor volatilidad:

$$x_D dD = -x_B dB - B dx_B \tag{1.16}$$

Al reordenar la ecuación 1.16:

$$\frac{dB}{B} = \frac{dx_B}{x_D - x_B} \tag{1.17}$$

Al integrar ente F y B y entre x_F y x_D esta última ecuación se transforma en:

$$\int_F^B \frac{dB}{B} = \int_{x_F}^{x_D} \frac{dx_B}{x_D - x_B} \tag{1.18}$$

Donde x_D es la concentración del componente más volátil en el flujo residuo. La ecuación (1.18) corresponde a la ecuación de Reyleigh, en la cual relaciona el flujo del líquido residuo con su composición. Entonces al ordenar e integrar la ecuación (1.18) se obtiene:

$$\ln \left[\frac{B}{F} \right] = - \int_{x_B}^{x_F} \frac{dx_B}{x_D - x_B} \quad (1.19)$$

El signo menos proviene de intercambiar los límites de integración. La ecuación (1.19), es una forma de la ecuación de Rayleigh, válida para destilación discontinua tanto simple como de varias etapas. Por otra parte en la deducción de la ecuación (1.19), no aparece el tiempo en forma explícita, pero implícitamente está presente porque B , x_B y en general x_D , todas, dependen del tiempo (Wankat, 2008).

1.8.2 Destilación diferencial en columna empacada

Las columnas empacadas con frecuencia se utilizan para destilación cuando la separación es relativamente fácil y se requiere de un diámetro de columna no muy grande. Por lo general son menos costosas que las columnas de platos y tienen una menor caída de presión. En la Figura 1.17, se presenta un diagrama de una columna de destilación empacada con reflujo.

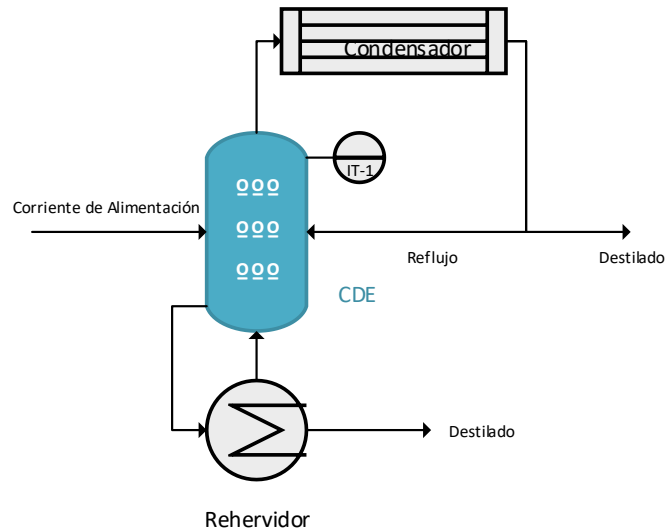


Figura 1.17 Destilación diferencial en columna empacada con reflujo.

En una columna empacada que se usa para promover el contacto entre el vapor-líquido, el líquido fluye por los huecos dentro del empaque y entre los elementos del empaque. El objetivo del empaque es proporcionar un contacto íntimo entre el vapor y el líquido, una superficie muy grande para la transferencia de masa. Al mismo tiempo, el empaque debe permitir el vaciado fácil del líquido y producir una baja caída de presión en el flujo del gas.

Los empaques se consiguen una gran variedad de estilos, algunos de ellos se muestran en la Figura 1.18, los estilos más sencillos como los anillos Raschig, suelen ser menos costosos para determinada eficiencia.

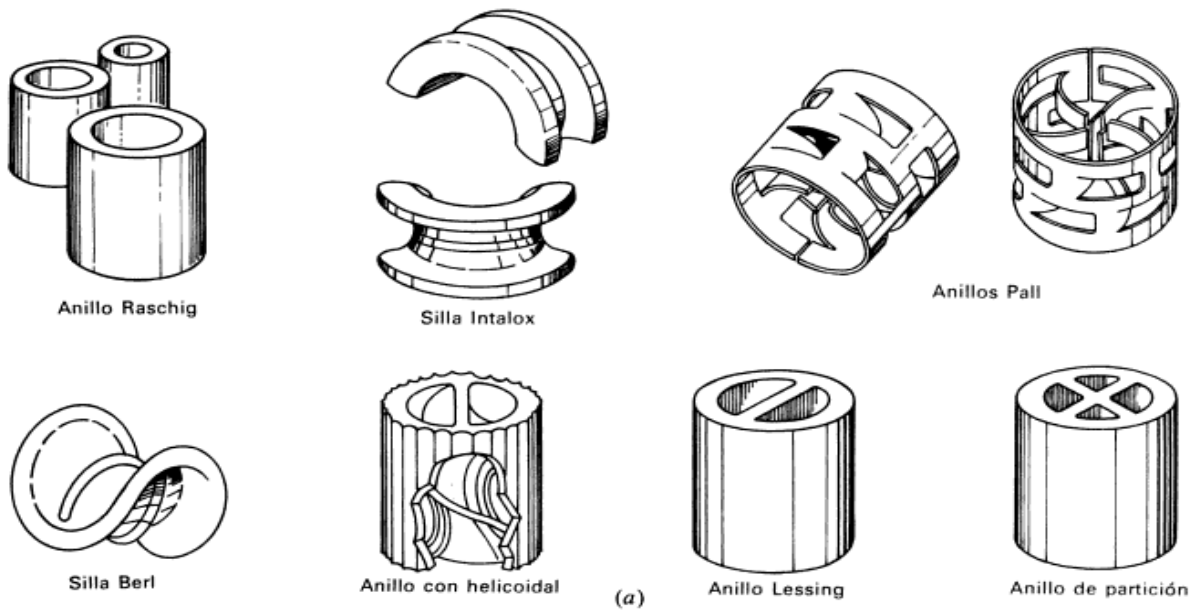


Figura 1.18 Empaques para columnas (Treybal, 1980).

Los empaques se consiguen en diversos materiales como plásticos, metales, cerámicos y vidrios. Los anillos y sillas individuales se descargan en la columna y quedan distribuidos al azar. Una de las ventajas de las columnas empacadas es que se pueden usar para servicios extremadamente corrosivos. El empaque debe sostenerse en forma adecuada en la columna para aprovechar toda su capacidad de separación.

1.8.2.1 Parámetros de diseño de una columna empacada

Al diseñar una torre empacada, la elección del material de empaque es primordial y debe basarse en consideraciones económicas. Una vez seleccionado el empaque, es necesario conocer el diámetro de la columna y la altura del empaque.

EL diámetro de la columna se dimensiona con base en el acercamiento a la inundación o a la caída de presión aceptable. La altura del empaque puede determinarse con un análisis de etapas de equilibrio, usando el procedimiento de la altura equivalente a un plato teórico (HETP, height, equivalent to a theoretical plate). Por otra parte si el cociente (diámetro de columna) / (diámetro de empaque) > ~40, es probable que haya mala distribución del líquido y vapor. También, la mala distribución reduce la capacidad de rechazo del empaque y causa un gran aumento de la HETP con bajos flujos de líquido (Wankat, 2008).

Para calcular la altura de una columna empacada, la parte empacada se puede dividir en varios segmentos de igual altura, cada segmento funciona como una etapa de equilibrio y el líquido y el vapor que salen del segmento están en equilibrio. Es importante tener en cuenta que el modelo de etapas no es un cuadro exacto de lo que sucede físicamente en la columna, pero se puede usar para diseños. Primero se debe calcular la cantidad de etapas mediante el análisis de McCabe-Thiele y después se calcula la altura mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Altura} = \text{cantidad de etapas de equilibrio} \times \text{HETP} \quad (1.20)$$

El factor de empaque (F) depende del tipo y el tamaño del empaque mientras mayor sea el valor de F, la caída de presión será mayor por pie de empaque, en la Tabla 1.10 se presentan los valores F para los anillos Raschig cerámicos.

Tabla 1.10 Parámetros para empaques aleatorios (Wankat, 2008).

Tipo de empaque	Tamaño nominal de empaque, (in).				
		1/4	3/8	1/2	5/8
Anillos Raschig cerámicos	F (ft ⁻¹)	1600	1000	580	380
	A	-	4.70	3.10	2.35
	B	-	0.41	0.41	0.26

El efecto del tamaño del empaque sobre el factor de empaque, se puede representar razonablemente bien con la ecuación:

$$F = C_{p,tamaño} (\delta_p)^{-1.1} \quad (1.21)$$

Donde el factor de tamaño de empaque $C_{p,tamaño}$ para los anillos Raschig es de 140, la cual es la dimensión característica del empaque en pulgadas y δ_p es el tamaño o diámetro nominal del empaque. Como los empaques cerámicos tienen menor espacio libre, suelen tener máximas caídas de presión y máximos valores de F, donde la caída de presión se puede calcular con la ecuación:

$$\Delta p = \alpha(10^{\beta L'}) \left(\frac{G'^2}{\rho_G} \right) \quad (1.22)$$

Donde Δp es la caída de presión en pulgadas de agua por pie de empaque. L' y G' son flujos, en $(\text{lb} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ft}^2)$; ρ_G es la densidad del vapor, las constantes α y β aparecen en la tabla 1.10.

La relación de flujos de líquido a vapor L'/G' , es igual a la relación de reflujo interno.

$$\frac{L' \frac{\text{lb}}{\text{s}} \cdot \text{ft}^2}{G' \frac{\text{lb}}{\text{s}} \cdot \text{ft}^2} = \frac{L \frac{\text{moles}}{\text{s}} (PM \text{ líquido } \frac{\text{lb}}{\text{mol}})}{V \frac{\text{moles}}{\text{s}} (PM \text{ vapor } \frac{\text{lb}}{\text{mol}})} \quad (1.23)$$

La caída de presión por unidad de longitud del empaque tiene valores que van desde los 0.1-0.4 pulgadas de agua por pie, en columnas al vacío; de 0.25-0.4 pulgadas de agua por pie, para absorbedores y agotadores, y de 0.4-0.8 pulgadas de agua por pie, para columnas atmosféricas y de alta presión (Wankat, 2008).

Una vez conocida G' , el área es:

$$\text{Área} = \frac{\left(V \frac{\text{lb moles}}{\text{s}} \right) (PM \text{ vapor } \frac{\text{lb}}{\text{lb mol}})}{G' \frac{\text{lb}}{\text{ft}^2 \text{ s}}} \quad (1.24)$$

Una vez conocida el área, el diámetro se calcula con facilidad:

$$Diámetro = \left(\frac{4 \text{ Área}}{\pi} \right)^{1/2} \quad (1.25)$$

Para el dimensionamiento de este equipo a una escala mayor se puede emplear el principio de similitud:

$$\frac{A_1}{Q_1} = \frac{A_2}{Q_2} \quad (1.26)$$

De esta manera la configuración del sistema físico está determinado por las relaciones entre magnitudes del sistema.

1.8.3 Destilación diferencial con rectificación

Si se considera la proporción de la cascada que comprenden las etapas 1 a n, como se presenta en la Figura 1.19.

