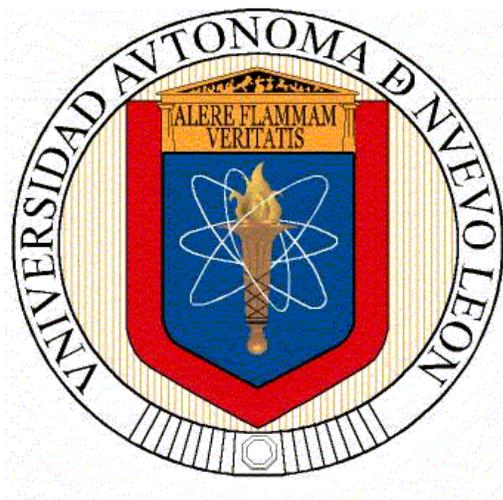


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**RECUPERACIÓN DE FENOL DE EFLUENTES INDUSTRIALES  
MEDIANTE UN PROCESO AUTOMATIZADO DE ADSORCIÓN  
EN CONTINUO**

**POR**

**RUBÍ BÁEZ TAMEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO  
DE MAestrÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
PROCESOS SUSTENTABLES**

**JULIO, 2015**

**Aprobación de la tesis:**

**RECUPERACIÓN DE FENOL DE EFLUENTES INDUSTRIALES MEDIANTE  
UN PROCESO AUTOMATIZADO DE ADSORCIÓN EN CONTINUO**

---

**ASESOR DE TESIS: DR. RICARDO GÓMEZ GONZÁLEZ**

---

**CO-ASESOR DE TESIS: DR. REFUGIO BERNARDO GARCÍA REYES**

---

**REVISOR: DR. ÁNGEL HERNÁNDEZ MARTÍNEZ**

---

**REVISOR: DR. OSCAR FRANCISCO HUERTA GUEVARA**

---

**REVISOR: DR. EDUARDO SOTO REGALADO**

---

**RESUMEN**

**Rubí Báez Tamez**

**Fecha de graduación: julio 2015**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Título de estudio: RECUPERACIÓN DE FENOL DE EFLUENTES  
INDUSTRIALES MEDIANTE UN PROCESO  
AUTOMATIZADO DE ADSORCIÓN EN CONTINUO**

**Número de páginas: 92**

**Candidato al Grado de: Maestra en Ciencias  
con orientación en Procesos Sustentables**

**Área de estudio: Ciencias exactas**

**Propósito y método de estudio:** En el presente trabajo se trata el efluente del proceso de producción de resinas fenólicas con cinco tipos de adsorbentes, resina aniónica, catiónica, neutra, carbón activado granular modificado térmicamente y carbón activado granular comercial; El carbón activado granular comercial presenta mayor capacidad de adsorción, hasta 180 mg/g, en trabajos futuros es deseable la operación del proceso controlado automáticamente en continuo, por tanto se prueban diferentes modelos matemáticos para simular la curva de ruptura de la columna de adsorción y el modelo de balance general propuesto por Aribike *et. al.* [30], se ajusta con desviaciones menores al 5% en el punto de quiebre, además se prueban cinco controladores, un PI, un predictor lineal, proporcional con penalización en la acción total de control, predictor lineal con penalización del cambio en la acción de control, predictor lineal con un integrador explícito y penalización del cambio en la acción de control y MPC no lineal. El modelo de control predictivo no lineal es un mejor control al ofrecer trabajar con menor desviación del estado estable que el PI y los esquemas de control predictivo lineal ya que considera las interacciones entre los estados y las variables de control en lugar de separar los efectos como sucede con los modelos lineales.

**Contribuciones y conclusiones:** La capacidad de adsorción máxima en los experimentos cinéticos en columna es de 102.4 mg/g para carbón activado granular. El mecanismo de adsorción del fenol se da principalmente por afinidad que incluye interacción de los anillos aromáticos por interacciones  $\pi$ - $\pi$  y formación de puentes de hidrógeno. La velocidad de transferencia de masa en la película, y la difusión a través del poro son pasos determinantes en el proceso de adsorción bajo las condiciones trabajadas, por ello es necesario considerarlos en el modelo matemático del sistema. El modelo de control predictivo no lineal para controlar el tanque de homogenizado es un mejor control que el PI y los esquemas de control predictivo lineal gracias a que considera las interacciones entre los estados y las variables de control.

---

**ASESOR DE TESIS: DR. RICARDO GÓMEZ GONZÁLEZ**

---

**CO-ASESOR DE TESIS: DR. REFUGIO BERNARDO GARCÍA REYES**

## DEDICATORIA

A mi sobrino Arturo Gabriel Sandoval Báez, dado que el enfoque de este proyecto es contribuir, aunque sea en una pequeña parte, para que el mundo en el que él y su descendencia vivirán sea mejor, logrando aportar a la reparación de los daños ambientales que generaciones pasadas y presentes hemos causado ya que su generación tienen el mismo derecho que nosotros tenemos de vivir en un mundo sano y seguro; buscando sembrar en él la semilla de la responsabilidad que todos los seres humanos tenemos de contribuir de forma positiva al mundo que nos rodea durante el efímero lapso de nuestra vida.

## AGRADECIMIENTOS

Principalmente a Dios por la vida, virtudes y habilidades prestadas.

A la Facultad de Ciencias Químicas y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para el desarrollo del proyecto

A mis asesores de tesis, al Dr. Ricardo Gómez González por su activa participación para la conclusión positiva de este trabajo, los conocimientos transmitidos y la compañía tan amena que siempre nos brindó; Al Dr. Bernardo Refugio García Reyes por contagiarnos las ganas de participar de forma efectiva en el cuidado del ambiente además del apoyo con su experiencia en el área.

Al comité evaluador, al Dr. Ángel Martínez Hernández quien siempre estuvo ahí con una sonrisa para compartir sus conocimientos y habilidades en el área científica, Al Dr. Oscar Francisco Huerta Guevara por su generosa participación aportando equipo y apoyo académico, Al Dr. Eduardo Soto Regalado por sus comentarios, tiempo y actitud.

A Luis Gilberto Domínguez Flores y Eugenio Salvador Arellano Ruiz por su amistad y colaboración en la experimentación y el desarrollo del simulador.

A mis compañeros de generación, amiga y hermana Ana Karen Lujan Esparza, Rubén Omar Acosta Solano, Víctor Gerardo de la Cruz, Daniel Olivo Alanís, por los consejos, ideas y deliciosos momentos compartidos.

A mi familia, a mi papá Gastón Báez Hernández por sus observaciones y aportes en la revisión del documento, a mi mamá Blanca Rosa Tamez Alanís por su compañía en la exposición de este trabajo, mis hermanos Gabriela Ciltalli Báez Tamez y Gastón Alejandro Báez Tamez por apoyarme emocionalmente en cada etapa del desarrollo de este proyecto

A muchas otras personas que directa o indirectamente participaron, y que sin ellos esto no hubiese sido posible, que Dios los bendiga y les regrese su apoyo multiplicado.

## Índice

CAPITULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
CAPITULO 2.....	4
ANTECEDENTES. ....	4
2.1 Propiedades del fenol.....	4
2.2 Procesos de separación.....	7
2.3 Procesos de degradación.....	9
2.4 Adsorción.....	11
2.5 Parámetros del proceso de adsorción.....	12
2.5.1 Obtención de datos de equilibrio.....	13
2.5.2 Obtención de datos cinéticos y difusión.....	17
2.6 Caracterización de los adsorbentes.....	20
2.6.1 Carbón activado.....	20
2.6.2 Adsorbentes poliméricos.....	21
2.6.3 Adsorbentes oxídicos.....	22
2.6.4 Zeolitas sintéticas.....	22
2.7 Obtención de curvas de rompimiento.....	23
2.8 Balance de materia en un adsorbedor de lecho fijo.....	26
2.9 Modelos de adsorción.....	29
2.9.1 Modelo de Transferencia de masa (MTZ).....	30
2.9.2 Modelo de la longitud de lecho no usado (LUB).....	30
2.9.3 Modelo de prueba en columna a pequeña escala (RSSCT).....	31
2.9.4 Modelo de Thomas para isothermas de Langmuir.....	32
2.9.5 Modelo de dos resistencias para un patrón constante para isothermas convexas.....	32
2.9.6 Modelo de equilibrio en columna (ECM).....	32
2.9.7 Modelo de difusión para una superficie homogénea (HSDM).....	33
2.9.8 Modelo de patrón constante de difusión para una superficie homogénea (CPHSDM).....	34

2.9.9 Modelo de pseudo primer orden por Aribike y Olafadehan.....	35
2.9.10 Modelo del manejo de fuerzas lineales (LDF).....	35
2.10 Automatización.....	36
2.11 Control.....	37
2.11.1 Proporcional Integral Derivativo.....	38
2.11.2 Modelo de control predictivo.....	40
CAPÍTULO 3.....	42
METODODLOGÍA. ....	42
3.1 Caracterización del efluente.....	42
3.2 Caracterización de los materiales.....	43
3.2.1 Titulaciones Boehm.....	44
3.2.2 Espectroscopia infrarroja con Trasformada de Fourier.....	46
3.2.3 Isotermas de adsorción.....	46
3.2.4 Isotermas de desorción.....	48
3.2.5 Cinética por lotes.....	49
3.3 Diseño de la columna en continuo para obtención de curva de ruptura.....	50
3.4 Automatización.....	53
3.4.1 Modelo matemático del tanque de homogenizado.....	54
3.4.2 Modelo matemático de la columna de adsorción.....	56
3.5 Control.....	57
3.5.1 Simulación.....	57
3.5.1.1 Modelo de control predictivo lineal.....	57
CAPÍTULO 4.....	63
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63
4.1 Caracterización del efluente.....	63
4.2 Caracterización de los materiales.....	64
4.2.1 Titulaciones Boehm.....	65
4.2.2 Espectroscopia infrarroja con Trasformada de Fourier.....	65
4.2.3 Isotermas de adsorción.....	69
4.2.4 Isotermas de desorción.....	72

4.2.5 Cinética por lotes.....	73
4.2.6 Cinética en continuo.....	74
4.3 Diseño de la columna en continuo para obtención de curva de ruptura.....	75
4.4 Automatización.....	76
4.4.1 Ensamble del sistema en continuo.....	76
4.5 Control.....	80
4.5.1 Simulación.....	80
CAPÍTULO 5.....	87
CONCLUSIONES.....	87
APENDICES.....	89
REFERENCIAS.....	89
RESUMEN AUTOBIOGRAFICO.....	93

### Listado de Figuras

Figura 1. Estructura del Fenol C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O.....	5
Figura 2. Fenol ionizado en medio básico, Ion fenóxido. ....	5
Figura 3. Diagrama de temperatura-composición para el sistema agua y fenol [7].....	6
Figura 4. Adsorción en tratamiento de agua. ....	12
Figura 5. Diferentes diseños de adsorbedores, a) Reactor por lotes, b) Reactores de canastillas diferentes configuraciones. ....	18
Figura 6. Proceso de adsorción en continuo de lecho fijo. ....	25
Figura 7. Diagrama diferencial de un adsorbedor de lecho empacado fijo.....	26
Figura 8. Diagrama diferencial de un adsorbedor de lecho empacado fijo.....	38
Figura 9. Configuración de un PI. ....	39
Figura 10. Proceso de adsorción en continuo.....	54
Figura 11. Diagrama de tanque de homogenizado. ....	55
Figura 12. Cromatograma del efluente acuoso de la producción de resinas fenólicas... ..	64