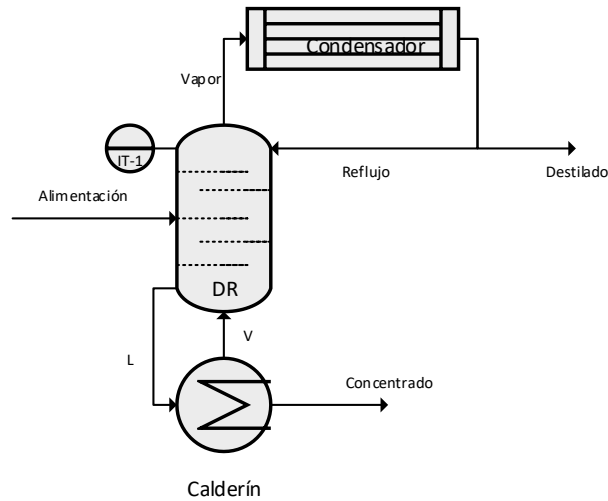


Figura 1.19 Diagrama balance de materia para la destilación diferencial con rectificación.

La entrada total de material a esta sección es $L_a + V_{n+1}$ mol y la salida total es $L_n + V_a$ mol. Puesto que para un flujo estacionario no hay acumulación ni desaparición, la entrada y salida son iguales.

$$\text{Balance total de materia: } L_a + V_b = L_n + V_a \quad (1.27)$$

$$\text{Balance del componente A: } L_a x_a + V_b y_b = L_b x_b + V_a y_a \quad (1.28)$$

El balance de materia en un punto intermedio de la columna incluye x_n , la concentración de la fase L que sale de la etapa n, y y_{n+1} , la concentración de la fase V que entra en dicha etapa.

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} x_n + \frac{V_a y_a - L_a x_a}{V_{n+1}} \quad (1.29)$$

La magnitud D es la diferencia entre las velocidades de flujo de las corrientes que entran y salen por la parte superior de la columna. Un balance de materia alrededor del condensador y del acumulador de acuerdo con la Figura 1.21, conduce a:

$$D = V_a - L_a \quad (1.30)$$

Un balance total de materia alrededor de esta superficie de control conduce a:

$$D = V_{v+1} - L_n \quad (1.31)$$

Esta cantidad D es la velocidad neta de flujo de materia que asciende en la sección superior de la columna; balances similares para el componente A da lugar a la ecuación:

$$Dx_D = V_a y_a - L_a x_a = V_{n+1} y_{n+1} - L_n x_n \quad (1.32)$$

Sustituyendo la ecuación 1.31 en la ecuación 1.28 se obtiene:

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} x_n + \frac{Dx_D}{V_{n+1}} \quad (1.33)$$

Y se elimina V_{n+1} mediante la ecuación 1.30, para obtener:

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{L_n + D} x_n + \frac{Dx_D}{L_n + D} \quad (1.34)$$

Si el numerador y el denominador de los términos del segundo miembro de la ecuación (1.33), se dividen entre D , para la sección de rectificación de una destilación discontinua se obtiene:

$$y_{n+1} = \frac{R_D}{R_D + 1} x_n + \frac{x_D}{R_D + 1} \quad (1.35)$$

En donde R_D es la relación de reflujo y el producto destilado:

$$R_D = \frac{L}{D} \quad (1.36)$$

Por otra parte la operación de un destilador discontinuo con columna se analiza utilizando el diagrama de McCabe-Thiele de la Figura 1.15, el sistema se opera para mantener constante la composición del destilado, aumentando la relación de reflujo a medida que varía la composición de líquido en el intercambiador de calor. Para calcular el funcionamiento del sistema fenol-agua, se trazan líneas de operación de pendiente constante, comenzando con distintos valores de x_D y trazando los escalones correspondientes al número de etapas reales para determinar x_B . Se calcula entonces el número total de moles que quedan en el destilador integrando la ecuación 1.18, donde x_D es igual a y y x_1 es igual a x_B (McCabe et al., 2001).

1.8.4 Destilación asistida

La destilación asistida generalmente se identifica por la adición de un componente a fin al analito, lo que permite llevar a cabo una destilación extractiva, azeotrópica, con sal, o reactiva. La combinación de una reacción química y una destilación en un mismo mecanismo, es denominada destilación reactiva (Perry & Green, 2001). Este tipo de procesos puede favorecer la conversión para reacciones que se ven limitadas por su equilibrio químico, debido a que a medida de que los productos se forman, se remuevan continuamente para aumentar la conversión de la reacción, permitiendo una mayor eficiencia en la destilación (Rosales, 2004).

En el caso del sistema fenol-agua, es posible efectuar este proceso; debido a que la adición de una base acuosa de hidróxido de sodio da lugar a la formación del fenóxido de sodio, de acuerdo a lo indicado en la Sección 1.1, Figura 1.6, página 9.

2 MÉTODO

El procedimiento y las actividades realizadas para la evaluación de destilación de un efluente industrial con alto contenido de fenol, se presentan en el diagrama de la Figura 2.1, y posteriormente se describen cada una de las etapas.

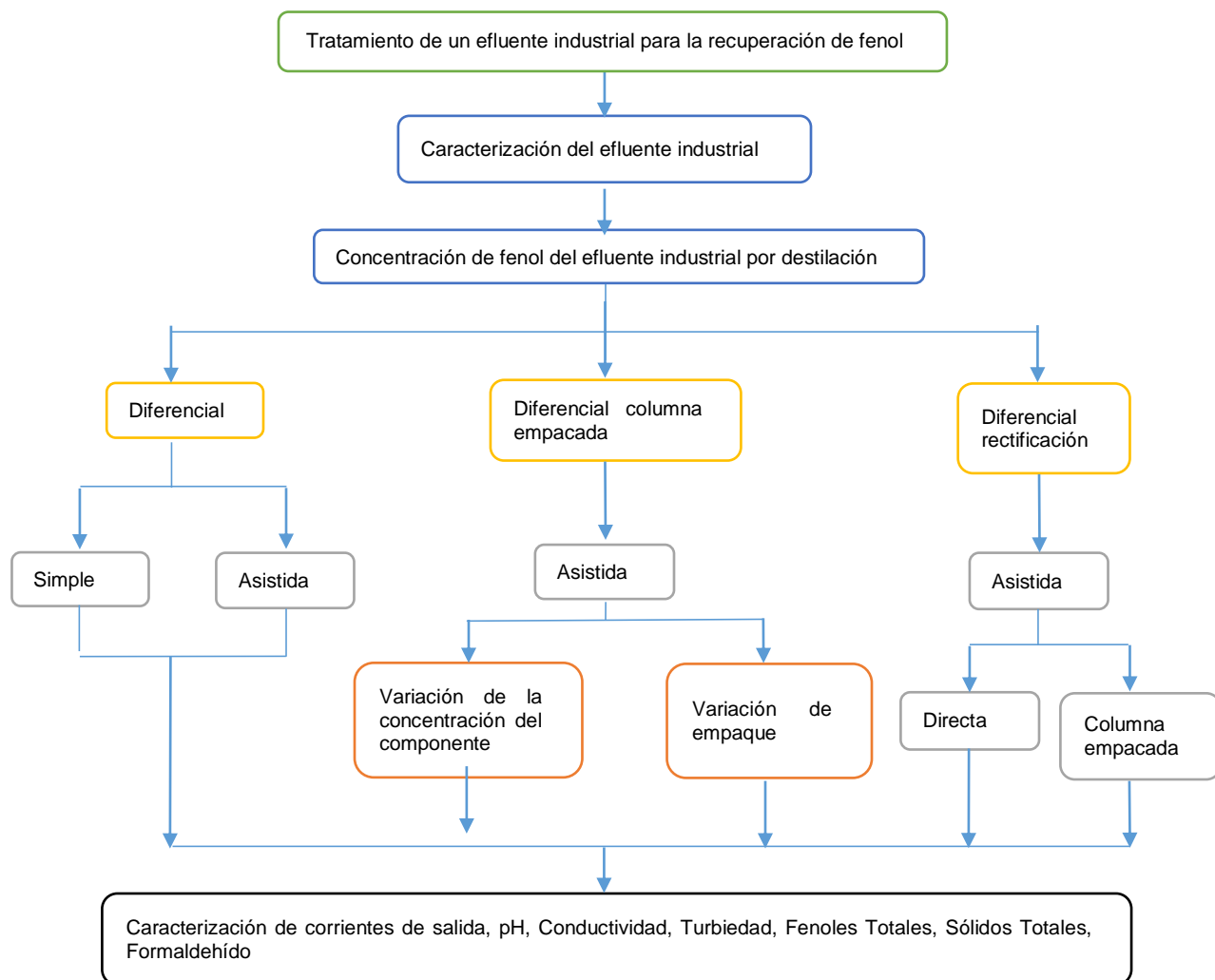


Figura 2.1 Etapas de la investigación.

2.1 Caracterización del efluente industrial

Para llevar a cabo la investigación, se contó con tres lotes de agua de proceso de 2 L cada uno, proveniente de una industria que produce resinas; todas las muestras se caracterizaron bajo los parámetros fisicoquímicos y métodos enunciados en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Parámetros de caracterización del efluente y método utilizado.

Parámetro	Método	Equipo
pH	Análisis de agua-medición de pH (NMX-AA-008-SCFI-2016)	Potenciómetro HACH Pockee ProTM Tester
Conductividad	Análisis de agua-determinación de la conductividad eléctrica (PROY-NMX-AA-093-SCFI-2009)	Potenciómetro Denver Instrument 250
Turbiedad	Análisis de agua-determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas (NMX-AA-038-SCFI-2001)	Thermoscientific Orion AQ 4500
Sólidos Totales	Análisis de agua-determinación sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratada (NMX-AA-034-SCFI-2015)	Estufa
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Análisis de agua-determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas (NMX-AA-030/1-SCFI-2012) (NMX-AA-030/2-SCFI-2011)	HACH DR 2000
Fenoles Totales	Análisis de agua-determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas (NMX-AA-050-SCFI-2001)	Espectrofotómetro (Lambda 35)
Formaldehído	Método de prueba estándar para la concentración de soluciones de formaldehído (ASTM-D2194-02, 2002)	Método volumétrico

Todas las determinaciones se realizaron a temperatura ambiente (21 °C). En la Tabla 2.2, se enuncian las soluciones empleadas para la determinación de la DQO.

Tabla 2.2 Soluciones para determinación de DQO.

Solución	Composición
Digestora	42.256 g Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). 167 mL Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado al 98%. 33.3 g Sulfato de mercurio (Hg_2SO_4). Aforado a 1 L con agua destilada.
Solución de H_2SO_4 puro/ Ag_2SO_4	9.878 g Sulfato de plata (Ag_2SO_4). Aforado a 1 L con H_2SO_4 (98%).
Solución de $C_8H_5KO_4$	1 g Biftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$). Aforado a 1 L con agua destilada

Este análisis se realizó por el método colorimétrico, con la ayuda de un espectrofotómetro UV-Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 35, se midió la absorbancia del Cromo III a una longitud de onda 620 nm, para un intervalo de concentración de 0-1000 $mg \cdot L^{-1}$; el proceso se desarrollo en tres etapas:

Elaboración de la curva de calibración: Se prepararon disoluciones en concentraciones de 0, 200, 400, 600, 800, 1000 $mg \cdot L^{-1}$ de $C_8H_5KO_4$, 1 mL de solución digestora y 2 mL de solución de H_2SO_4 puro/ Ag_2SO_4 . Posteriormente se taparon, homogeneizaron con agitación suave y se montaron las muestras en el digestor HACH, modelo DRB 200, para su digestión a 150 °C por 2 h. Concluido el proceso de digestión las muestras se retiraron del digestor, se dejaron enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente para ser evaluadas.

Prueba presuntiva: Se realizó una prueba presuntiva con disoluciones de la muestra que se quiere analizar al 0.01, 0.02, 0.05 y 0.1%, para determinar la concentración más adecuada para el análisis de la DQO.

Determinación de la DQO: Ya seleccionada la disolución adecuada, se prepararon las muestras a elegir, realizando el orden ya mencionado en la elaboración de la curva de calibración se sustituye la solución de $C_8H_5KO_4$, por una alícuota de la muestra a analizar. Cada análisis se realizó con un control de 200 $mg \cdot L^{-1}$, un blanco con agua destilada y cada muestra con su réplica.

Finalizando el proceso de digestión las muestras se retiraron del digestor, se dejaron enfriar y posteriormente fueron evaluadas. Las mediciones de absorbancia se efectuaron en los tubos y se convirtieron a valores de DQO conforme a la NMX-AA-030/2-SCFI-2011.

Determinación de fenoles totales: Se determinó bajo el método de la norma NMX-AA-050-SCFI-2001. Las soluciones a emplear y su composición se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Soluciones para determinación de fenoles totales.

Solución	Composición
Tampón a pH 9.5	34 g Cloruro amónico (NH ₄ OH). 200 mg Tartrato de sodio y potasio (KNaC ₄ H ₄ O ₅ •H ₂ O). 15 mL Hidróxido de amonio (NH ₄ OH). Aforado a 1 L con agua desionizada.
Ferrocianuro potásico.	2 g Ferrocianuro potásico (C ₆ FeK ₃ N ₆). Aforado a 100 mL de agua destilada.
4-aminoantipirina	20 g 4-aminoantipirina (C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O) Aforado a 1 L con agua destilada.
Solución patrón de fenol	10 mg cristales de fenol. Aforado a 1 L con agua destilada.

Este método se realizó por el método colorimétrico, con la ayuda de un espectrofotómetro UV-Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 35, se midió la absorbancia a una longitud de onda de 510 nm para un intervalo de concentración de 0-1000 mg·L⁻¹; el procedimiento se desarrolló en tres etapas:

Curva de calibración: Se prepararon disoluciones en concentraciones de 0, 200, 400, 600, 800 y 1000 mg·L⁻¹. Utilizando alícuotas de 10 mL, una vez realizadas las disoluciones, se agregaron a cada uno de los estándares de fenol, en el siguiente orden: 1 mL de solución tampón, 0.2 mL de solución ferrocianuro potásico y 0.1 mL de

solución 4-aminoantipirina para el desarrollo del color. Se dejaron reaccionar durante 5 min y posteriormente fue leída su absorbancia.

Prueba presuntiva: El método tiene un alcance de hasta $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol, de acuerdo a la norma, por lo que para muestras de mayor concentración se realizaron pruebas presuntivas con disoluciones de la muestra a analizar al 0.01, 0.02, 0.05, 0.1% para determinar la concentración más adecuada.

Determinación de fenoles totales: Ya seleccionada la disolución adecuada, se prepararon las muestras realizando el orden ya descrito en la elaboración de la curva de calibración, se sustituyó la solución preparada de fenol por la muestra problema. Cada análisis se realizó en conjunto con un blanco de agua destilada y cada muestra con su réplica.

Determinación de formaldehído: Las muestras se sometieron a los ensayos indicados en el método ASTM-D2194-02, el cual consiste en un método volumétrico para cuantificar la formación de formaldehído en muestras sólidas.

Por tanto, para analizar el efluente, la técnica se ajustó para determinar la concentración de formaldehído en soluciones acuosas. Las soluciones a emplear y su composición se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Soluciones para la determinación de formaldehído en solución.

Solución	Composición
Sulfito de sodio	125 g Sulfito de sodio anhidro (Na_2SO_3). Aforado en 1 L de agua destilada.
Ácido Sulfúrico puro al 0.5N	1.35 mL de H_2SO_4 al (98% de pureza). Aforado en 1 L de agua destilada.
Indicador Timolftaleína	100 mg de indicador timolftaleína. Aforado en 100 mL de metanol.

En una relación 1:1 se agregó solución de sulfito de sodio con la muestra problema en matraces Erlenmeyer, se añadieron 5 gotas del indicador timolftaleína a cada uno de los matraces y con la solución de ácido sulfúrico se procedió a titular hasta el punto final incoloro. Cada prueba se realizó por duplicado.

2.2 Concentración del efluente industrial por destilación

Para llevar a cabo la concentración del fenol del efluente industrial, se efectuaron cuatro tipos de procesos de destilación. 1) Concentración por destilación diferencial simple (DDS) y asistida (DDA). 2) Concentración de fenol por destilación asistida con rectificación (DACRE). 3) Concentración por destilación diferencial asistida con columna empacada (DDACE). 4) Concentración por destilación asistida con rectificación y columna empacada (DACRECE).

2.2.1 Concentración de fenol por DDS y DDA

En esta etapa, se probaron dos procesos de destilación diferencial para concentrar el fenol: a) Simple, DDS y b) Asistida, DDA.

2.2.1.1 Concentración de fenol por DDS

Para realizar la DDS se consideró una alícuota de 200 mL de muestra de efluente fenólico del lote 1, y se probaron dos temperaturas de operación 75 y 90 °C a presión atmosférica.

Se utilizó un equipo Corning de destilación a nivel laboratorio, consistente en un matraz de calentamiento de 500 mL, un refrigerante y un matraz Erlenmeyer de 250 mL para recibir el destilado de forma continua hasta agotar el concentrado. Como medio de calentamiento se utilizó una parrilla Cimarec Barnstead Thermolyne, y como medio de enfriamiento agua a 6 °C, (Figura 2.2).

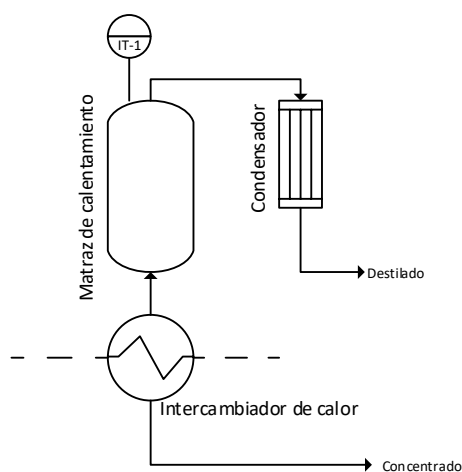


Figura 2.2 Diagrama de concentración de fenol por DDS.

Las corrientes de destilado y concentrado que eran recolectados en matraces se caracterizaron de acuerdo a los parámetros mencionados en el apartado 2.1, página 53.

2.2.1.2 Concentración de fenol por DDA

La DDA se realizó utilizando como agente asistente o separador, Hidróxido de sodio (NaOH) para formar sales llamadas fenóxidos. Para determinar la cantidad máxima de NaOH a utilizar, primero se estableció la reacción química balanceada (figura 1.6, página 9), y después se obtuvo el rendimiento porcentual de la reacción entre el fenol y el NaOH. Una vez realizados los cálculos y establecida la cantidad de NaOH a adicionar, se tomó una alícuota de 200 mL del efluente fenólico del lote 1, y se procedió a realizar la destilación en el equipo Corning de destilación previamente descrito, (Figura 2.3), el sistema se operó a una temperatura de 100 °C y presión atmosférica.

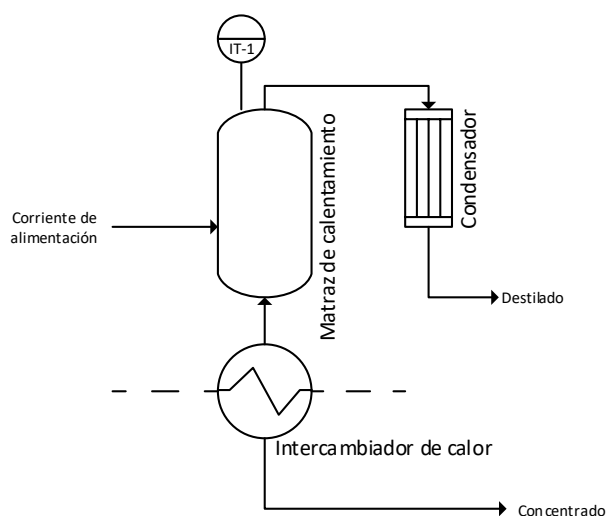


Figura 2.3 Diagrama de concentración de fenol por DDA.

Los productos finales obtenidos después de proceso de destilación fueron caracterizados de acuerdo a lo establecido en el apartado 2.1, página 53.

2.2.1.3 Concentración de fenol por DACRE, DDACE y DACRECE

Los experimentos que conforman esta etapa son: 1) DACRE, 2) DDACE modificando la concentración del componente añadido y se variando el volumen de empaque de la columna, y 3) DACRECE, como experimentos principales, todos los experimentos se realizaron a 100 °C y a presión atmosférica. El equipo de destilación utilizado fue el mismo que en los experimentos anteriores, adicionando en la parte superior del matraz de calentamiento, una columna de vidrio dependiendo del tipo de destilación a desarrollar.

1) DACRE: Al equipo de destilación previamente utilizado, se le colocó una columna tipo Vigreux; el proceso se desarrolló en una sola etapa, se tomó una alícuota de efluente fenólico del lote 3, al cual se le adicionó 1% p/v de NaOH y se operó el sistema a 100 °C y presión ambiente, (Figura 2.4).

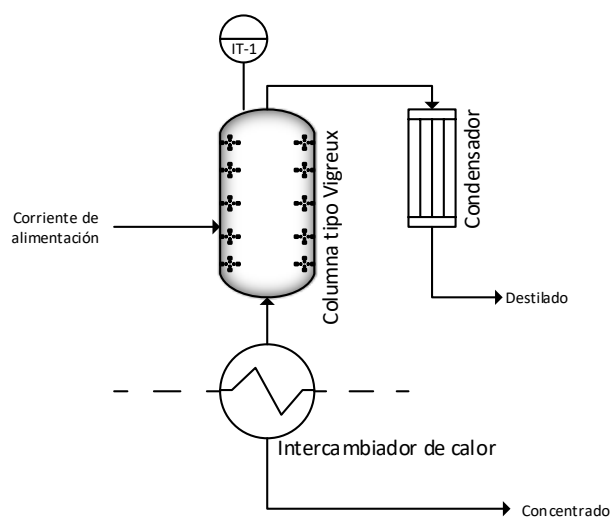


Figura 2.4 Diagrama de concentración de fenol por DACRE.

2) DDACE: se empleó una columna de vidrio la cual se empacó con anillos Raschig de cerámica industrial de dimensiones: 6 mm de diámetro externo, 6 mm de altura con un grosor de 1 mm; área superficial de $581 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ y densidad aparente equivalente a $573 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (Perry & Green, 2001). Las dimensiones de la columna utilizada fueron: 300 mm de altura y 36 mm de diámetro interno.

a) Destilación en columna empacada variando la concentración del componente añadido: se tomaron dos alícuotas de efluente industrial del lote 2 de 200 mL cada una, a una de ellas se le adicionó 1% p/v de NaOH (muestra 1) y a la otra 2% p/v de NaOH (muestra 2) y se procedió a realizar el proceso de destilación con la columna empacada completamente rellena, (Figura 2.5), operando el sistema a una temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, primero se destiló la muestra 1 y después la muestra 2.