Figura 13. Análisis por espectroscopía IR de carbón activado granular C.....	66
Figura 14. Análisis por espectroscopía IR de carbón activado granular modificado térmicamente T. ....	67
Figura 15. Análisis por espectroscopía IR de resina neutra XAD16.....	68
Figura 16. Análisis por espectroscopía IR de resina aniónica DW.....	68
Figura 17. Análisis por espectroscopía IR de resina catiónica IRC-50.....	69
Figura 18. Isotermas de adsorción de fenol con 5 diferentes adsorbentes ajustando el pH inicial, concentración inicial de 500 mg/L, temperatura 25°C, 150rpm. ....	71
Figura 19. Isotermas de adsorción a pH inicial de 3, para los 5 adsorbentes propuestos, la relación de adsorbente usada fue 1.6mg/ml, 150 rpm. ....	71
Figura 20. Ajuste de los modelos de Langmuir y Freundlich a la isoterma de adsorción de carbón activado comercial por algoritmos genéticos. ....	72
Figura 21. Comparación de isotermas de desorción y adsorción en el carbón activado granular comercial a con etanol 96% para la desorción, a temperatura 25°C, 150rpm..	73
Figura 22. Cinética en columna de adsorción del carbón activado granular a pH 3, concentración inicial de 620 mg/L de fenol , en 1500 min, la relación adsorbente/solución fue de 4.5 mg/ml. ....	74
Figura 23. Curva de ruptura de adsorción del carbón activado granular a pH 3, concentración inicial de 4000 mg/L , EBCT de 20 min., flujo de 112 mL/min, en 7.45 h se alcanzo el punto de quiebre. ....	75
Figura 24. Sistema Automatizado de adsorción en continuo para remoción de fenol por medio de carbón activado granular 1. ....	77
Figura 25. Sistema Automatizado de adsorción en continuo para remoción de fenol por medio de carbón activado granular. ....	77
Figura 26. Curva del modelo de dos resistencias de patrón constante para una isoterma convexa según los parámetros de isotermas, datos experimentales de adsorción en continuo partiendo de una concentración inicial aproximada de 4000mg/L.....	78
Figura 27. Curva de ruptura obtenida del balance general de una columna empacada ignorando la dispersión axial, concentración normalizada contra tiempo, con concentración inicial de 4000 mg/L de fenol y un caudal de 50 ml/min.....	79
Figura 28. Curva de ruptura obtenida del balance general de una columna empacada, concentración normalizada contra tiempo, con concentración inicial de 4000 mg/L de fenol y un caudal de 50 ml/min. ....	79

Figura 29. Curva de ruptura obtenida del modelo propuesto por Aribike <i>et al</i> , concentración normalizada contra tiempo, con concentración inicial de 4000 mg/L de fenol y un caudal de 50 ml/min. ....	80
Figura 30. Simulación PI respuesta de la altura en el tanque. ....	81
Figura 31. Simulación PI respuesta de la concentración el tanque. ....	81
Figura 32. Simulación MCP proporcional lineal con una perturbación. ....	83
Figura 33. Error de la simulación MCP proporcional lineal con una perturbación.....	84
Figura 34. Simulación de MCP proporcional lineal con penalización de la acción de control con una perturbación. ....	84
Figura 35. Error de la simulación de MCP proporcional lineal con penalización de la acción de control con una perturbación. ....	85
Figura 36. Simulación de MCP proporcional lineal con penalización de la acción de control e incluyendo un integrador con una perturbación. ....	85
Figura 37. Error de la simulación de MCP proporcional lineal con penalización de la acción de control e incluyendo un integrador con una perturbación. ....	86
Figura 38. Simulación de MCP no lineal. ....	86
Figura 39. Error en la simulación de MCP no lineal. ....	86

### **Listado de Tablas**

Tabla 1. Niveles permitidos en agua de fenol en el mundo.....	7
Tabla 2. Tratamientos para la separación de fenol.....	9
Tabla 3. Procesos de degradación para la remoción de fenol.....	10
Tabla 4. Procesos de degradación para la remoción de fenol.....	16
Tabla 5. Diferentes ecuaciones de transferencia de masas en la película. (Kf es el coeficiente de transferencia de masa, m, masa, As área externa de la superficie del adsorbente, V volumen, Cs concentración de la superficie externa de la partícula, C concentración de la solución, $\epsilon$ porosidad, los subíndices a y R refieren al adsorbente y al reactor respectivamente ....	19
Tabla 6. Ecuaciones para el cálculo de longitud del lecho para sistemas en los que se desprecia la dispersión axial.....	28
Tabla 7. Simbología usada para hacer referencia a los cinco adsorbentes propuestos ...	44

Tabla 8. Porcentaje de áreas y tiempo del análisis por cromatografía de gases acoplado a masas de semivolátiles. ....	64
Tabla 9. Resultado en me/g calculados para las titulaciones Boehm por retroceso.....	65
Tabla 10. Coeficientes de transferencia de masa calculados para el proceso de adsorción de fenol sobre carbón activado granular .....	76
Tabla 11. Parámetros de diseño para la columna.....	76

### Listado de Símbolos

$q$	Capacidad de adsorción miligramos de adsorbato por miligramos de adsorbente
$V$	Volumen
$m$	Masa de adsorbente
$C_0$	Concentración en tiempo igual a cero
$C$	Concentración miligramos por litro.
$t_{\min}$	Tiempo mínimo para llegar al equilibrio
$T_{B\min}$	Tiempo adimensional mínimo necesario para acercarse al equilibrio
$r_p$	Radio del adsorbente,
$D_s$	Coefficiente de difusión en la superficie
$D_p$	Coefficiente de difusión de poro
$\rho_p$	Densidad de la partícula
$q_0$	Capacidad de adsorción el inicio con $C_0$
$q_m$	Capacidad de adsorción el equilibrio
$b$	Constante de Langmuir
$K$	Constante de Freundlich
$n$	Constante de Freundlich
$\dot{n}_F$	Flujo másico
$D_L$	Coefficiente de difusión en área por unidad de tiempo o de difusión axial
$\delta$	Espesor de la película
$k_F$	Coefficiente de transferencia de masa
$D$	Diámetro de la columna.
$d_P$	Diámetro de las partículas
$v$	Velocidad axial,
$\varepsilon$	Porosidad
$S$	Área superficial del adsorbente
$Z$	Eje paralelo al flujo de fluido.
$t^*$	Tiempo que se requiere para que la columna se sature completamente

## **CAPITULO 1**

### **INTRODUCCIÓN GENERAL**

“Las guerras en un futuro serán por agua” como menciona Ram Boolchand Jethmalani, a pesar de que hace falta mucha tecnología para poder sustituir al agua de nuestras actividades diarias y que es irremplazable para las funciones vitales de los seres vivos, esta frase no esta tan alejada de la realidad [32]. Un ejemplo es China, donde el 70% del agua dulce disponible está contaminada y la mitad no es apta para estar en contacto con humanos, incrementando la tasa de mortalidad de 450 poblaciones derivado del contacto y consumo de agua tóxica [1], China alberga hoy en día el 20% de la población mundial con sólo el 7% del agua dulce disponible en el mundo, en México aun tenemos oportunidad de trabajar para controlar y revertir la contaminación del agua.

Dentro de los contaminantes orgánicos más comunes en los efluentes industriales se encuentra el fenol, la Agencia para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades (ATSDR, por sus siglas en inglés) en el año 2008 mostró que por lo menos el 35% de sitios de la Lista de Prioridades Nacionales registrados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) existe contaminación con fenol en los distintos entornos (agua, aire y suelo) [2].

Algunos casos relevantes en el mundo en los cuales se ha encontrado fenol en cuerpos de agua son los siguientes: El río Chao Phraya, éste es el río más importante en Tailandia es llamado el corazón de Tailandia y provee el agua para los campos más importantes en generación de alimentos como materia prima en este país, un estudio en el 2009 mostró que los cauces de éste río tiene contaminación con fenoles además de otros contaminantes; El río Neva, ubicado en Rusia en Leningrado Oblast, es el tercer río más grande de Europa , se realizó un estudio por Greenpeace en el 2010 donde se encontró contaminación con fenol; El río Yangtzé en China es uno de los ríos más importantes ya que 20 millones de personas dependen de él para obtener agua potable, en un estudio realizado por Greenpeace se encontraron compuestos fenólicos bioacumulables en una variedad de carpas que forman parte de la dieta tradicional de los habitantes de esa región [3].

Efluentes con fenol son generados por muchos procesos como la refinación de petróleo, producción de fármacos, gasificación de carbón, fabricación de pinturas, adhesivos, entre muchos otros resaltando la producción de resinas fenólicas, dado que este giro genera volúmenes de efluentes con concentraciones incluso mayores a la saturación, hasta el momento no ha sido reportado un proceso capaz de remover esa

cantidad de fenol de una forma económicamente viable y que logre remover el contaminante a los límites permisibles requeridos para que el efluente deje ser considerado como peligroso y pueda ser rehusado.

La propuesta es la combinación de un tratamiento secundario común en la industria de producción de resinas con un tratamiento terciario altamente sustentable, adsorción, ofreciendo así la posibilidad de recuperar una parte de fenol perdido y capaz de llegar a la concentración de 0.05mg/L requerida por la SEMARNAT en México, éste proceso es la adsorción.

Lamentablemente muchos proyectos no son aplicados a procesos para los cuales fueron diseñados por la falta del acoplamiento en la investigación de las variables que se involucran al hacer el escalamiento en un proceso real, por ello una vez obtenidos los datos en el laboratorio necesarios para el diseño de las columnas de adsorción y un modelo del comportamiento de las columnas, se construye el sistema de tratamiento a nivel laboratorio considerando las variables que puedan generar perturbaciones en el sistema usando un modelo de control predictivo para el control y automatización buscando mejorar la eficiencia del proceso, completando el ciclo, para en un paso siguiente escalar a nivel piloto

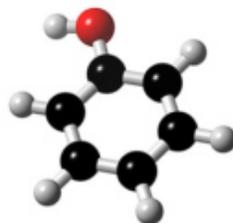
## **CAPITULO 2**

### **ANTECEDENTES.**

#### **2.1 Propiedades del fenol**

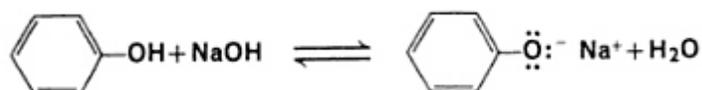
El fenol es un compuesto orgánico hidroxilado aromático en el que el grupo hidroxilo está directamente unido al anillo aromático (Figura 1) también conocido como benzenol, ácido carbólico, hidroxilbenzeno, etc, es una sustancia incolora, el cristal tiene forma de agujas en color rosa, oscurece al contacto con el aire, el olor ha sido reportado como alquitrán y madera, soluble en alcohol, glicerina, cloroformo, éter, agua, solventes

oxigenados y clorados, peso molecular de 94.11 g/mol con gravedad específica de 1.07 a 40-42°C, punto de ebullición 182°C a 1 atm. El número de identificación CAS 108-95-2. [5]:



*Figura 1. Estructura del Fenol C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O.*

Es un compuesto ácido débil ( $K_a=10$ ); por tanto el carácter básico (Carácter nucleofílico) del grupo hidroxilo esta disminuido. En disolución neutral o ácida, en la que el grupo hidroxilo está sin ionizar, sin embargo el fenol pasa a ser un excelente nucleofílico en medio básico como ion fenóxido:



*Figura 2. Fenol ionizado en medio básico, Ion fenóxido.*

La solubilidad de fenol en agua se comporta como se muestra en la Figura 3, bajo el domo existen dos fases y fuera del domo existe una sola fase homogénea, la temperatura máxima en donde aún se pueden encontrar dos fases a una atmosfera de presión es conocida como temperatura crítica de solubilidad y está a una composición de 33% de fenol en peso, esta temperatura ha sido reportada por varios autores con diferentes valores entre 66.8-68°C [6].

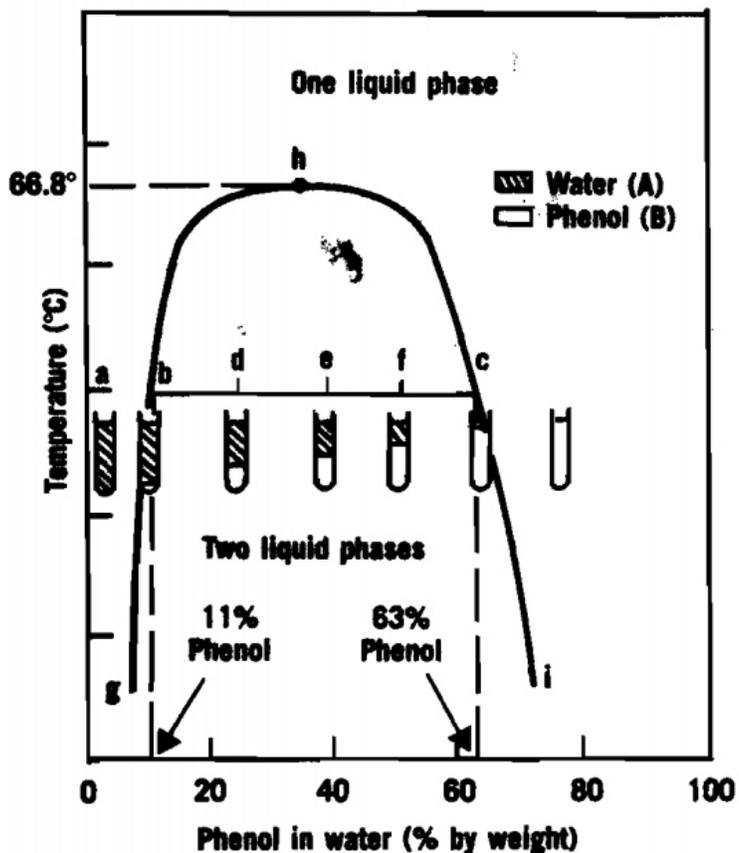


Figura 3. Diagrama de temperatura-composición para el sistema agua y fenol [7].

Con el fin de determinar el riesgo que representa el fenol se han realizado una amplia gama de estudios, resaltando que el fenol es altamente inflamable por lo cual debe ser manejado con la seguridad apropiada además de tener un alto riesgo a la salud (NFPA: S4 F3 R0 REOX), el fenol en aire puede permanecer durante uno o dos días debido a que es degradado por los rayos ultra violetas del sol, en el agua puede ser de una semana o más dependiendo de las condiciones específicas, los daños a la salud provocados por contacto con efluentes contaminados con esta sustancia puede ser por inhalación de los vapores, provocando desequilibrios cardiovasculares; de forma oral, provoca daños al sistema digestivo, tumores musculares y la muerte; el contacto cutáneo, provoca

quemaduras y necrosis según la concentración; una concentración mayor a 172mg/Kg en el torrente sanguíneo provoca la muerte en humanos [8]

.En la Tabla 1 se muestra las concentraciones máximas de fenol en agua superficial permitidas por la organización mundial de la salud.

*Tabla 1.*  
*Niveles permitidos en agua de fenol en el mundo.*

<b>Fenoles: Límites de los valores obligatorios y recomendados.</b>			
Regulaciones de la Unión Europea Directiva Nacional [Ministerial]		Unidades de análisis	Valor permisible
Regulaciones de aguas superficiales [1989]	*A1 aguas	mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0.005
	*A2 aguas	mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0.005
	*A3 aguas	mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0.1

Datos de la organización mundial del agua (WHO, World health Organization) [9]

\* A1, A2, A3 Categorías de agua superficial de 1975 de acuerdo a la regulación de la directiva de aguas superficiales/1989.

## 2.2 Procesos de separación

En la Tabla 2 se muestran algunos tratamientos de separación utilizados para la recuperación de fenol de efluentes acuosos y se ordenan de manera decreciente en función de la máxima concentración de fenol presente en el influente que es posible remover. La separación de fenol por evaporación no se encuentra en la tabla dado que se ha descartado por la alta cantidad de energía requerida y la naturaleza azeotrópica del fenol en agua.

A pesar de que la separación de fenol en agua con extracción líquido-líquido aparenta ser la mejor técnica debido a las magnitudes de separación manejadas, sólo sirve como

una etapa del tratamiento, ya que no logra reducir la concentración de fenol a la concentración máxima permitida según la normatividad ambiental. Las membranas, por otro lado logran remover de forma eficiente el fenol, pero están poco estudiadas y los procesos físicos necesarios son difíciles de aplicar en procesos reales.

La electrocoagulación se ha estudiado en procesos en continuo pero las concentraciones para las que se han reportado buenos índices de remoción son bajas [12].

La adsorción es una forma de separación de compuestos fenólicos altamente efectiva, los sitios activos en el carbón interaccionan por fuerzas de Van der Waals y dipolo-dipolo con el compuesto a extraer, el cual es nuevamente removido del carbón con un solvente, hidróxido de sodio, o tratamiento térmico, El carbón activado es uno de los adsorbentes más económicos debido a que en la actualidad son diversas las materias primas económicas a partir de las cuales se puede obtener, Ali Gundogdu y colaboradores,[13] lograron remover del 80 al 97.7% de fenol de soluciones cuando la concentración oscila entre 100 y 1000 mg/L.

Las resinas de intercambio iónico son polímeros orgánicos que pueden tener grupos funcionales catiónicos, aniónicos o neutros; Motonobu Goto y colaboradores,[14] mostró que la extracción de fenol usando resinas aniónicas con grupos amino fue efectiva atribuyendo la eficiencia a la formación de puentes de hidrógeno con el fenol. Además estas resinas mostraron tener vida útil mayor a la del carbón activado ya que estas pueden ser regeneradas una cantidad de veces considerablemente mayor.

Tabla 2.

*Tratamientos para la separación de fenol.*

<b>Tratamiento</b>	<b>Concentración máxima de fenol en el influente (mg/L)</b>	<b>Referencia</b>
Extracción líquido-líquido.	20,000	[15, 16]
Adsorción con resinas aniónicas	570-4,100	[14]
Separación con membranas (Fibro-contactores, pervaporación, pertracción en emulsión)	500-3,000	[17, 18,19]
Adsorción con carbón activado granular (CAG).	500-1200	[12]
Electrocoagulación	40	[18]

### 2.3 Procesos de degradación

Los procesos de degradación tienen por objetivo oxidar completamente los compuestos orgánicos hasta dióxido de carbono y agua, pero muchas veces la oxidación es incompleta generando intermediarios recalcitrantes más tóxicos, con un índice bajo de biodegradabilidad, implicando un proceso biológico subsecuente que no garantiza un rendimiento de 100%.

En la Tabla 3 se muestran algunos procesos de degradación de fenol comparando métodos con consorcios de microorganismos, adición de reactivos y modificando las condiciones de operación (temperatura y presión).

Los procesos de biodegradación han logrado degradar las concentraciones más altas comparadas con el resto de tratamientos mostrados; sin embargo, estos tratamientos son poco aplicables por la gran cantidad de tiempo y espacio necesarios para su funcionamiento.

La gasificación de agua supercrítica es un proceso poco estudiado, el cual descartamos debido al alto consumo energético y el riesgo que implica trabajar con recipientes sujetos a presión en un proceso real.

*Tabla 3.*

*Procesos de degradación para la remoción de fenol.*

<b>Tratamiento</b>	<b>Concentración máxima de fenol en el influente (mg/L)</b>	<b>Referencia</b>
Biodegradación.	500-1200	[13]
Oxidación avanzada (electro fotocatalisis, Fenton, Foto-Fenton, etc.)	1000	[20,21,22]
Oxidación con ozono	500	[20]
Gasificación de agua supercrítica.	-	[23]

La principal desventaja de la degradación de compuestos es la pérdida del compuesto orgánico, ya que este no puede ser recuperado para usarse nuevamente en el proceso y además existe la posibilidad de generación de compuestos más tóxicos.

Desde el siglo pasado se han estudiado diferentes métodos para la separación y/o degradación del fenol en agua. La separación de fenol tiene la finalidad de situarlo en un medio en el cual sea menos costosa (energética y económicamente) la recuperación o disminución del volumen de residuo generado; por otro lado, la degradación tiene como fin destruir el fenol en compuestos menos dañinos. En ambos métodos, la selección del proceso específico de separación o degradación está definida principalmente por la concentración de fenol.

## **2.4 Adsorción**

La definición más general describe la adsorción como un enriquecimiento de especies químicas a partir de una fase de fluido en la superficie de un líquido o un sólido. En el tratamiento del agua, la adsorción se ha demostrado como un proceso de eliminación eficiente para una multiplicidad de solutos. Aquí, moléculas o iones se eliminan de la solución acuosa por adsorción sobre superficies sólidas, en la Figura 4 se muestra el proceso de adsorción y desorción sobre una superficie adsorbente de un adsorbato. [26].

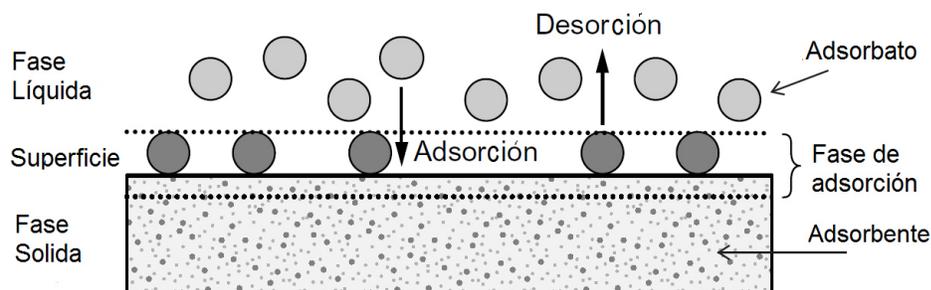


Figura 4. Adsorción en tratamiento de agua

## 2.5 Parámetros del proceso de adsorción

Para definir un adsorbente es razonable utilizar como característica la cantidad de adsorbato que es capaz de adsorber sobre el área disponible, sin embargo es difícil poder medir exactamente el área de un adsorbente además es impráctico, por lo cual se usa la masa de adsorbente y cantidad de adsorbato adsorbido, relacionando estos dos parámetros, adsorbente removido y masa de adsorbente, se obtiene lo que se conoce como capacidad de adsorción  $q$  dada por la Ecuación 1.

$$q = \frac{v}{m} (C_0 - C) \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde  $q$  es la capacidad de adsorción,  $v$  es el volumen del medio líquido,  $m$  es la masa de adsorbente utilizada,  $C_0$  es la concentración inicial de soluto en la solución y  $C$  es la concentración a un tiempo diferente de 0.

Buscando la aplicación práctica de la adsorción, es importante tomar en cuenta la dependencia teórica de los elementos que definen el fenómeno de adsorción, El equilibrio de adsorción, la cinética de adsorción, y la dinámica de adsorción.

Analizando el proceso de adsorción desde el equilibrio, este depende de la concentración y la temperatura, en las pruebas se mantiene constante la temperatura por simplicidad dejando como variable independiente solo la concentración; Desde el punto de vista de la cinética, el proceso de adsorción depende del tiempo, sin embargo cuando la distribución espacial también es importante, es decir la adsorción depende del tiempo y del espacio este elemento representa la dinámica de adsorción.

Para obtener los modelos cinéticos y dinámicos de un adsorbedor se requieren los datos de equilibrio del adsorbente.