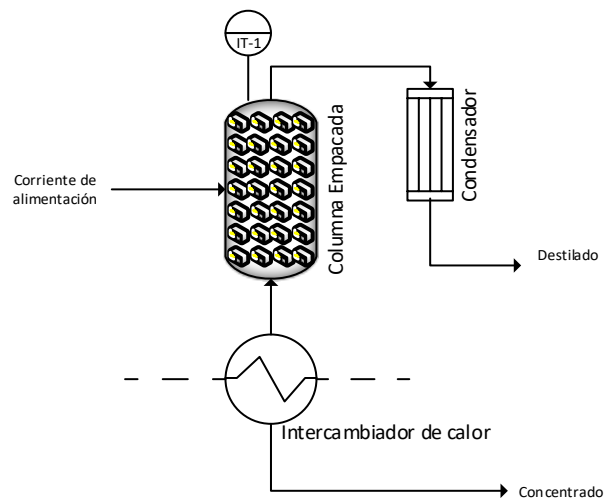


Figura 2.5 Diagrama de concentración de fenol por DDACE.

b) Destilación en columna empacada variando el volumen de empaque: para realizar este experimento se tomó una alícuota de 200 mL de efluente industrial de lote 2, a la cual se le añadió 2% p/v de NaOH y el volumen de empaque colocando dentro de la columna se fue variando. En el primer caso la columna se manejó completamente llena y después se fue retirando volumen de empaque hasta poder trabajarla con capacidades de $2/3$, $1/2$ y $1/3$ de volumen total de la columna, (Figura 2.6), para posteriormente iniciar con el proceso de destilación.

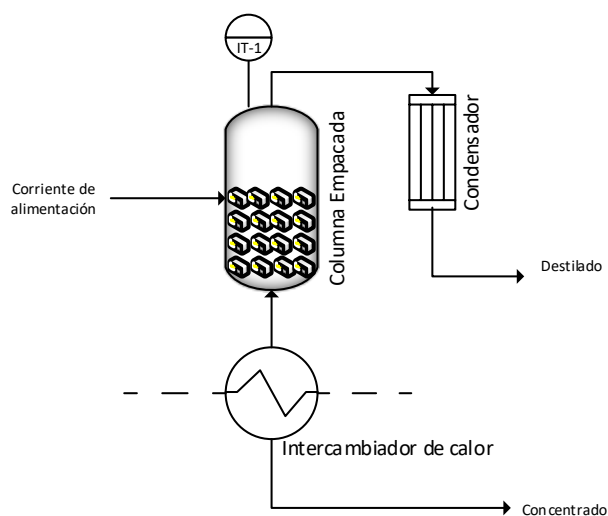


Figura 2.6 Diagrama concentración de fenol por DDACE con variación de volumen de empaque.

2) Destilación en columna empacada con rectificación: en la parte superior del matraz de calentamiento se colocó la columna empacada con anillos Raschig completamente rellena, seguida de la columna de rectificación, unidas al condensador, para este experimento se tomaron 200 mL de muestra de efluente industrial y se le adicionó 1% p/v de NaOH, operando el sistema a 100 °C y presión ambiente, (Figura 2.7).

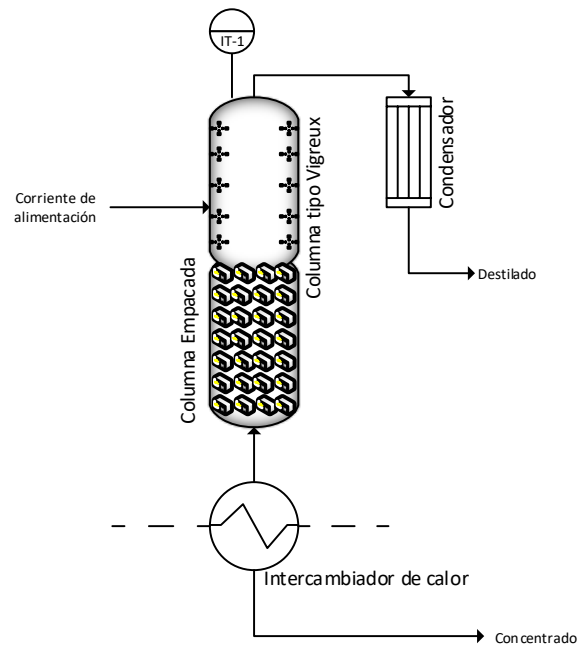


Figura 2.7 Diagrama de concentración de fenol por DACRECE.

2.2.2 Determinación datos al equilibrio líquido-vapor

En todos los casos de destilación estudiados, los datos al equilibrio líquido-vapor, fueron obtenidos de acuerdo con las ecuaciones 1.4, 1.5 y 1.6 (página 32) y con la ecuación 1.13 (página 38), se estableció el balance total de materia.

2.2.3 Determinación de la relación diámetro de columna para una destilación a nivel industrial

Para establecer los parámetros de diseño de una columna de destilación se tomó el tiempo que se tardaba en efectuar la destilación y el volumen de destilado obtenido; así, aplicando las ecuaciones 1.24 y 1.25 (página 44) se calculó el área y el diámetro mínimos de la columna de destilación y una vez conocidos estos datos se aplicó la ecuación 1.26 (página 44) para conocer las dimensiones de la columna a nivel industrial.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterización del efluente industrial

La muestra del efluente industrial, presentó un olor propio del fenol y una coloración oscura. En la Tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de acuerdo a los parámetros ya establecidos.

Los compuestos principales del efluente residual fueron el fenol y el formaldehído que después del proceso de producción de resinas queda sin reaccionar, y este hecho es comprobado con la determinación de fenoles totales el cual arroja valores elevados y demuestra que la contaminación del efluente es alto. El pH resultó ácido y el valor de las lecturas de la conductividad, indicaron que en la muestra hay presencia de una sal ácida; por otra parte la turbiedad de la muestra del efluente es alta, porque ésta presenta partículas suspendidas y la medición cuantitativa de los sólidos, lo demuestra.

Tabla 3.1 Caracterización del efluente industrial.

Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Turbiedad (NTU)	Sólidos Totales (mg/L)	DQO (mg/L)	Fenoles Totales (mg/L)	Formaldehído (mg/L)
1	4.2 \pm 0.1	91.2 \pm 1.6	213 \pm 0.2	327.5 \pm 1.9	73 958 \pm 1.9	11 272.5 \pm 3.6	0.1039 \pm 0.001
2	6 \pm 0.01	164.3 \pm 2.9	204 \pm 2.4	200 \pm 1.6	60 400 \pm 5.6	43 380 \pm 2.1	0.3000 \pm 0.003
3	4 \pm 0.01	120 \pm 1.4	240 \pm 1.4	240 \pm 1.3	10 500 \pm 4.3	58 270 \pm 2.3	0.1106 \pm 0.003

Como la concentración de fenol en el efluente fue variable pero siempre se mantuvo alta, se encontró que por lo menos entre un 15-72% el fenol aporta cantidades considerables en la DQO; mientras que el formaldehído aporta aproximadamente un 1.4%. Otros compuestos y subproductos formados en la elaboración de resinas también se encuentren formando parte de la DQO.

Los resultados correspondientes a la determinación de fenoles totales y la DQO fueron confiables, dado que la curva de calibración arrojó las siguientes ecuaciones y ajuste. Para la determinación de la DQO resultó como $Y = 6x10^{-4}X - 6.7x10^{-3}$, con un coeficiente de correlación de (R^2) de 0.9984; y la ecuación de la recta para la determinación de fenoles totales fue de $Y = 2.1x10^{-3} + 0.06$, la cual posee un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9964.

3.2 Concentración de fenol del efluente industrial por destilación

3.2.1 Concentración de fenol por DDS y DDA

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos de la destilación diferencial simple (DDS) efectuada a 75 y 90°C de la muestra uno y dos.

Tabla 3.2 Parámetros de calidad de las corrientes de destilación del efluente fenólico industrial mediante DDS efectuada a 75 y 90 °C para las muestras 1 y 2 de los efluentes fenólicos.

Muestra	Temp. °C	Corriente	pH	Conductividad (μS/cm)	Turbiedad (NTU)	Sólidos Totales (mg/L)	DQO (mg/L)	Fenoles Totales (mg/L)	Formaldehído (mg/L)
1	75	D	4±0.01	24.3±0.2	56±2.5	72.6±1.5	19 682±2.4	1 857.2±1.3	0.0275±0.001
		C	4±0.01	66.5±1.9	151±1.6	247.4±0.4	53 214±4.6	7 019±2.6	0.0743±0.001
	90	D	4±0.01	31±0.9	68±2.0	95±1.2	24 137±1.9	2 602±1.6	0.0350±0.003
		C	5±0.01	59.6±1.0	133±1.4	230±1.4	46 522±3.1	5 309±4.9	0.0680±0.002
2		D	5±0.01	13.1±0.8	0.43±1.0	29±0.3	22 900±1.6	16 780±3.1	0.1235±0.001
		C	5±0.01	144±0.66	144±1.8	170.6	37 600±3.0	31 460±5.6	0.1752±0.001

* D: Destilado; C: Concentrado.

Los resultados del proceso DDS mostraron que en ambos tratamientos, el pH se mantuvo constante. La conductividad en el concentrado fue mayor con respecto a la del destilado, lo que indica la presencia de sales ácidas, en ambos efluentes.

Un resultado a destacar es la presencia de fenol en el destilado, lo cual se explica debido a que parte del fenol que se mantiene en estado gaseoso es arrastrado por el gas del componente más volátil (vapor de agua más formaldehído); esto sucede debido que aunque el fenol tiene un punto de ebullición alto (181.8 °C), es decir aproximadamente 40.1 °C más que el agua; el fenol y el agua forman soluciones conjugadas parcialmente miscibles entre sí por encima de los 65.1 °C, de aquí que exista fenol en el destilado. Por otro lado, aunque la destilación efectuada a 75 °C convierte al proceso más selectivo, no lo hace eficiente, lo cual también se aprecia en los datos de la Tabla 3.2.

Con respecto a los valores obtenidos de turbiedad y de la determinación de sólidos totales, su presencia disminuye considerablemente en la corriente del destilado debido a que son partículas que no pueden ser arrastradas en el gas del componente más volátil. Con respecto a la DQO, ésta se mantiene alta en ambas corrientes, indicando que aunque el proceso de destilación logre concentrar el fenol hasta en un 65%, no sea eficiente del todo.

En relación a los resultados de la DDA, en la Tabla 3.3 se presentan los resultados obtenidos utilizando 1% p/v de NaOH y efectuada a 100 °C.

Tabla 3.3 Parámetros de calidad de las corrientes de destilación del efluente fenólico mediante DDA con 1% p/v de NaOH para las muestras 2 y 3 de los efluentes fenólicos.

Muestra	Corriente	pH	Conductividad (μS/cm)	Turbiedad (NTU)	Sólidos Totales (mg/L)	DQO (mg/L)	Fenoles Totales (mg/L)
2	D	5±0.01	17±1.6	0.57±1.2	0±0.01	14 050±2.6	435.5±2.8
	C	14±0.01	85 200±1.5	219.5±2.1	117.9±0.4	33 510±3.4	51 786±4.8
3	D	5±0.01	26.3±0.9	0.76±1.1	0±0.01	14 700±1.7	247±1.9
	C	14±0.01	80 000±1.7	224.4±2.9	242.6±0.8	14 700±4.2	60 380±4.3

* D: Destilado; C: Concentrado.