### 2.5.1 Obtención de datos de equilibrio

Para obtener la curva de equilibrio es necesario un set de mínimo 8-10 experimentos cada uno con su respectiva duplicación, en cada tubo es colocado un volúmen específico igual para cada experimento con concentraciones distintas conocidas en cada uno de los ocho experimentos, después se añade una masa de adsorbente similar en cada tubo, posteriormente se colocan bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación; si el pH es determinante para el tipo de adsorción se puede ajustar a un mismo pH para monitorizar y/o controlar, para que el proceso de adsorción llegue a un punto de equilibrio, es decir que la concentración del adsorbato no cambie en la solución, se pueden requerir desde horas hasta semanas, un cálculo rápido se puede realizar con las ecuaciones propuestas por Suzuki y Kawazoe en 1974 si se conocen algunos datos del adsorbente.

$$t_{min} = \frac{T_{B,min} r_p^2}{D_s} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

$$t_{min} = \frac{T_{B,min} r_p^2 \rho_p q_0}{D_p C_0} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde  $t_{min}$  es el tiempo mínimo para llegar al equilibrio,  $T_{B,min}$  es el tiempo adimensional mínimo necesario para acercarse al equilibrio,  $r_p^2$  es el radio del adsorbente,  $D_s$  es el coeficiente de difusión en la superficie,  $D_p$  es el coeficiente de difusión de poro,  $\rho_p$  es la densidad de la partícula y  $q_0$  es la capacidad de adsorción al inicio con  $C_0$ , valores estándar de estos parámetros se pueden encontrar reportados.

Algunos puntos en el procedimiento de obtención de datos al equilibrio que deben ser cuidados puntualmente para disminuir errores sistemáticos son los siguientes:

- El adsorbente debe ser lavado antes de su uso con agua desionizada para eliminar partículas finas.
- Después de eso, el adsorbente tiene que ser desecado a aproximadamente 110° C, ya que, por definición, la cantidad adsorbida se relaciona con la masa seca del adsorbente. Alternativamente, el contenido exacto de humedad tiene que ser conocido.
- El adsorbente seco, debe ser almacenado en un recipiente cerrado o en un desecador para evitar la absorción de vapor de agua.
- Teniendo en cuenta el error analítico inevitable en la medición de la concentración, la dosis de adsorbente debe ser elegido, de tal manera que la diferencia entre las concentraciones iniciales y de equilibrio no sea demasiado pequeña; de lo contrario el error en la cantidad adsorbida calculado puede llegar a ser muy alto.

- La masa de adsorbente aplicada no debe ser muy pequeña para reducir los errores derivados de la pérdida de partículas o de las heterogeneidades en la composición del adsorbente. Si es necesario, el volúmen se tiene que aumentar en paralelo a la masa adsorbente hasta una relación de adsorbente designada.
- Después de llegar al punto de equilibrio, las partículas adsorbentes tienen que ser eliminadas de la solución por filtración y/o centrifugación.

Una vez que se tienen los datos de equilibrio se grafica la capacidad de adsorción  $q$  contra la concentración de equilibrio y se ajusta a un modelo, entre los más comúnmente usados están el modelo de Freundlich (Ecuación 2.5) y el modelo de Langmuir (Ecuación 2.4)

$$q = \frac{q_m bc}{1+bc} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$q = Kc^n \quad \text{Ecuación 2.5}$$

El modelo de Langmuir supone que el mecanismo de adsorción es por la formación de una monocapa, por lo cual llega a un valor máximo y ahí se mantiene constante. Los valores de  $q_m$  y  $b$  son parámetros de esta ecuación y  $c$  es la concentración del adsorbato.

La ecuación de Freundlich supone la formación de multicapas, este proceso se puede dar cuando el compuesto puede ser adsorbido sobre sí mismo, algunos compuestos orgánicos tienen este comportamiento, la constante  $K$  caracteriza la fuerza de adsorción y el exponente  $n$  está relacionado con la heterogeneidad energética de la superficie adsorbente y determina la curvatura de la isoterma; cuando  $n = 1$ , la relación es lineal,

cuando  $n < 1$  muestra altas capacidades de adsorción a bajas concentraciones, cuando  $n > 1$  la adsorción no es favorable.

Algunos otros modelos para las isothermas de adsorción se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4.

*Procesos de degradación para la remoción de fenol.*

Autor	Modelo	Parámetros
Dubinin-Radushkevich	$q = \frac{V_0}{V_m} \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln \frac{C_{sat}}{C}}{E_C} \right)^2 \right]$	R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, $C_{sat}$ es la concentración de saturación (solubilidad), $V_0$ es el volúmen de los micro poros, $V_m$ es el volúmen molar del adsorbato, $E_C$ es la energía característica de adsorción.
Langmuir-Freundlich	$q = \frac{q_m (bc)^n}{1 + (bc)^n}$	$q_m$ , b y n son parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich
Redlich-Peterson	$q = \frac{q_m bc}{1 + (bc)^n}$	$q_m$ , b y n son parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich
Tóth	$q = \frac{q_m c}{(\beta + c^n)^{1/n}}$	$B = 1/b^n$
Dubinin-Astakhov	$q = \frac{V_0}{V_m} \exp \left[ - \left( \frac{RT \ln \frac{C_{sat}}{C}}{E_C} \right)^m \right]$	m es un parámetro de la ecuación, los demás parámetros son los mismos que de la ecuación Dubinin-Radushkevich.
Marczewski y Jaroniec	$q = q_m \left[ \frac{(bc)^n}{1 + (bc)^n} \right]^{m/n}$	m es un parámetro de la ecuación, los demás parámetros son los mismos que de la ecuaciones de Freundlich y Langmuir.
	$q = \frac{b_1 c^n}{d + b_2 c^n}$	contiene los cinco parámetros $b_1$ , $b_2$ , n, m, y d, y es una extensión de la isoterma de Langmuir
Unilan	$\frac{q}{q_s} = \frac{1}{2s} \ln \left[ \frac{1 + \kappa c e^s}{1 + \kappa c e^{-s}} \right]$	$q_s$ capacidad de saturación y el resto son parámetros de la ecuación

### 2.5.2 Obtención de datos cinéticos y difusión

Para estudiar la cinética de adsorción, un volumen de solución,  $V$ , se pone en contacto con la masa de adsorbente,  $m$ , y el cambio resultante de la concentración con el tiempo se mide. En la mayoría de los casos, la concentración no se puede medir *in situ*. Por lo tanto, las muestras deben ser tomadas después de intervalos de tiempo definidos. Eso causa una perturbación de la medición cinética porque una porción de líquido se elimina del sistema con cada toma de muestras. Para superar este problema, un volumen de solución suficientemente grande tiene que ser elegido para el experimento, por lo que la pérdida de volumen y adsorbato se puede despreciar. En el caso de un método de análisis directo (sin enriquecimiento o etapa de transformación), el volumen de muestra puede ser devuelto para reducir la perturbación de la medición cinética. Una consideración aritmética de las variaciones en el volumen de solución y en la cantidad de adsorbato causado por muestreo es una alternativa teórica, pero a menudo demasiado complicado en la práctica.

Diferentes tipos de adsorbedores pueden ser usados en los experimentos cinéticos en la Figura 5 se muestran diferentes conformaciones, sin embargo si el objetivo es obtener parámetros en batch para diseños en columna el sistema debe simular lo más real posible los movimientos de un reactor en continuo, para ello los sistemas de canastillas son mejores ya que evitan que las partículas de adsorbentes viajen en el mismo sentido que el líquido. Se sabe que de los cuatro pasos de la transferencia de masa el vencer la capa límite y la difusión intraparticular son los pasos determinantes, ya que son los que requieren más tiempo y estos fenómenos se ven disminuidos en el sistema de canastillas

al igual que en el sistema en continuo, además el sistema de canastillas evita la destrucción de los gránulos de adsorbente por la agitación vigorosa.

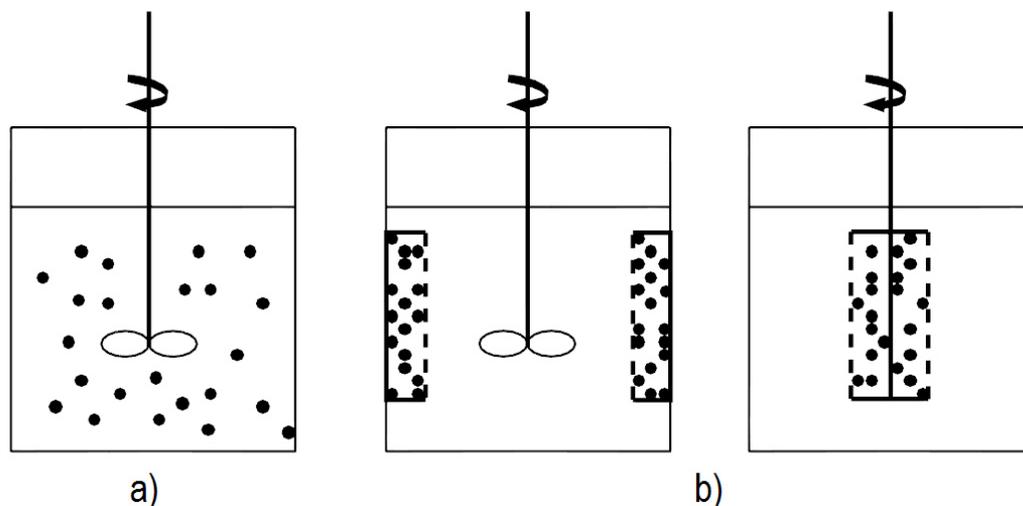


Figura 5. Diferentes diseños de adsorbedores, a) Reactor por lotes, b) Reactores de canastillas diferentes configuraciones.

Para obtener un modelo cinético más práctico en el cual se considere la difusividad, los datos de equilibrio y los balances de materia del fenómeno de adsorción es común hacer las siguientes consideraciones:

- Temperatura constante,
- Mezclado homogéneo en el adsorbedor
- La transferencia de masa hacia y dentro el adsorbente puede ser descrito por procesos de difución,
- La adsorción del adsorbato sobre la superficie adsorbente es mucho más rápida que los procesos de difusión,
- El adsorbente se supone que es esférico e isotrópico.

Para explicar el fenómeno de difusión que se da en la película de la partícula de adsorbente se utiliza la Ley de Fick:

$$n_F = D_L \frac{dc}{d\delta} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde  $n_F$  es el flujo másico,  $D_L$  es el coeficiente de difusión en área por tiempo, a partir de esta ecuación se obtiene

$$k_F = \frac{D_L}{\delta} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Donde  $\delta$  es el espesor de la película y  $k_F$  es el coeficiente de transferencia de masa; en la Tabla 5 se muestran las ecuaciones para describir la relación entre capacidad y los fenómenos de difusión en la película del adsorbente.

Tabla 5.

*Diferentes ecuaciones de transferencia de masas en la película. ( $k_f$  es el coeficiente de transferencia de masa,  $m$ , masa,  $A_s$  área externa de la superficie del adsorbente,  $V$  volúmen,  $C_s$  concentración de la superficie externa de la partícula,  $C$  concentración de la solución,  $\varepsilon$  porosidad, los subíndices  $a$  y  $R$  refieren al adsorbente y al reactor respectivamente.*

Área superficial externa relacionada a	Ecuaciones generales para la película de transferencia de masa	Superficie específica en el caso de partículas esféricas	Ecuaciones de transferencia de energía para partículas esféricas.
Volumen del adsorbente	$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{k_f a_{va}}{\rho_p} (c - c_s)$	$a_{va} = \frac{A_s}{V_A} = \frac{3}{r_p}$	$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{3k_f}{r_p \rho_p} (c - c_s)$
	$-\frac{dc}{dt} = k_f a_{va} \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} (c - c_s)$		$-\frac{dc}{dt} = \frac{3k_f}{r_p} \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} (c - c_s)$
Volumen del Reactor	$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{k_f a_{vR}}{\rho_p} (c - c_s)$	$a_{va} = \frac{A_s}{V_R} = \frac{3}{r_p} (1 - \varepsilon_B)$	$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{3k_f}{r_p \rho_p} (c - c_s)$
	$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_f a_{vR}}{\varepsilon_B} (c - c_s)$		$-\frac{dc}{dt} = \frac{3k_f}{r_p} \left( \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) (c - c_s)$
Masa del adsorbente	$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_f a_m (c - c_s)$	$a_{va} = \frac{A_s}{V_A} = \frac{3}{r_p}$	$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{3k_f}{r_p \rho_p} (c - c_s)$
	$-\frac{dc}{dt} = k_f a_m \frac{\rho_p (1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_B} (c - c_s)$		$-\frac{dc}{dt} = \frac{3k_f}{r_p} \frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} (c - c_s)$

## 2.6 Caracterización de los adsorbentes

Los diferentes adsorbentes reportados hasta el momento son en ingeniería clasificados como adsorbentes a base de carbón, adsorbentes poliméricos, adsorbentes oxídicos y zeolitas.

### 2.6.1 Carbón activado

Partiendo de un compuesto a base de carbono como madera, cáscaras de coco, peat, etc, se realiza un tratamiento de calcinación para obtener un material carbonizado, para la activación comúnmente se usa cloruro de zinc o ácido fosfórico, cuando no se usa uno de estos agentes activante la activación se lleva a cabo por medio del contacto con un gas (vapor, dióxido de carbono, aire, etc.), sin embargo también se requieren temperaturas mucho más elevadas (800-1000°C).

El carbón activado tiene un área superficial de entre 800-1000 m<sup>2</sup>/g , esta es medida por fisisorción con nitrógeno con el método de BET o con el número de yodo, aunque el número de yodo es una técnica menos fiable ya que se ha reportado que dependiendo del tamaño de poro no varía directamente con el área superficial.

El carbón activado es usado principalmente para la adsorción de diferentes sustancias orgánicas, el mecanismo de adsorción principal es por las interacciones intermoleculares (fuerzas de Van der Waals), en particular fuerzas de dispersión, este mecanismo pasa a segundo término cuando el adsorbente es un compuesto aromático y existen interacciones  $\pi$ -  $\pi$  o cuando hay interacciones electrostáticas por la presencia de grupos oxidantes o compuestos iónicos.

En el carbón activado son comunes las siguientes propiedades, aunque existen excepciones puntuales:

- La capacidad de adsorción se incrementa con el incremento del área superficial (tomando en cuenta la exclusión por tamaño de poro).
- La adsorción decrece con el incremento de la temperatura, ya que el proceso de adsorción es un proceso exotérmico.
- Los compuestos aromáticos se adsorben mejor que los alifáticos
- La adsorción de compuestos orgánicos incrementa al decrecer la polaridad.
- Los iones orgánicos no se adsorben con igual fuerza que los mismos sin ionizar dado que existe dependencia del pH.
- En sistemas de multicomponentes puede presentarse el fenómeno de competitividad decreciendo la capacidad de adsorción de un compuesto.
- Iones inorgánicos pueden ser adsorbidos si se añaden grupos funcionales, aunque la adsorción se dará solo en lugares específicos provocando que las capacidades sean menores comparados con compuestos orgánicos.

### **2.6.2 Adsorbentes poliméricos**

Son resinas solidas porosas con adsorción preferente para compuestos orgánicos, comúnmente producidas por la copolimerización de estírenos, esterres, etc. Pueden tener algunos grupos funcionales dependiendo del proceso de fabricación, para obtener una alta porosidad la polimerización se lleva a cabo en un medio inerte miscible con el monómero, para lograr la polimerización se usa un agente entrecruzante, entre mayor es

el entrecruzamiento menor es el tamaño de poro y mayor el área superficial, los adsorbentes poliméricos exhiben áreas de  $800\text{m}^2/\text{g}$ - $1200\text{m}^2/\text{g}$ , la superficie de este tipo de adsorbentes es muy homogénea.

### **2.6.3 Adsorbentes oxídicos**

El término adsorbentes oxídicos comprende hidróxidos sólidos, óxidos hidratados y óxidos. Entre los adsorbentes con carácter de óxidos, en ingeniería, el aluminio y hierro son los más importantes. El proceso de producción en general se basa en la precipitación de hidróxidos seguido de una deshidratación parcial a temperaturas elevadas.

Los adsorbentes oxídicos se caracterizan por tener una gran cantidad de grupos hidroxilos en su superficie lo cual facilita la adsorción de moléculas polares tales como las especies de metales pesados, fosfato, arseniato, fluoruro, etc

En los óxidos de aluminio y hierro las áreas superficiales son de entre  $150\text{-}350\text{ m}^2/\text{g}$ , en este tipo de adsorbentes la capacidad de adsorción está fuertemente ligada al pH, ya que por la naturaleza la carga de la superficie cambia con este parámetro.

### **2.6.4 Zeolitas sintéticas**

Las Zeolitas pueden ser naturales o artificiales, para aplicaciones prácticas comúnmente se usan las artificiales, estas se pueden producir con una solución alcalina de sílice y alúmina en condiciones hidrotérmicas. Las zeolitas son consideradas derivados de silicatos donde el silicio está parcialmente sustituido por aluminio, debido a la diferencia en los números de valencia de estos dos elementos la zeolita tiene cargas negativas las cuales son compensadas por cationes metálicos.

## 2.7 Obtención de curvas de rompimiento

En la aplicación de procesos de adsorción para tratamiento de agua es más común usar reactores de columna de lecho fijo en sistemas continuos, que usar reactores por lotes dado que presentan diferentes ventajas; en los reactores por lotes la masa fuerza motriz, y por lo tanto también la velocidad de adsorción, disminuye durante el proceso debido a la disminución de la concentración en el reactor, el adsorbente en el adsorbedor de lecho fijo está siempre en contacto con la concentración de entrada, lo que resulta en una fuerza de transferencia de masa elevada durante todo el proceso, en un reactor por lotes, las concentraciones residuales muy bajas sólo pueden lograrse si se aplican dosis muy altas de adsorbente; en contraste, en un adsorbedor de lecho fijo, el adsorbato se eliminará totalmente [26, 27].

Los sistemas en continuo son más complejos, el proceso de adsorción depende del tiempo, longitud de la columna y distribución del líquido. El equilibrio en este sistema procede sucesivamente, capa por capa, a partir de la entrada de la columna a la salida de la columna, sin embargo, debido a la cinética de adsorción lenta, no hay un límite claro entre las capas adsorbentes. En lugar de eso, el equilibrio tiene lugar en una zona más o menos amplia del lecho adsorbente, se hace referencia como la zona de transferencia de masa (MTZ) o zona de adsorción. Esta MTZ se caracteriza por perfiles de concentración y de carga típicos.

A lo largo de la longitud de la columna se puede separar en tres zonas de acuerdo a los fenómenos de transferencia de masa presentes, en la primera y tercera no hay transferencia de masa solo en la zona dos (MTZ), la zona de transferencia de masa no se

encuentra a una longitud fija si no que va cambiando con el tiempo, a un tiempo inicial la zona de transferencia está situada en la primera parte de la columna y cuando el tiempo para saturar la columna está por cumplirse la zona de transferencia de masa está en la parte final de la columna, cuando la columna está saturada ya no existen la zona dos y tres solo la zona uno.

En la primera zona entre la entrada y la MTZ, el adsorbente ya está cargado en equilibrio con la concentración de entrada. La capacidad de adsorción disponible en esta zona se ha agotado, y no hay transferencia de masa de la fase líquida a las partículas adsorbentes. Por lo tanto, la concentración en la fase líquida es constante e igual a la concentración inicial.

En la segunda zona (MTZ), la transferencia de masa de la fase líquida a la fase sólida tiene lugar. Debido a la transferencia de masa del líquido a la fase sólida, la concentración en esta zona disminuye desde la concentración inicial del adsorbato en el efluente, la forma y la longitud de la MTZ dependen de la tasa de adsorción y la forma de la curva de equilibrio.

El adsorbente en la tercera zona está todavía libre de adsorbato. La concentración del fluido de fase en esta zona es nula.

La curva obtenida de graficar la concentración contra el tiempo, que se mide en la salida del adsorbedor, se conoce como la curva de ruptura (BTC). El BTC es un espejo de la MTZ y por lo tanto se ve afectada por los mismos factores, en particular la tasa de adsorción y la forma de la curva de equilibrio.

Para obtener la curva de ruptura de un sistema es necesario realizar los experimentos en continuo a escala laboratorio los adsorbedores de lecho fijo se hacen normalmente de vidrio, acero inoxidable o algún material inerte a la solución. La relación de diámetro de la columna (RD) y el diámetro de las partículas (dP) no debe ser muy baja ( $dR/dP > 10$ ), la dirección de flujo típicamente es desde el fondo hasta la parte superior de la columna, eso asegura un flujo uniforme y evita la canalización, también es importante contar con un depósito de solución, una bomba regulable, un medidor de flujo, así como los puntos de muestreo antes y después de la columna como se muestra en la Figura 6.

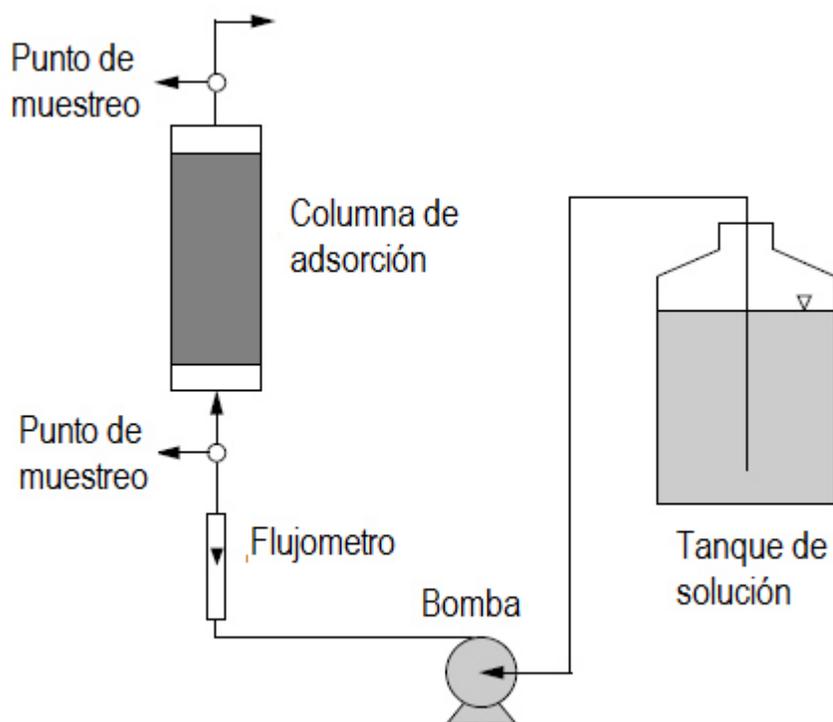


Figura 6. Proceso de adsorción en continuo de lecho fijo.

## 2.8 Balance de materia en un adsorbedor de lecho fijo

Para realizar los balances de materia en reactores de lecho fijo se analiza solo un diferencial que representa cómo se comporta la transferencia de masa a lo largo de la columna, en la Figura 7 se muestra el análisis del sistema donde entra un fluido con un volumen que es el resultado de multiplicar la porosidad por el volumen total, el volumen del adsorbente es el volumen total menos la fracción ocupada por el líquido [27].