En este caso, los valores de pH y conductividad demuestran que cuando se hace reaccionar una base (NaOH) con un ácido (fenol), este último pierde todos los grupos hidroxilo (OH⁻) dando lugar a la formación de una sal neutra, pero cuando el ácido conserva por lo menos uno de los hidrógenos se obtiene una sal ácida (Figura 1.4, página 8); por este motivo el valor de la conductividad en la corriente del destilado es

considerablemente elevada, destacándose también la ausencia de sólidos y una turbiedad baja.

En el resultado relativo a la concentración de fenoles se observa que se concentró el fenol en un 90%, por lo tanto el sistema propuesto es efectivo y reproducible; sin embargo la DQO, en la corriente del destilado mantiene un valor elevado, probablemente esto se deba a la presencia de los compuestos formados derivados de la reacción para la formación de fenóxidos. En esta ocasión el método propuesto para la cuantificación de formaldehído no aplica, debido a que el NaOH interfiere en la determinación del mismo.

3.2.2 Concentración de fenol por DACRE, DDACE y DACRECE

En todos los procesos estudiados en esta etapa, el destilado obtenido se observó como un líquido cristalino y no presentó aroma, indicando probablemente ausencia de fenol y por consiguiente, una mayor concentración en los fondos de la destilación. En la Tabla 3.4 se presenta un concentrado de los resultados obtenidos de los procesos, DDACE con anillos Raschig, DACRE y la combinación de ambos procesos DACRECE, siendo todos los procesos asistidos por la adición de NaOH y aplicado en muestras 2 y 3 de los efluentes fenólicos.

Con respecto al proceso DDACE utilizando todo el volumen de la columna empacada, la cantidad de NaOH adicionado (1 y 2%) siguió un mismo patrón de comportamiento en las corrientes de destilado y concentrado, independientemente de la cantidad de NaOH añadido, lo cual indica que aunque se adicione una mayor cantidad de este componente, los resultados de calidad de ambas corrientes no presentan grandes

cambios con respecto al desempeño que desarrolla el sistema para concentrar fenol. Sin embargo, en relación a la DQO, ésta presenta un incremento, indicando acumulación de NaOH en la corriente de destilado. Lo anterior es atribuible a la reacción del fenol con el NaOH (Figura 1.6, página 9), cuyo producto es soluble en el agua, por lo que se logra concentrar el fenol como fenóxidos de una manera efectiva.

En relación a la diferencia entre el volumen de empaque utilizado en el proceso DDACE, se destaca que este tipo de proceso incrementó la concentración de fenol y ésta disminuyó en el destilado. La mayor concentración que se alcanzó fue utilizando un volumen de empaque en toda la columna (53160 mg/L) y fue semejante utilizando 2/3 del volumen de la columna (54024 mg/L). Por otra parte, la concentración de fenol, en la corriente del destilado aumentó a medida que la cantidad de empaque presente en la columna se redujo, debido a que, se disminuye el área de contacto y con esto la eficiencia en el proceso

Por otro lado, el proceso DACRE superó el resultado obtenido con la columna empacada, alcanzando una mayor concentración de fenol de 57075 mg/L. Mientras que el proceso DACRECE superó aún más los resultados de los procesos anteriores con un ligero incremento en la concentración de fenol, pero disminuyendo aún más el fenol en el destilado. En tanto que en este mismo proceso, la DQO experimentó el menor valor en la corriente del destilado, alcanzando únicamente 898 mg/L, y por consecuencia la máxima depuración del efluente, utilizando el volumen de empaque completo. Lo anterior se explica ya que con la destilación empacada se promueve efectivamente el contacto entre las fases reteniendo en su mayoría las sales disueltas, de aquí que la concentración de sólidos en el destilado haya resultado nula.

En relación a los parámetros de calidad restantes, los procesos DACRE y DACRECE, mostraron algunas diferencias en las corrientes de destilado y concentrado. Sin embargo los mejores resultados fueron encontrados en DACRE y DACRECE, señalando la disminución en la conductividad y de la turbiedad en la corriente del destilado del proceso DACRECE, que a semejanza de la DQO, fue un indicativo de la

eficiencia en la concentración de fenol/depuración del efluente. Por tanto, bajo los resultados encontrados, el proceso adecuado para concentrar el fenol a partir de un efluente industrial, fue la destilación DACRECE.

Tabla 3.4 Parámetros de calidad de las corrientes de destilación del efluente fenólico mediante DDA con rectificación y en columna empacada a 100 °C.

Muestra	Tipo de Destilación	NaOH %p/v	Empaque	Corriente	pH	Conductividad (μS/cm)	Turbiedad (NTU)	Sólidos Totales (mg/L)	DQO (mg/L)	Fenoles Totales (mg/L)	
2	DDACE	1	1	D	5±0.01	16±1.5	1.726±1.6	0±0.02	5 220±2.1	130.8±1.3	
				C	14±0.01	146 000±3.1	266.5±2.9	135.02±0.6	59 010±5.9	59 243±2.3	
D				4±0.01	44.4±0.6	0.58±1.4	0±0.01	3 765±1.4	79.5±1.7		
C				14±0.01	146 100±2.5	601±4.4	242.4±0.8	22 735±4.7	58 560±3.2		
3			2	1	D	5±0.01	13.8±1.6	0.46±1.2	0±0.01	15 850±1.1	63.52±1.6
					C	14±0.01	146 800±3.9	209±6.6	242.3±0.6	18 100±3.8	53 160±2.4
				2/3	D	5±0.01	13.8±0.3	0.43±0.6	0±0.01	6 695±1.4	67.5±2.3
					C	14±0.02	146 700±2.8	249±1.6	241.7±1.0	33 100±4.3	54 024±3.1
			½	1/3	D	5±0.01	11.3±1.1	0.43±0.9	0±0.01	9 380±1.1	76.56±1.8
					C	14±0.01	146.800±2.1	242±1.4	241.9±1.3	26 200±3.5	51 680±5.7
	1/3			D	5±0.01	16.3±2.4	0.38±0.6	0±0.01	15 750±2.7	96.5±1.3	
				C	14±0.1	165 600±3.9	254±1.2	242.1±2.4	22 000±5.6	57 100±4.6	
DACRECE	1	-	-	D	5±0.1	23±1.1	-	0.75±0.01	3 675±1.9	213±2.1	
				C	14±0.1	136±3.1	-	921.9±3.1	25 875±4.2	57 075±4.2	
				1	D	5±0.1	15.4±1.9	-	0±0.01	898±0.7	20.6±1.0
					C	14±0.1	129.5±3.3	-	1346.8±1.6	27 667±2.5	57 428±5.2

* D: Destilado; C: Concentrado.

En la Figura 3.1 se destacan los resultados obtenidos en DDACE, DACRE y DACRECE relacionados con las concentraciones de fenol y DQO obtenidos en las corrientes de destilado y concentrado en estos procesos.

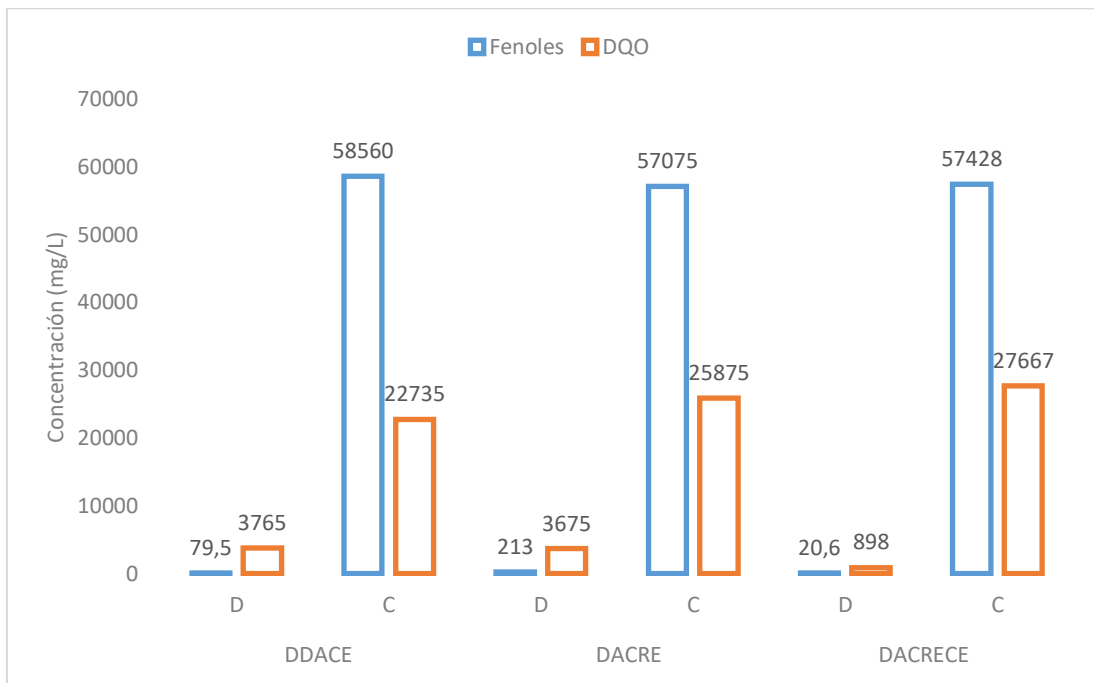


Figura 3.1 Gráfico comparativo de los resultados entre DDACE, DACRE y DACRECE relacionados con el fenol y DQO en las corrientes de destilado y concentrado.

La Figura 3.2 representa los principales resultados mostrados en la Tabla 3.4, confirmando que DACRECE puede sugerirse como un proceso útil y adecuado para tratar un efluente industrial fenólico mediante la concentración del fenol con resultados de eficiencia de más del 95%.

Finalmente a manera de resumen, en la Tabla 3.5 se presenta un concentrado de los resultados obtenidos sobre la concentración de fenol mediante la formación de fenóxidos por medio de los procesos de destilación que se llevaron a cabo en este trabajo, considerando destilación sencilla, columna empacada y en columna con rectificación.

Tabla 3.5 Resumen de resultados de porcentaje de concentración de fenol mediante destilación.

Experimentos	Destilación	Porcentaje de concentración de fenol (%)
1	Sencilla	65.00
2	Asistida con 1% p/v de NaOH	95.16
3	Asistida con 1% p/v de NaOH y columna de empaque	99.70
4	Asistida con 2% p/v de NaOH y columna de empaque	99.90
5	Asistida con 2% p/v de NaOH y columna de empaque a 2/3 del volumen	99.89
6	Asistida con 2% p/v de NaOH y columna de empaque a 1/2 del volumen	99.85
7	Asistida con % p/v de NaOH y columna de empaque a 1/3 del volumen	99.70
8	Asistida con 1% p/v de NaOH y columna de rectificación	99.82
9	Asistida con 1% p/v de NaOH y columna de empaque y de rectificación	99.99

Además de los resultados de calidad del efluente concentrado mediante, DACRE se expone que este proceso, por su configuración tiene un ahorro de energía en comparación con la DDACE, debido a que la destilación transcurre más rápidamente; y aunque se sabe que la destilación se caracteriza por consumir grandes cantidades de energía para lograr una separación, la empresa para la cual se realizó el presente trabajo de investigación cuenta con corrientes de calentamiento y enfriamiento que pueden ser utilizadas para efectuar todo este proceso, cumpliendo así las expectativas de la industria.