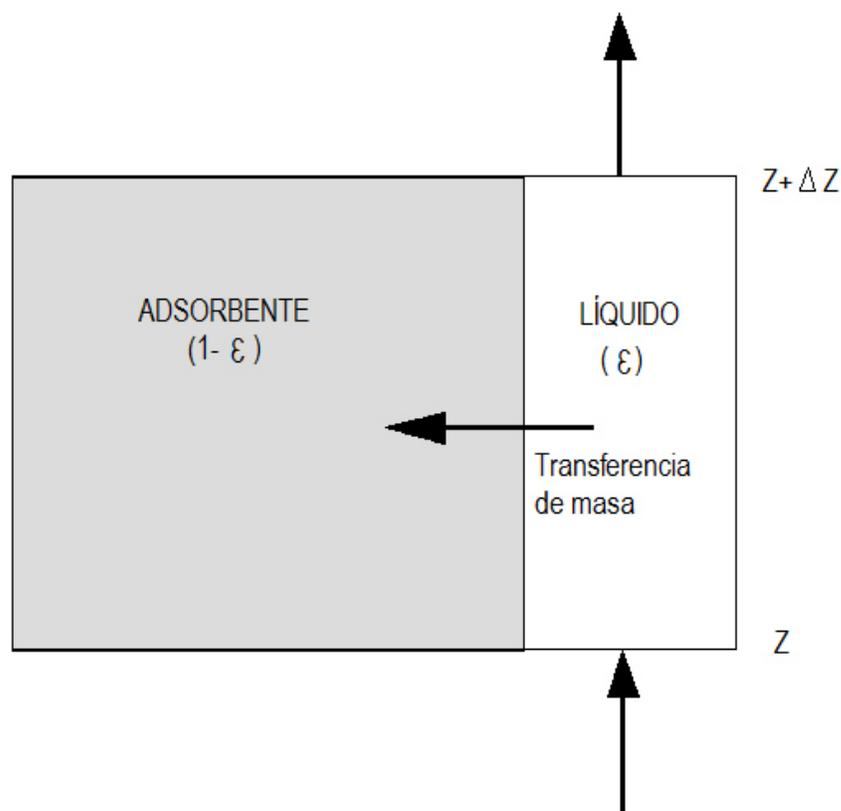


Figura 7. Diagrama diferencial de un adsorbedor de lecho empacado fijo.

Con el diagrama anterior podemos hacer el análisis de la transferencia de masa, dado que la diferencia que existe entre la masa de adsorbato en el punto  $z$  con la masa de adsorbato que hay en el punto  $z+\Delta z$  es igual a la masa de adsorbato adsorbida por el adsorbente en el área superficial del adsorbente disponible del punto  $z$  al punto  $z+\Delta z$ , es decir:

$$\varepsilon v S(C)_Z - \varepsilon v S(C)_{Z+\Delta Z} = \varepsilon S \Delta Z \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_Z + (1 - \varepsilon) S \Delta Z \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right)_Z \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Donde  $v$  es la velocidad axial,  $\varepsilon$  es la porosidad,  $S$  es el área superficial del adsorbente y  $Z$  es el eje paralelo al flujo de fluido. En este balance de materia no se incluye un término que describa el comportamiento de transferencia de masa por la dispersión axial, por lo cual usando la Ley de Fick, suponiendo que  $\Delta Z \rightarrow 0$  podemos reescribir la Ecuación 2.8 como:

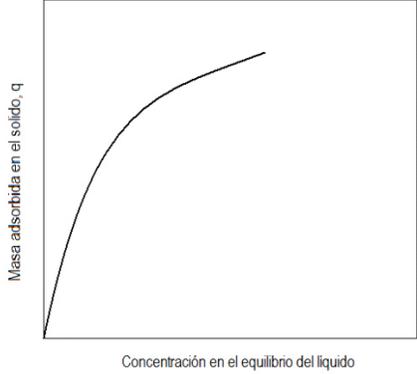
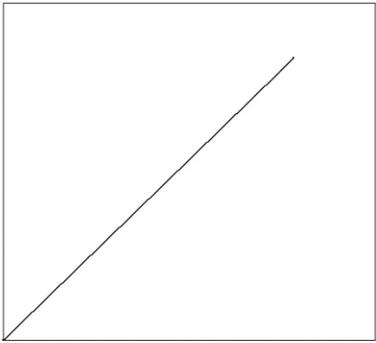
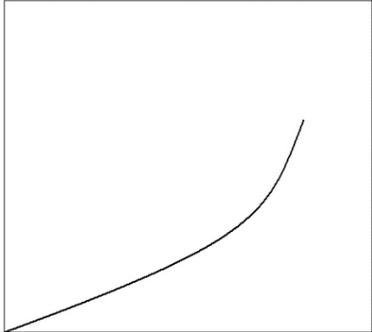
$$v \left( \frac{\partial C}{\partial Z} \right)_t + \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_Z + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right)_Z = D_L \left( \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right)_t \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Donde  $D_L$  es el coeficiente de difusión axial.

En los sistemas en continuo el movimiento axial del líquido no es determinante para obtener modelos que muestren de forma aceptable el comportamiento de transferencia de masa siempre que la velocidad axial sea un valor alto, ya que se considera que los movimientos son homogéneos radialmente en el sistema, considerando esta simplificación y partiendo de la Ecuación 2.9 dependiendo de la forma de la isoterma se obtienen las ecuaciones para el cálculo de longitud de la columna como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6.

Ecuaciones para el cálculo de longitud del lecho para sistemas en los que se desprecia la dispersión axial.

Tipo de isoterma	Forma de la curva	Ecuación para calcular Z
Convexa (favorable)	 <p>Masa adsorbida en el sólido, q</p> <p>Concentración en el equilibrio del líquido</p>	$Z = \frac{\varepsilon vt}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{q_0}{C_0}}$
Lineal	 <p>Masa adsorbida en el sólido, q</p> <p>Concentración en el equilibrio del líquido</p>	$Z = \frac{\varepsilon vt}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)a}$ <p>a es una constante</p>
Cóncava (no favorable)	 <p>Masa adsorbida en el sólido, q</p> <p>Concentración en el equilibrio del líquido</p>	$Z = \frac{vt}{1 + \frac{\alpha r}{[r - (r - 1)x]^2}}$ <p>donde  <math>\alpha = [(1 - \varepsilon)/\varepsilon](q_0/c_0)</math></p>

El tiempo  $t^*$  es el tiempo que se requiere para que la columna se sature completamente y en un sistema no dispersivo es definido por la Ecuación 2.10.

$$t^* = \frac{L}{v} \left[ 1 + \frac{(1-\varepsilon)q_0}{\varepsilon C_0} \right] \quad \text{Ecuación 2.10}$$

## 2.9 Modelos de adsorción

Para predecir el comportamiento de la transferencia de masa en un adsorbedor de lecho fijo existen diferentes herramientas matemáticas que están divididas en dos grandes grupos, los modelos de escalamiento y los modelos de curva de ruptura [26,27].

Los modelos de escalamiento usan los datos que se obtienen en los experimentos a nivel laboratorio, se requiere el cálculo de los parámetros de la zona de transferencia de masa, pero esto solo es posible si las consideraciones hechas para los experimentos en el laboratorio se cumplen a gran escala, estos modelos están basados en las relaciones de equilibrio y cinéticas, pero no se profundiza en el mecanismo de adsorción dado que esto se observa solo indirectamente por lo tanto las posibilidades de aplicación son limitadas.

Ejemplo de estos modelos son el modelo de la zona de transferencia de masa (MTZ), modelo de la longitud de lecho no usado (LUB), modelo de prueba en columna a pequeña escala (RSSCT).

Los modelos de curva de ruptura están basados en las relaciones de equilibrio y transferencia de masa, son más flexibles dado que toman en cuenta los detalles del mecanismo de adsorción, sin embargo deben ser simplificados para que sean prácticos y comprobar su funcionamiento experimentalmente, estos modelos están divididos en los modelos de equilibrio de columna que solo consideran las relaciones de equilibrio, y los modelos que consideran las relaciones de equilibrio y las ecuaciones cinéticas a la par, llamados modelos de equilibrio local.

Ejemplos de modelos de ruptura es el modelo de equilibrio en columna (ECM) que toma en cuenta solo datos de equilibrio y ejemplos de BCM que tomen en cuenta parámetros cinéticos y de equilibrio son el modelo de difusión para una superficie homogénea (HSDM) y el patrón constante para un modelo de difusión de superficie homogénea (CPHSDM)

### **2.9.1 Modelo de Transferencia de masa (MTZ)**

Este modelo como su nombre lo indica está basado en el fenómeno presente en la zona de transferencia de masa del adsorbedor, inicialmente se planteó para un sistema de intercambio iónico, las consideraciones que hace este modelo son adsorción isotérmica, velocidad de flujo constante, la concentración de adsorbato inicial constante, la acumulación de adsorbato insignificante en la fracción de huecos de la cama, y la formación de un patrón constante de la zona de transferencia de masa.

Los parámetros básicos a conocer para usar este método son; la altura de la zona de transferencia de masa, la velocidad de la zona de transferencia de masa y el tiempo que usa la zona de transferencia para recorrer la altura de la zona de transferencia

### **2.9.2 Modelo de la longitud de lecho no usado (LUB)**

Es un modelo que utiliza la longitud de la cama no utilizado en el punto de ruptura como parámetro para caracterizar el comportamiento de avance de adsorción, si el proceso de adsorción se detiene en el punto de ruptura, una fracción de la capacidad permanece sin utilizar.

Usa como parámetros los datos de la zona de transferencia de masa además del tiempo estequiométrico, definido como el tiempo necesario para llegar al punto medio de la curva de ruptura es decir cuando la concentración es exactamente la mitad de la concentración inicial.

### **2.9.3 Modelo de prueba en columna a pequeña escala (RSSCT)**

Esta es una alternativa para ahorrar tiempo y dinero en los estudios para las plantas piloto, la idea básica es construir a pequeña escala una columna manteniendo las condiciones de operación exactas de la columna en tamaño real, estudios extensos cinéticos y de equilibrio no son requeridos.

Las ecuaciones que describe este modelo son derivadas de la dispersión de flujo y modelos de difusión en el poro y la superficie, los parámetros clave para este modelo son la longitud del lecho empacado, velocidad intersticial, radio de las partículas adsorbentes, porosidad del lecho, porosidad de la partícula, y densidad del adsorbente.

La derivación de la ecuación de la reducción a escala se basa en la suposición de que la densidad aparente, así como la porosidad cama es la misma para el RSSCT y el adsorbedor a gran escala, pero la trituración del adsorbente original para su uso en el RSSCT puede cambiar estos parámetros. El impacto de las posibles diferencias en la densidad del lecho y/o porosidad del lecho puede minimizarse mediante el uso del rendimiento específico para representar el rendimiento del adsorbente y mediante el cálculo de la masa adsorbente para la RSSCT sobre la base de la densidad del lecho del adsorbedor a gran escala.

No es posible decidir desde el principio si la difusividad constante o la difusividad proporcional funciona mejor en un sistema de adsorbato/adsorbente considerado.

En adsorbedores a gran escala con tiempos de funcionamiento largos, por ejemplo los procesos de degradación biológica, que regeneran parcialmente el adsorbente, debido a la corta duración de la RSSCT, no se puede simular ya que sería subestimar la vida del lecho en estos casos.

#### **2.9.4 Modelo de Thomas para isothermas de Langmuir**

Para usar este método es necesario tener los parámetros de equilibrio de la ecuación de Langmuir y el radio de la partícula del adsorbente.

Cuando la isoterma es lineal el modelo es igual al de la función J, para las columnas largas la solución que se acerca a la teoría de equilibrio no dispersivo. Además, para el caso de columnas largas, la forma asintótica de la solución de Thomas describe un perfil de patrón constante.

#### **2.9.5 Modelo de dos resistencias para un patrón constante para isothermas convexas**

Asumiendo que existe un comportamiento de patrón constante, lo cual conduce a la solución para cualquier tipo de isoterma convexa que pueda ser expresada en forma matemática y tome en cuenta las resistencias de ambas fases individualmente. Está enfocada en calcular el valor de las áreas numéricamente para determinar el punto estequiométrico, o el punto medio de la curva de ruptura.

#### **2.9.6 Modelo de equilibrio en columna (ECM)**

Es el modelo más simple para representar una curva de ruptura y únicamente requiere los datos de la isoterma al equilibrio. Se asume un establecimiento instantáneo del

estado de equilibrio y deja de lado la influencia de la dispersión y adsorción sobre la cinética de la forma de la BTC, esta simplificación, sin embargo, conduce a la restricción de que el modelo de equilibrio sólo puede predecir etapas de concentración (BTC ideal) pero no BTC en forma de S.

Aunque este modelo no refleja el comportamiento real de avance, que puede ser utilizado para identificar la vida de servicio máxima del adsorbedor de lecho fijo y se puede ampliar fácilmente a más de tres componentes, también se puede utilizar para predecir el carbono orgánico disuelto, el tiempo de ruptura ideal para un adsorbente esta dado por la Ecuación 2.11.

$$t_b^{id} \approx t_{st} = \frac{q_0 m_A}{V c_0} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

### 2.9.7 Modelo de difusión para una superficie homogénea (HSDM)

Para derivar el HSDM, el balance de materiales para el adsorbedor de lecho fijo tiene que ser combinado con las ecuaciones para la película y la difusión superficial y con la relación de equilibrio.

En este modelo la ecuación para la difusión en la película está dada por la Ecuación 2.12, y la ecuación propuesta para la difusión es la Ecuación 2.13, teniendo como balance general la Ecuación 2.14 y condiciones de frontera las Ecuaciones 2.15-2.17.

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{K_F a_{VR}}{\rho_B} (C - c_s) \quad \text{Ecuación 2.12}$$

$$\frac{dq}{dt} = D_S \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad \text{Ecuación 2.13}$$

$$v_F \frac{\partial C}{\partial Z} + \varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_B \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad \text{Ecuación 2.14}$$

$$v_F \frac{\partial C}{\partial Z} + \varepsilon_B \frac{\partial C}{\partial t} + k_F a_{VR} (c - c_s) = 0 \quad \text{Ecuación 2.15}$$

$$q(t = 0, z, r) = 0 \quad \text{Ecuación 2.16}$$

$$\left[ \frac{\partial q(t, z, r)}{\partial r} \right]_{r=0} = 0 \quad \text{Ecuación 2.17}$$

$$\left[ \frac{\partial q(t, z, r)}{\partial r} \right]_{r=r_p} = \frac{k_F}{\rho_F D_s} [c(t, z) - c_s(t, z)] \quad \text{Ecuación 2.18}$$

En principio, el HSDM puede ser formulado con y sin tener en cuenta la dispersión y se puede extender para sistemas con multisolutos.

### **2.9.8 Modelo de patrón constante de difusión para una superficie homogénea (CPHSDM)**

Este método que permite la descripción de BTC por polinomios simples, basado en el HSDM y por lo general abreviado como CPHSDM, es aplicable a la adsorción de un solo soluto en condiciones de patrón constante, sólo cinco parámetros son necesarios para describir todos los factores que influyen en el BTC, estos parámetros son el coeficiente de distribución, el número de Biot, el número de Stanton, el módulo de difusión, y el exponente de Freundlich, además si se establece patrón constante después de un tiempo de contacto mínimo con el lecho, sólo la solución para este tiempo mínimo de contacto tiene que ser determinada. Para todos los tiempos de contacto más largos, las soluciones se pueden encontrar mediante la simple traducción paralela.

### 2.9.9 Modelo de pseudo primer orden por Aribike y Olafadehan.

En el 2008 Aribike *et al* [30] Propusieron un modelo matemático para la fase líquida en una columna de adsorción empacada con carbón activado granular para la remoción de compuestos fenólicos, considerando los efectos de difusión axial, difusión en la película y en el interior de la partícula. El modelo se simplificó a pseudo primer orden el cual se muestra en la Ecuación 2.19 para el balance de materia general y para el balance en la partícula utilizaron la Ecuación 2.20.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{L1} \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} - U_f \frac{\partial C_i}{\partial Z} - \left( \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) \left( \frac{3}{R} \right) K_{fi} (C_i - X_i) \Big|_{r=R} \quad \text{Ecuación 2.19}$$

$$\frac{\varepsilon_p \partial}{r^2 \partial r} \left( r^2 D_{pi} \frac{\partial X_i}{\partial r} \right) + f_{ri} = \varepsilon_p \frac{\partial X_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^n \left( \frac{\partial q_i^*}{\partial X_j} \right) \left( \frac{\partial X_j}{\partial t} \right) \quad \text{Ecuación 2.20}$$

### 2.9.10 Modelo del manejo de fuerzas lineales (LDF)

LDF es una alternativa de HSDM la característica principal de este modelo es la simplificación de la descripción de la difusión intraparticular, esto facilita las soluciones, en particular en el caso de sistemas multisoluto, Este modelo propone que la velocidad con la cual se difunde a través del poro es la misma con la cual se difunde a través de la partícula ya que el paso determinante es la difusión en la película.

Además este modelo se usó para obtener un modelo para la adsorción de fenol en carbón activado en solución con 4-clorofenol con excelentes resultados [26].

## 2.10 Automatización y Control .

La automatización busca el funcionamiento autónomo, es decir sin intervención de un operador, de un dispositivo o equipos dentro de un proceso. Esto se logra mediante la sustitución del operador por una unidad de procesamiento o computadora. Si además de la operación autónoma se busca controlar el proceso, se entra en el campo del control automático. Para efecto de lograr el control automático de un proceso se utilizan una serie de sensores, que permiten conocer el estado actual del proceso, y actuadores que le permiten a la unidad de procesamiento ejercer una acción o manipulación sobre el proceso para llevarlo al estado deseado, Pietrafita 2004 [34]

Hay varios tipos de control de procesos, como el control mecánico, control neumático y el control basado en computadoras, en nuestro caso nos enfocaremos en este último. En el control de procesos basado en computadoras, la estrategia o ley de control reside en una o varias computadoras, las cuales se encargan de recabar las señales de los sensores y en base a estas emitir comandos de control a los actuadores. Estos comandos de control dependen del esquema de control utilizado, entre los más comunes está el control clásico, que utiliza el PID con ley de control, el control adaptable, control predictivo, control robusto, etc.

En general, todas las estrategias de control utilizan un modelo del proceso, ya sea empírico, *e.g.* modelo basado en la respuesta, o fenomenológico, *e.g.* basado en balances de materia y energía. En todo modelo se distinguen dos tipos de variables, las de entrada y las de salida o respuesta. Las variables de entrada se subdividen en las manipulaciones, que son sobre las que la ley de control actúa para modificar el proceso,

y perturbaciones, que son variables sobre las que no se ejerce acción alguna y pueden cambiar su valor durante la operación del proceso. La decisión para definir una variable de entrada como manipulación o perturbación se basa en criterios técnicos, como facilidad de acceso a la variable, y económicos, costo de los actuadores, entre otros. Las variables de salida, a su vez, se pueden clasificar como observables y controlables. Una variable es observable, cuando se mide directamente mediante un sensor y es controlable cuando una acción en la manipulación la afecta directamente [29].

Una vez definido el modelo, se debe de seleccionar la estrategia de control a utilizar. En este rubro hay diferentes clasificaciones de los esquemas de control: lazo abierto *vs.* lazo cerrado, *feedback vs. feedforward, etc.* En el presente proyecto se probarán dos estrategias de control, *i.e.* control clásico (PID) y control predictivo, ambos en lazo cerrado con retroalimentación, *feedback*, del valor de las variables de salida. Un controlador debe ser sintonizado, esto requiere el ajuste de los parámetros del controlador, para seguir una trayectoria, también llamado servocontrol, o para rechazar perturbaciones, esto es control regulatorio. En este proyecto se usará control regulatorio, por lo que se busca que los controladores presenten robustez, esto es buen rechazo al efecto de las perturbaciones sobre el comportamiento del sistema.

## **2.11 Control de Procesos**

La palabra control proviene del término francés *contrôle* y significa comprobación, inspección, o intervención. También puede hacer referencia al dominio, mando y preponderancia, o a la regulación sobre un sistema; si tomamos como sistema un proceso de producción, podemos decir que el objetivo es obtener un producto final con

características específicas, dado que las condiciones de alimentación y del proceso cambien con el tiempo es necesario un control exhaustivo de las mismas, La misión del control de procesos es corregir desviaciones para operar el proceso en un estado deseado.

### 2.11.1 Proporcional Integral Derivativo

El control PID se utiliza normalmente en una estrategia de control de lazo cerrado o *feedback* el cual tiene una estructura básica como se muestra en la Figura 8 donde P representa el proceso, C la ley de control, F es un filtro de la señal de referencia,  $r$ . La variable de salida,  $y$ , que se controlara es comparada con la referencia para generar el error,  $e = r - y$ , este error se alimenta al controlador para generar la manipulación al sistema,  $u$ , por ultimo, tenemos dinámica no considerada en el proceso, la cual se denota por  $d$  cuando es una perturbación y  $n$  cuando es ruido en la señal medida.

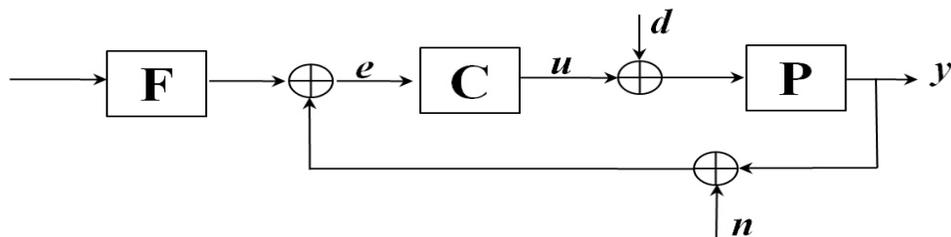


Figura 8. Esquema de control de lazo cerrado.

El control PID contempla tres acciones de control, la proporcional, la integral y la derivativa.