Un comparativo de los resultados obtenidos en este trabajo con otros autores, es difícil de realizar, dado que la mayoría de los reportes encontrados han sido enfocados a eliminar o remover el fenol en pequeñas concentraciones para depurar aguas preparadas o efluentes con menor concentración de fenol (Leonzio, 2017). Cabe destacar que Taylor y Franklin (1947) patentaron la recuperación de fenoles de mezclas azeotrópicas, las cuales contenían fenol y éteres aromáticos en soluciones acuosas, cuyo origen provenía de las reacciones finales de otros procesos de la manufactura de fenoles. El proceso consistió en emplear la destilación con rectificación, logrando obtener entre 30-40% del fenol total de la muestra operando el sistema en un rango de temperaturas entre 110-150 °C, observando así que cuando era indispensable recuperar la mayor cantidad de fenol diluido en agua o de mezclas azeotrópicas, la práctica más común y eficiente para lograrlo era adicionar una solución cáustica y recuperar el fenol por extracción.

Por otra parte Geller et al. (1957) en su patente revolucionaron la práctica para la recuperación de fenol y sus homólogos mediante la adición de soluciones salinas, cáusticas y otro tipo de soluciones alcalinas. El proceso consistió en emplear la destilación con rectificación trabajando el sistema en un rango de temperaturas de 120-140 °C, por la parte superior de la columna se introducía la solución alcalina mientras el vapor del fenol destilado ascendía por la columna, logrando concentrar la mayor cantidad de fenol.

Sin embargo, la diferencia entre el trabajo que aquí se presenta y las patentes anteriores es que, en primer lugar, se adicionó NaOH en una relación peso/volumen directamente sobre la muestra del efluente industrial considerándolo como un todo en la corriente de alimentación; además se empleó la destilación con rectificación (DACRE) con recirculación total, obteniendo así una mayor eficiencia en el proceso, el cual se refleja en que se recupera el fenol entre un 90-99%; en segundo lugar se opera también la destilación con rectificación y con la columna empacada (DACRECE) en una sola columna, eliminando de esta manera el uso de dos o más equipos de destilación en serie así como los métodos de extracción, manteniendo así la eficiencia

del proceso, y por último la cantidad de NaOH empleada en los procesos de destilación estudiados fue mínima, y la temperatura de operación siempre se mantuvo en 100 °C.

Otros resultados de destilación asistida pueden ser vistos, por ejemplo Norwitz et al. (1987), adicionaron cloruro de sodio para concentrar fenol. Sin embargo se concluyó que no es recomendable realizar el proceso de destilación en muestras que contienen más de 20 mg/L de fenol y/o variantes fenólicos, debido a que promueve la formación de compuestos destilables que son moderadamente solubles en agua, de alta toxicidad. Mientras que Serna et al. (2003) recuperaron fenol de aguas residuales industriales utilizando un proceso de extracción con cloruro de sodio (NaCl). La concentración inicial de fenol en el efluente fue de 6%, con un pH de 2-3, logrando una recuperación de fenol del 79% en 24 h, por la adición del 21.5% p/v del NaCl, realizando todo este proceso en un embudo de separación a temperatura ambiente. Los autores aumentaron la cantidad de NaCl a la muestra fenólica, hasta el punto donde se saturó la muestra para lograr esa eficiencia en su proceso.

3.2.3 Determinación datos al equilibrio líquido-vapor y balance de masa en el sistema de concentración de fenol por destilación

Con la selección del proceso DACRECE como la destilación adecuada para llevar a cabo la concentración de fenol/depuración del efluente industrial, en la Figura 3.2 se muestra un diagrama representando el proceso DACRECE, para ilustrar las corrientes de entrada y salida consideradas en el balance de materia para el sistema binario fenol-agua.

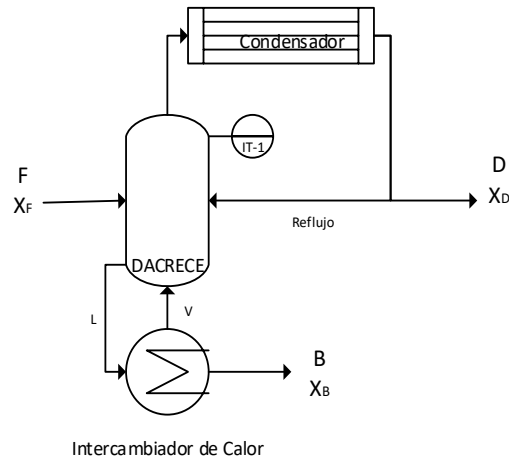


Figura 3.2 Diagrama del balance de materia para DACRECE.

Donde F son los moles iniciales sometidos a destilación, D son los moles de producto destilado y B son los moles de producto residual; las corrientes L y V son los moles de las corrientes líquido y vapor respectivamente que son introducidos al proceso DACRECE. En la Tabla 3.6, se presentan los resultados del balance total de materia así como los datos de equilibrio líquido-vapor para el sistema binario fenol-agua, para los datos obtenidos a escala laboratorio e industrial.

Tabla 3.6 Resultados del balance de materia y datos de equilibrio líquido-vapor para el sistema fenol-agua.

	Escala						
	Corriente	Laboratorio			Industrial		
		F	B	D	F	B	D
Balance de Materia	Flujo	200 mL	100 mL	100 mL	2200 L	1100 L	1100 L
Fracción mol al equilibrio	Fracción mol de A	0.33 mol	0.14 mol	0.94 mol	0.58 mol	0.31 mol	0.87 mol
	Fracción mol de B	0.67 mol	0.86 mol	0.06 mol	0.42 mol	0.69 mol	0.13 mol

De la tabla anterior se concluye que efectivamente se alcanza una transformación completa de la reacción propuesta para concentrar fenoles a partir de fenóxidos mediante la DACRECE; por otra parte las fracciones mol al equilibrio calculadas a nivel industrial y laboratorio son válidas debido a que comparadas entre sí permiten conocer cualitativamente el desplazamiento esperado de la reacción entre el fenol y el NaOH en medio acuoso.

3.2.4 Determinación de la relación diámetro de columna para una destilación a nivel industrial

En la Tabla 3.7 se presentan los resultados de los cálculos efectuados para determinar la cantidad mínima necesaria de volumen de empaque para realizar la DDACE y asegurar que el proceso de destilación siga siendo eficiente; de igual manera se encuentran los resultados para el desarrollo del proceso de DDACE a nivel industrial.

Tabla 3.7 Resultados de cálculo de dimensiones DDACE a nivel industrial.

Escala	Caudal	Área	Diámetro	Volumen de empaque	
Laboratorio	0.0012 Lb s ⁻¹	0.0012 ft ²	0.039 ft	4.68x10 ⁻⁵ ft ³	1.32x10 ⁻⁶ m ³
Industrial	40.42 Lb s ⁻¹	13.2 ft ²	4.1 ft	54.12 ft ³	1.53 m ³

La escala a nivel laboratorio que consistió en partes específicas ensambladas, sirvieron de base para reproducir a escala industrial el proceso de DDACE; siendo así que los valores de los parámetros del área y diámetro calculados en ambas escalas, sean coherentes entre sí, por lo tanto, con los resultados obtenidos se espera que a medida que se incrementa el volumen de la columna de destilación, la dinámica del proceso presente un comportamiento semejante al proceso a escala laboratorio.

4 CONCLUSIONES

Los efluentes industriales fenólicos provenientes de la fabricación de resinas de una industria del Estado de México contienen grandes cantidades de fenol que van desde los 11000 hasta los 43000 mg/L y una alta DQO, identificándose como efluentes de gran complejidad para su tratamiento a fin de depurar el agua.

Bajo las características de los efluentes mencionados y los recursos materiales y de energía de la industria para la cual se desarrolló este trabajo, se sugirió la recuperación de fenol/depuración del efluente, mediante un proceso de destilación basado en la concentración de fenol y destilación de agua principalmente, a fin de reutilizar el fenol concentrado y conducir el destilado a una planta de tratamiento convencional.

Para incrementar la eficiencia en la concentración de fenol/depuración del efluente, se propuso una destilación asistida tipo reactiva utilizando NaOH. En este caso se encontró que utilizando 1-2% p/v de NaOH es suficiente para incrementar la eficiencia; por lo que se eligió la adición de 1% de este componente para realizar la concentración de fenol, la cual se debe a la formación de fenóxidos, resaltando que dicha formación no impide el reuso del fenol concentrado.

De los procesos de destilación asistida estudiados, DDS, DDA, DDACE, DACRE, DACRECE, resultó más eficiente el último alcanzando concentraciones de fenol/depuración del efluente superiores al 95%. Por tanto, se consideró que el proceso de destilación DACRECE puede implementarse a nivel industrial para concentrar el fenol, para que éste pueda ser reutilizado en los procesos de obtención de resinas.

En términos de una destilación asistida con columna empacada y rectificación se encontró que para un caudal de efluentes fenólicos de 2200 L·h⁻¹ a nivel industrial se requiere una columna de destilación con rectificación de dimensiones 13.2 ft² de área, 4.1 ft de diámetro y un volumen superior a 1/2 de columna empacada.

5 REFERENCIAS

- Ahmed, S., Rasul, M., Brown, R., & Hashib, M. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92, 311-330. doi:10.1016/j.jenvman.2010.08.028
- Al-Khalid, T., & El-Naas, M. (2012). Aerobic Biodegradation of Phenols: A Comprehensive Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(16), 1631-1690. doi:10.1080/10643389.2011.569872
- Allinger, N., Cava, M., Jongh, C., Lebel, N., & Stevens, C. (1984). *Química Orgánica* (Segunda ed.). México: REVERTÉ S. A.
- Alonso, M. V. (2002). *Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo "resol" con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Astarloa-Aierbe, G., Echeverría, J., Vázquez, A., & Mondragon, I. (2000). Influence of the amount of catalyst and initial pH on the phenolic resol resin formation. *Polymer*, 41(9), 3311-3315. doi:10.1016/S0032-3861(99)00519-4
- ASTM-D2194-02. (2002, Julio 10). Standard test method for concentration of formaldehyde solutions. American Society for Testing and Materials International.

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2008). *Reseña toxicológica del fenol (Versión actualizada, en Inglés)*. Retrieved from Atlanta, GA: Division of Toxicology and Human Health Sciences.: https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts115.html

ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2017, 11 02). *Public Health Statement for Formaldehyde*. Retrieved from En línea: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs111.html>

Badger, W. (1965). *Introducción a la Ingeniería Química*. Madrid: McGraw Hill.

Beyer, H., & Walter, W. (1987). *Manual de Química Orgánica (Primera ed.)*. España: Reverté, S. A.

Boddeker, K., Bengtson, G., & Bode, E. (1990). Pervaporation of low volatility aromatics from water. *J. Membr. Sci.*, 53, 143-158. doi:10.1016/0376-7388(90)80010-J

Budd, P., Elssalhen, S., Ghanem, B., Makhseed, S., Mc Keown, N., Msayib, K., . . . Wang, D. (2004). Solution processed organophilic membrane derived from a polymer of intrinsic microporosity. *Adv. Mater*, 16, 456-459. doi:10.1002/adma.200306053

Caetano, M., Valderrama, C., Farran, A., & Cortina, J. (2009). Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins. *Journal of Colloid and Interface Science*(338), 402-409.

Cesari, L., Canabady-Rochelle, L., & Mutelet, F. (2017). Extraction of phenolic compounds from aqueous solution using choline bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Fluid Phase Equilibria*, 446, 28-35. doi:10.1016/j.fluid.2017.04.022

- CIIA, Centro de Investigaciones en Ingeniería Ambiental. (2015). *Concentraciones de referencia para los vertimientos industriales realizados a la red de alcantarillado y de los vertimientos industriales domésticos efectuados a cuerpos de agua de la ciudad de Bogotá*. República de Colombia: Secretaría del Medio Ambiente.
- Coulson, J., Richardson, J., Backhurst, J., & Harker, J. (2003). *Chemical Engineering* (3 ed., Vol. 2). Inglaterra, Oxford: Pergamon Press.
- Cuesta, M., & Rus, M. (2004). *Operaciones de Separación en Ingeniería Química: Métodos de Cálculo*. Madrid: Pearson Educación.
- Das, S., Banthia, A., & Adhikari, B. (2008). Porous polyurethane urea membranes for pervaporation separation of phenol and chlorophenols from water. *Chemical Engineering Journal*(138), 215-223. doi:10.1016/j.cej.2007.06.030
- Del Rio, J. (2016). *Propuesta de la obtención de acetato de etilo utilizando un solo equipo para la reacción química y la separación por destilación, a partir de ácido acético y etanol*. México: Instituto Politécnico Nacional.
- Ding, C., Zhang, X., Li, C., Hao, X., Wang, Y., & Guan, G. (2016). ZIF-8 incorporated polyether block amide membrane for phenol permselective pervaporation with efficiency. *Separation and Purification Technology*, 166, 252-261. doi:10.1016/j.seppur.2016.04.027
- Elvers, B., & Hawkins, S. (1989). *Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Quinta ed., Vol. 24). New York, U.S.A: VHC.
- EPA, Environmental Protection Agency. (2017, 11 02). *Formaldehyde Chemical Profile and Emergency First Aid Treatment Guide*. Retrieved from En línea: http://yosemite.epa.gov/oswer/ceppoehs.nsf/Alphabetical_Results?OpenView&Start=117

- Fernández, J., Sieres, J., & Vázquez, M. (2000). *Modelo de calculo y análisis del comportamiento de una columna de rectificación empacada en un sistema de refrigeración por absorción con NH₃-H₂O*. Universidad de Vigo, España: Mercofrio.
- Gardiziella, A., Pilato, L., & Knop, A. (2000). *Phenolic Resins*. Ed. Springer.
- Geller, J., Homburg, B., & Ratte, H. (1957). *Germany Patent No. 2815389*.
- Gupta, T., Pradhan, N., & Adhikari, B. (2002). Synthesis and performance of a novel polyurethaneurea as pervaporation membrane for the selective removal of phenol from industrial waste water. *Bull. Mater. Sci*, 25(6), 533-536.
- Gupta, T., Pradhan, N., & Adhikari, B. (2003). Separation of phenol from aqueous solution by pervaporation using HTPB- based polyurethaneurea membrane. *Journal of Membrane Science*, 217, 43-53. doi:10.1016/S0376-7388(03)00069-3
- Gutsche, D., & Pasto, D. (1975). *Fundamentals of Organic Chemistry*. New Jersey: Prentice Hall, Inc.,.
- Han, Q., Li, D., Li, X., Peng, X., & Zhang, D. (2017). Preparing phenolic resins using pulping spent liquor. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 77, 72-77. doi:10.1016/j.ijadhadh.2017.04.006
- Hao, X., Pritzker, M., & Feng, X. (2009). Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, 335, 96-102. doi:10.1016/j.memsci.2009.02.036
- Holland, C. (1981). *Fundamentos y modelos de procesos de separación*. Madrid: Prentice Hall.

- Hoshi, M., Kogure, M., Saitoh, T., & Nakagawa, T. (1997). Separation of aqueous phenol through polyurethane membranes by pervaporation. *Journal of Applied Polymer Science*, 469-479. doi:10.1002(SICI)1097-4628(19970718)653469AID-APP63.0.CO;2-F
- Hussain, A., Dubey, S., & y Kumar, V. (2015). Kinetic study for aerobic treatment of phenolic wastewater. *Water Resources and Industry*, 11, 81-90. doi:10.1016/j.wri.2015.05.002
- Ilisz, I., László, Z., & Dombi, A. (1999). Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions. I: Effect of charge-trapping species on the degradation kinetics. *Applied Catalysis A: General*, 180, 25-33.
- INEC, Instituto Nacional de Estadística y Censos. (2016). *Encuesta Anual de Manufactura y Minería, Análisis de materias primas y productos*. República del Ecuador: Dirección de Estadísticas Económicas.
- IPCS, International Programme on Chemical Safety. (2005). *Fenol*. Fichas Internacionales de Seguridad Química .
- Irian Chemical Engineering. (2017). *Irian Chemical Engineering Website*. Retrieved 03 08, 2018, from <http://www.IrChe.com>
- Islas, P., Valenzuela, J., Jerardino, M., & Mayer, H. (1987). Intoxicación aguda por fenoles. *Revista Chilena de Pediatría*, 58(5), 402-404.
- Janda, V., & Krijt, K. (1984). Recovery of phenols from water by continuous steam distillation-extraction. *Journal of Chromatography*, 283, 309-314. doi:10.1016/S0021-9673(00)96266-6

- Jiang, L., & Mao, X. (2012). Degradation of phenol-containing wastewater using an improved electro-fenton process. *International Journal Electrochemical Science*, 7, 4078-4088. Retrieved from <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7054078.pdf>
- Jin, Y., Cheng, X., & Zheng, Z. (2010). Preparation and characterization of phenol-formaldehyde adhesives modified with enzymatic hydrolysis lignin. *Bioresource Technology*, 101, 2046-2048. doi:10.1016/j.biortech.2009.09.085
- Kämmerer, H. (1958). Über Phenol-Formaldehyd-Kondensate definierter Konstitution und einheitlicher Molekülgröße. *Angew. Chem*, 70, 390.
- Khazaali, F., & Kargari, A. (2017). Treatment of phenolic wastewaters by a domestic low-pressure reverse osmosis system. *Journal of Membrane Science & Research*, 3, 22-28.
- Knop, A., & Pilato, L. (1985). *Phenolic Resins*. New York: Springer-Verlag.
- Kondo, M., & Sato, H. (1994). Treatment of wastewater from phenolic resin process by pervaporation. *Desalination*, 98, 147-154.
- Krea, M., Roizard, D., Moulain-Monstefa, N., & Sacco, D. (2004). New copolyamide membranes with high siloxane content designed to remove polar organics from water by pervaporation. *J. Membr. Sci.*, 241, 55-64.
- Kujawski, W., Warszawski, A., Ratajczak, W., Porębski, T., Capala, W., & Ostrowska, I. (2004). Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 40, 123-132. doi:10.1016/j.seppur.2004.01.013

- Kulkarni, S., & Kaware, J. (2013). Review on research for removal of phenol from wastewater. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 3(4), 1-5.
- Leonzio, G. (2017). Optimization of column distillation in a wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 5732-5745. doi:10.1016/j.jece.2017.10.051
- 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. doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.202
- Li, Y., Hu, X., Lui, X., Zhang, Y., Zhao, Q., Ning, P., & Tian, S. (2018). Adsorption behavior of phenol by reversible surfactant-modified montmorillonite: Mechanism, thermodynamics, and regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1214-1221. doi:10.1016/j.cej.2017.09.140
- Lopez, I. (2013). *Diseño del sistema de reaccion para obtención de fenol a partir de la oxidación del cumeno*. México, D.F.: Instituto Politécnico Nacional.
- Marrot, B., Barrios, A., & Moulin, P. (2006). Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, 30, 174-183.
- McCabe, W., Smith, J., & Harriott, P. (2001). Destilación. In *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química* (pp. 693-770). México: McGraw-Hill.
- Mixa, A., & Staud, C. (2008). Article Membrane-Based Separation of Phenol/Water Mixtures Using Ionically and Covalently Cross-Linked Ethylene-Methacrylic Acid Copolymers. *International Journal of Chemical Engineering*, 12.

- Muro Urista, C., & Zaragoza López, P. (2017). Tratamiento de un efluente fenólico mediante ultrafiltración asistida micelar. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas*, 4, 10-15.
- NMX-AA-008-SCFI-2016. (2016). Análisis de agua.-Medición del pH en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. México: Diario Oficial de la Federación.
- NMX-AA-030/1-SCFI-2012. (2012). Análisis de agua.- Medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.- Método de prueba-parte 1- método de reflujo abierto. . México: Diario Oficial de la Federación.
- NMX-AA-030/2-SCFI-2011. (2011). Análisis de agua.- Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba - parte 2- determinación del índice de la demanda química de oxígeno - método de tubo sellado a pequeña escala. México: Diario Oficial de la Federación.
- NMX-AA-034-SCFI-2015. (2015). Análisis de agua - Medición de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba. México: Diario Oficial de la Federación.
- NMX-AA-038-SCFI-2001. (2001). Análisis de agua.- Determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba. México: Diario Oficial de la Federación.
- NMX-AA-050-SCFI-2001. (2001). Análisis de agua.- Determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba. México: Diario Oficial de la Federación.

NOM-001-SEMARNAT-1996. (1997). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. México; Distrito Federal: Diario Oficial de la Federación.

NOM-001-SEMARNAT-1996, N. O. (6 de Enero de 1997). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. México, México: Diario Oficial de la Federación. Obtenido de <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGAA-15-13.pdf>

NOM-002-SEMARNAT-1996. (1998). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. México; Distrito Federal: Diario Oficial de la Federación.

NOM-003-SEMARNAT-1997. (1998). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público. México; Distrito Federal: Diario Oficial de la Federación.

NOM-052-SEMARNAT-2005. (2006). Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. México; Distrito Federal: Diario Oficial de la Federación.

NOM-052-SEMARNAT-2005, N. O. (23 de Junio de 2006). Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. México, México: Diario Oficial de la Federación. Obtenido de http://transparencia.uach.mx/informacion_publica_de_oficio/fraccion_i/nom052_semarnat_abc.pdf

NOM-127-SSA1-2000. (2001). Salud ambiental, agua para uso y consumo humano- límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. México; Distrito Federal: Diario Oficial de la Federación.

NOM-CCA-013-ECOL/1993. (1993). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria del hierro y del acero. México; Distrito Federal: Diario Oficial de la Federación.

NOM-CCA-014-ECOL/1993. (18 de 10 de 1993). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil. México; Distrito Federal: Diario Oficial de la Federación.

NOM-CCA-019-ECOL/1993. (1993). Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de impregnación de productos de aserradero. México; Distrito Federal: Diario Oficial de la Federación.

Norwitz, G., Nataro, N., & Keliher, P. (1987). Steam distillation of phenolic compound in the presence of a large amount of sodium phloride. *Microchemical Journal*, 35, 240-243.

Olya, M., & Pirkarami, A. (2013). Electrocoagulation for the removal of phenol and aldehyde contaminans from resins effluent. *Water Sci Technol*, 68(9), 1940-1949. doi:10.2166/wst.2013.439

OMS, Organización Mundial de la Salud. (2002). *Concise International Chemical Assessment Document 40*. Retrieved from Formaldehyde: <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad40.htm>

OMS, Organización Mundial de la Salud. (2017, 11 02). *Environmental Health Criteria 89, Formaldehyde*. Retrieved from En línea: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc89.htm>

OSHA, Occupational Safety and Health Administration. (2000, 05). *Chemical Sampling Information*. Retrieved from Formaldehyde: www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_242600.html

Paju, J., Pehk, T., & Christjanson, P. (2009). Structure of phenol-formaldehyde polycondensates. (P. o. Science, Ed.) *Polymer Science*, 58(1), 45-52. doi:10.3176/proc.2009.1.08

Perry, R., & Green, D. (2001). *Manual del Ingeniero Químico* (7 ed., Vol. 2). España: Mc Graw Hill.

Pilato, L. (2010). *Phenolic Resins: A century of progress*. New Jersey: Springer Heidelberg Dordrecht London New York. doi:10.1007/978-3-642-04714-5

Praveen, P., & Loh, K. (2013). Troctylphosphine oxide impregnates hollow fiber membranes for removal of phenol from wastewater. *Journal of Membranes Science*, 473, 1-6. doi:10.1016/j.memsci.2013.02.057

PROY-NMX-AA-093-SCFI-2009. (2009). Análisis de agua.- Determinación de la conductividad eléctrica.- Método de prueba. México: Diario Oficial de la Federación.

PROY-NOM-203-SCFI-2015. (2015). Que establece los límites máximos permisibles de emisión y contenido de formaldehído en tableros de partículas de madera y tableros de fibras de madera fabricados con uera formaldehído, y en los productos fabricados con este tipo de tableros. México; Distrito Federal: Diario Oficial de la Federación.

PROY-NOM-203-SCFI-2015. (19 de Abril de 2016). Que establece los límites máximos permisibles de emisión y contenido de formaldehído en tableros de partículas de madera y tableros de fibras de madera fabricados con urea formaldehído, y en los productos fabricados con este tipo de tableros. México: Diario Oficial de la Federación.

Requena, L. (2001). *Vamos a estudiar química orgánica*. ENEVA.

Reyes, I., Patiño, F., Flores, M., Narayanan, J., Calderón, H., & Pandiyan, T. (2013). Use of ligand-based iron complexes for phenol degradation by fenton modified process. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 57(2), 96-104. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47527856005>

Rodríguez, M., Mujica, V., Martínez, A., & Silva, S. (2009). Factibilidad técnico-económica de una planta de producción de resinas fenólicas (Tipo Resol). *Revista de Ingeniería Universidad de Carabobo*, 16(3), 7-13.

Rosales, A. (2004). *Modelo dinámico de una columna de destilación reactiva para la hidrofesulfuración de gasóleo ligero*. México: Instituto Politecnico Nacional.

Sánchez-Rodríguez, D., Méndez Medrano, M., Remita, H., & Escobar-Barrios, V. (2018). Photocatalytic properties of BiOCl-TiO₂ composites for phenol photodegradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1-39. doi:10.1016/j.jece.2018.01.061

Serna, I., Torres, J., & Hoyos, B. (2003, Julio). Recuperación de fenol de aguas residuales industriales por tratamiento con NaCl. *Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal. REDALYC*, 70(139), 25-34.

- Sheikheldin, S., Cardwell, T., Cattrall, R., Luque de Castro, M., & Kolev, S. (2000). Determination of phenol in water by pervaporation-flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, 419, 9-16.
- Tadić, V., Petrić, M., Uzelac, B., Milosević, S., Vujčić, Z., Stevanović, J., & Tadić, J. (2018). Phenol removal from solution using different varieties of lettuce (*Lactuca sativa* L.)- Part 1. *Scientia Horticulturae*, 231, 210-218. doi:10.1016/j.scienta.2017.12.025
- Tapia, P. (2017, Enero 24). Industria del plástico crecerá 6 % en 2017. *Milenio*. Retrieved from <https://www.pressreader.com/mexico/milenio/20170124/281947427563388>
- Taylor, G., & Franklin, J. (1947). *Monsanto Chemical Company Patent No. 2486342*.
- Treybal, R. E. (1980). *Operaciones de Transferencia de Masa* (Sexta ed.). New York: McGraw-Hill.
- Wang, Y., Gruender, M., & Xu, S. (2014). Polybenzimidazole (PBI) membranes for phenol dehydration via pervaporation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*(53), 18291-18303. doi:10.1021/ie502626s
- Wankat, P. (2008). *Ingeniería de procesos de separación* (Segunda ed.). México: Prentice Hall.
- Wu, P., Field, R., England, R., & Bridson, B. (2001). A fundamental study of organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of phenolic compounds from aqueous streams. *J. Membr. Sci.*, 190, 147-157.

- Xiao, M., Zhou, J., Tan, Y., Zhang, A., Xia, Y., & Ji, L. (2006). Treatment of highly-concentrated phenol wastewater with an extractive membrane reactor using silicone rubber. *Desalination*, 195, 281-293. doi:10.1016/j.desal.2005.12.006
- Ye, H., Zhang, X., Zhao, Z., Song, B., Zhang, Z., & Song, W. (2017). Pervaporation performance of surface-modified zeolite/PU mixed matrix membranes for separation of phenol from water. *Iran Polym J*. doi:10.1007/s13726-017-0509-1
- Yusoff, N., Ong, S.-A., Ho, L.-N., Wong, Y.-S., Mohd Saad, F., Khalik, W., & Lee, S.-L. (2016). Evaluation of biodegradation process: Comparative study between suspended and hybrid microorganism growth system in sequencing batch reactor (SBR) for removal phenol. *Biochemical Engineering Journal*, 115, 14-22. doi:10.1016/j.bej.2016.07.018
- ZEI, Zenon Environmental Incorporated. (1991). *Assessment of alternative phenol recovery processes*. Ontario Canada: Queen's Printer for Ontario.
- Zhang, W., Ma, Y., Xu, Y., Wang, C., & Chu, F. (2013). Lignocellulosic ethanol residue-based lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 40(10.1016/j.ijadhadh.2012.08.004), 1-18.
- Zhang, X., Li, C., Hao, X., Feng, X., Zhang, H., Hou, H., & Liang, G. (2014). Recovering phenol as high purity crystals from dilute aqueous solutions by pervaporation. *Chemical Engineering Science*, 108, 183-187. doi:10.1016/j.ces.2014.01.011

6 ANEXOS

6.1 Datos fisicoquímicos de los componentes presentes en el efluente fenólico

Tabla 6.1 Parámetros de la ecuación de Antoine (Irian, 2017).

Componente	A	B	C	T _{min}	T _{max}
Agua	8.14019	1810.94	244.485	99	374
Fenol	7.54098	1801.28	204.687	40.91	421.1

*P, mmHg; T, °C.

Tabla 6.2 Peso molecular de los compuestos presentes en la reacción para la formación de fenóxidos.

Compuesto	Peso molecular (g·mol ⁻¹)
C ₆ H ₅ OH	94.110
NaOH	39.997
C ₆ H ₅ ONa	116.090
H ₂ O	18.015

6.2 Datos de equilibrio líquido-vapor para el sistema fenol-agua

Mediciones de equilibrio para una mezcla binaria de fenol y agua a 560 mmHg, (Tabla 6.3).

Tabla 6.3 Datos de equilibrio líquido-vapor para el sistema fenol-agua a 560 mmHg.

T, °C	PA, mmHg	PB, mmHg	x	y	A
90	532.201	26.820	1.055	1.003	19.843
95	639.464	33.919	0.869	0.992	18.853
100	764.260	42.567	0.717	0.978	17.954
105	908.764	53.031	0.592	0.961	17.137
110	1075.324	65.606	0.490	0.940	16.391
115	1266.469	80.625	0.404	0.914	15.708
120	1484.910	98.455	0.333	0.883	15.082
125	1733.547	119.502	0.273	0.845	14.506
130	2015.466	144.210	0.222	0.800	13.976
135	2333.947	173.068	0.179	0.746	13.486
140	2692.460	206.603	0.142	0.684	13.023
145	3094.670	245.391	0.110	0.610	12.611
150	3544.431	290.051	0.083	0.525	12.220
155	4045.792	341.248	0.059	0.427	11.856
160	4602.990	399.697	0.038	0.313	11.516
165	5220.452	466.159	0.020	0.184	11.199
170	5902.788	541.445	0.003	0.036	10.902

*x e y en fracciones molares.

Los datos del equilibrio binario vapor-líquido se pueden representar gráficamente de diversas maneras: las más adecuadas son diagramas de temperatura-composición, y-x y entalpía-composición. El diagrama más sencillo de elaborar es el de y en función de x, también conocido como diagrama de McCabe-Thiele, Figura 6.1.

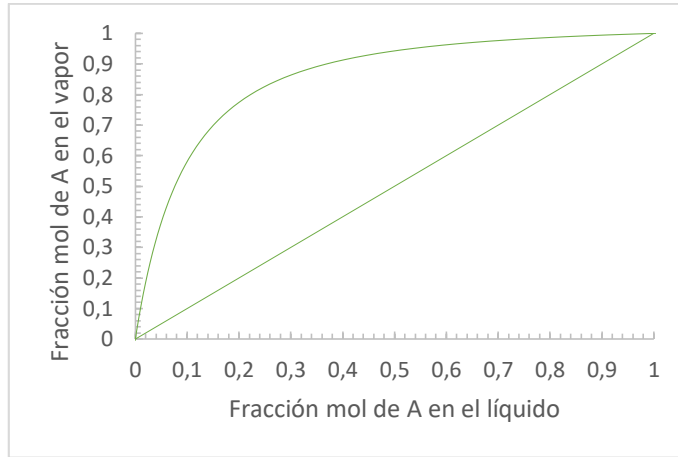


Figura 6.1 Diagrama de y en función de x para el sistema fenol-agua.

Los datos de la Tabla se pueden graficar en un diagrama de temperatura-composición, como se muestra en la Figura 6.2. El resultado es en realidad dos gráficas: una de temperatura de líquido en función de X_{fenol} y la otra de temperatura de vapor en función de Y_{fenol} . Estas curvas se llaman líneas de *líquido saturado* y de *vapor saturado*, por que presentan todos los sistemas posibles de líquido y vapor que pueden estar en equilibrio a 560 mmHg.

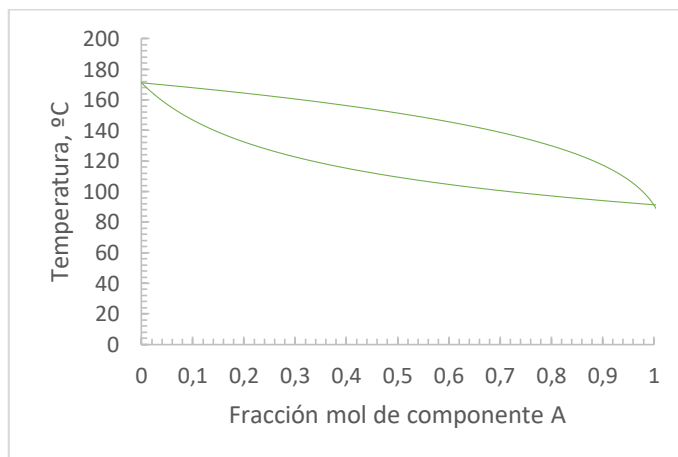


Figura 6.2 Diagrama temperatura-composición para el sistema fenol-agua.