La acción proporcional es proporcional al error de control actual de acuerdo a la Ecuación 2.21, donde  $K_p$  es la ganancia proporcional, comparando con el control *on-off*,

que es la forma más simple de control, tiene la ventaja que el esfuerzo para controlar es menor si el error no es muy grande, pero es necesario combinarlo con una acción de control integral para evitar que se genere un error en estado estable [29].

$$u(t) = K_p e(t) = K_p (r(t) - y(t)) \quad \text{Ecuación 2.21}$$

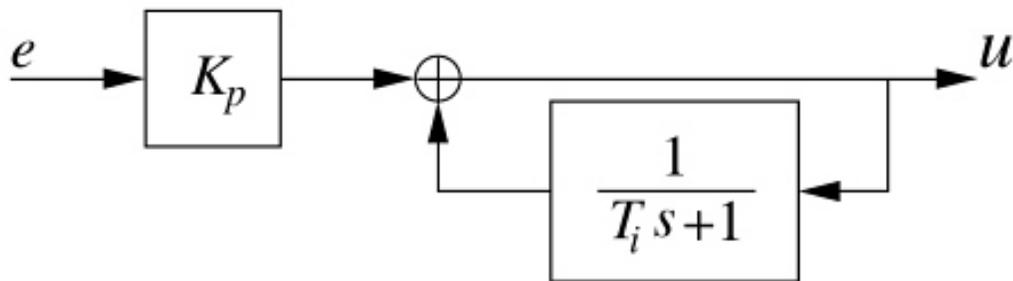
$$u(t) = K_p e(t) + u_b \quad \text{Ecuación 2.22}$$

$$C(s) = K_p \quad \text{Ecuación 2.23}$$

La acción integral es proporcional a la integral del error de control, como se muestra en la Ecuación 2.24, el tener un polo en un plano complejo permite reducir a cero el error de control eliminando la desventaja del control proporcional, su función de transferencia es la que se presenta en la Ecuación 2.25,

$$u(t) = K_i \int_0^t e(\tau) d\tau \quad \text{Ecuación 2.24}$$

$$C(s) = \frac{K_i}{s} \quad \text{Ecuación 2.25}$$



*Figura 9. Configuración de un PI.*

La acción derivativa (Ecuación 2.26) a diferencia de la acción proporcional que se establece partiendo del error actual y la acción integral que se basa en valores del error

pasados; está basada en los valores del error estimados a futuro obteniendo por tanto la Ecuación 27 como función de transferencia de un controlador PID [31].

$$u(t) = K_d \frac{de(t)}{dt} \quad \text{Ecuación 2.26}$$

$$C(s) = K_p \left( 1 + \frac{1}{T_i s} + T_d s \right) \quad \text{Ecuación 2.27}$$

### 2.11.2 Modelo basado en modelo de control predictivo

La mayoría de las leyes de control, PID, no tienen en cuenta explícitamente los efectos futuros de las acciones de control actuales. Hasta cierto punto, esto sólo se explica por la dinámica esperada de lazo cerrado. La estrategia de control basada en MPC por otro lado calcula explícitamente el comportamiento previsto, en cierto horizonte finito. Por consiguiente, puede restringir la elección de las trayectorias de entrada propuestas actuales a las que reducen el error futuro[11].

El MPC está formulado como la acción repetitiva de un sistema de lazo abierto sujeto a la dinámica del proceso y sus restricciones, el principio básico del control predictivo está basado en que a partir de datos medidos en un tiempo  $t$  se puede predecir la dinámica del sistema y determinar la entrada que se obtendría en un lazo abierto si no existen perturbaciones o cambios en el sistema, sin embargo al predecir hacia un horizonte infinito, debido a las perturbaciones y las modificaciones que sufre el sistema, la predicción no sería adecuada por lo cual se fija un horizonte finito en  $t=t+\delta$ , en este horizonte el valor de la variable de interés es predicho y comparado contra el valor deseado para predecir el error futuro.

La estimación del error es minimizada modificando el valor de la variable de entrada, o manipulación, al sistema, de forma tal que se logre reducir el error predicho. Un subset de estas manipulaciones es aplicada en el sistema, hasta que una nueva lectura de la variable medida esta disponible, repitiendo el proceso de predicción y minimización del error.

Los modelos de control predictivo han mostrado un control eficiente en la aplicación a sistemas de adsorción en columnas; Karsten Ulrich Klatt y colaboradores (2002) presentaron un modelo que simula un sistema de tres columnas cromatográficas para la separación de fructosa y glucosa, ellos usaron un modelo detallado de la dinámica que se lleva dentro de la columna y obtuvieron una ley de control que logra un buen rechazo de perturbaciones tanto en sistemas con ruido como en sistemas sin ruido, los resultados ofrecidos por este modelo fueron notoriamente mejores que los mostrados por el mismo autor en su trabajo del 2000 en el cual además se incluye la simulación de separación en columnas cromatograficas por lotes [24].

Mazen Alamir y colaboradores en 2003 publicaron “Nonlinear receding-horizon state estimation for dispersive adsorption columns with nonlinear isotherm”, en este trabajo se obtuvo un esquema para predecir el perfil de concentración en una columna de adsorción usando la minimización del error cuadrático obtenido de comparar los resultados obtenidos en la medición anterior con los nuevos datos obtenidos por medio de la medición en cuatro puntos considerados condiciones de frontera, el modelo fue no-lineal por lo cual esta estimación funciona para cualquier sistema no lineal incluso en multicomponentes [25].

## **CAPITULO 3**

### **METODOLOGÍA.**

#### **3.1 Caracterización del efluente**

El proceso de producción de resinas fenólicas requiere una etapa de destilación en la cual se arrastra con agua el fenol, formaldehído y catalizadores remanentes después de la polimerización, la destilación se lleva acabo incrementando gradualmente la temperatura desde 100°C hasta 150°C, las características físicas y químicas del destilado cambian con la temperatura a la cual son destiladas, por lo cual se analizó la absorbancia por espectrofotometría en UV-VIS de la mezcla formada del destilado al final del proceso y se observó que el destilado obtenido a 130°C tenía mayor similitud a la mezcla total al final del proceso, por lo cual se tomaron muestras a esta temperatura y se colocaron en

envases opacos bajo refrigeración para evitar que los compuestos fenólicos sufrieran modificaciones con la exposición a la luz y temperatura.

La muestra una vez homogenizada se diluyó 1/10 y fue inyectada en un cromatógrafo de gases donde se realizó un barrido de semivolátiles y se analizó con espectrometría de masas.

### **3.2 Caracterización de los materiales**

Para poder hacer una propuesta del mecanismo de adsorción se requiere controlar las especies a interaccionar, esto se puede lograr poniendo en contacto superficies diferentes química y físicamente con el adsorbato y monitoreando como cambia la capacidad de adsorción variando algunas condiciones como pH y temperatura.

Se propusieron cinco adsorbentes (Tabla 7), carbón activado granular Clarimex carboactive fabricado a partir de hulla bituminoso con tamaño de malla 30 peletizado; carbón activado granular Clarimex carboactive, a diferencia del antes mencionado este fue sometido a un tratamiento de modificación a 900°C en atmósfera oxidante; Amberlita XAD16 la cual es una resina neutra con fórmula condensada de  $(C_{10}H_{10})_n$ ; La resina DOWEX CHLORIC es una mezcla de benceno, diethenyl-polímero con etenilbenceno y etilbenceno etenilo, clorometilado, trietilamina cuaternizada, por lo tanto puede usarse para intercambio aniónico por el anion cloruro; Amberlita IRC-50 la cual cuenta según especificaciones con 3.5meq/mL de grupos carboxílicos.

Tabla 7.

*Simbología usada para hacer referencia a los cinco adsorbentes propuestos*

C	•Carbón activado granular comercial
T	•Carbón activado granular modificado térmicamente
A	•Amberlita XAD16 (NEUTRA)
DW	•DOWEX CHLORIC (ANIONICA)
IRC-50	•Amberlita IRC-50 (CATIONICA)

Las superficies de los carbones no están caracterizadas y las resinas son materiales que sufren cambios al ser expuestos a luz solar y atmósferas oxidantes, por lo cual es necesario realizar algunas pruebas para caracterizarlos cualitativa y cuantitativamente usando titulaciones Boehm y análisis por espectrometría de absorción infraroja.

### 3.2.1 Titulaciones Boehm

Algunos grupos ácidos como los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos se pueden cuantificar con las titulaciones Boehm usando soluciones de bicarbonato de sodio, carbonato de sodio e hidróxido de sodio respectivamente. Se prepara soluciones 0.05 M de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , y  $\text{HCl}$ . Para evitar inferencias de algunos contaminantes es necesario lavar con agua bidestilada y secar durante 24 horas antes de realizar las pruebas, antes de someter a un proceso de calentamiento cualquier material es necesario conocer la temperatura de descomposición con un análisis termogravimétrico. Una vez lavados y secados los adsorbentes se pesan 1.5 g y se ponen en contacto con 50 mL de cada una de las soluciones, se someten a agitación de 150rpm. Durante 24h. a 25°C, posteriormente se separan por filtración, las pruebas en blanco

también deben ser filtradas a pesar de la ausencia de una fase sólida para evitar que este proceso interfiera en la cuantificación; del líquido remanente se toman alícuotas de 10ml y se adicionan 20 ml de HCl para las soluciones de bicarbonato e hidróxido de sodio ó 30 ml de ácido para las soluciones de carbonato de sodio. Una vez acidificadas las alícuotas son tituladas con hidróxido de sodio añadiendo 0.1 ml, en cada adición se registra el pH. Finalmente el cálculo de miliequivalentes de ácido se calcula como se muestra en la Ecuación 1.

$$\eta_a = \frac{\eta_{HCl}}{\eta_B} [B]V_B - ([HCl]V_{HCl} - [NaOH]V_{NaOH}) \frac{V_B}{V_A} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde  $\eta_B$  son los meq. de ácido,  $\eta_B$  meq. de la base usada,  $[B]$  es la concentración de la base  $V_B$  es el volúmen usado de la base,  $[HCl]$  es la concentración del ácido clorhídrico,  $[NaOH]$  es la concentración de la base titulante,  $V_{NaOH}$  es el volúmen usado en la titulación para llegar al punto de equivalencia y  $V_a$  es el volúmen del ácido.

Para obtener el punto de equivalencia es necesario graficar el pH registrado contra el volúmen añadido, de estos datos se la primera y segunda derivadas, y en la grafica de la segunda derivada en donde se encuentre el cambio de pH mayor en relación al volúmen añadido, se ubica el volúmen de equivalencia.

Los miliequivalentes de ácido calculados para las pruebas con bicarbonato de sodio son directamente los miliequivalentes de grupos carboxílicos, los miliequivalentes ácidos calculados para las soluciones de carbonato de sodio son equivalentes a la suma de miliequivalentes de grupos carboxílicos y lactónicos, y los miliequivalentes calculados para las soluciones de hidróxido de sodio se obtienen los miliequivalentes de todos los grupos ácidos, fenólicos, lactónicos y carboxílicos.

### **3.2.2 Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier**

Para disminuir la interferencia del agua en la cualificación de grupos funcionales identificados en el espectro de IR, es necesario secar durante 24 Hrs y realizar las pruebas preferiblemente en una atmósfera libre de humedad, los adsorbentes con los cuales se trabaja son materiales porosos por lo cual es necesario moler finamente para exponer los grupos funcionales existentes en los poros, una vez secos y de un tamaño homogéneo se pesan y se mezclan con bromuro de potasio grado espectrométrico para lograr una relación de 1/200 adsorbente-KBr, en el caso de los carbones, se sabe que son cuerpos oscuros que adsorben una gran cantidad de energía se propone por tanto usar relaciones de 1/1000 y 1/2000 para mejorar la resolución; con las relaciones mencionadas se fabrican pastillas de 200mg con 8 ton de presión.

### **3.2.3 Isotermas de adsorción**

Para poder comparar entre diferentes adsorbentes se calcula la capacidad de adsorción poniendo en contacto el adsorbente con el adsorbato tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio químico entre la concentración que hay adsorbida sobre la superficie del adsorbente de adsorbato y la concentración que hay en el medio líquido, esta capacidad es función de la temperatura, velocidad de agitación, pH, la concentración inicial del líquido, y la relación masa de adsorbente seco - volúmen de solución; Para eliminar tres de estas variables independientes todas las pruebas a equilibrio se realizan a 25°C, a 150 rpm de agitación, 1.67 mg/ml. de relación masa de adsorbente seco - volúmen de solución.

Existen diferentes teorías del mecanismo de adsorción del fenol una de ellas es por intercambio iónico para ello la especie de fenol tiene que estar ionizada en fenolato, esto se logra aumentando el pH a un valor mayor al pKa del fenol (9.45), sin embargo existe evidencia de buenas capacidades de adsorción a pH menores, por tanto se realizaron pruebas desde pH 2 hasta pH 12 ajustando en cada caso con hidróxido de sodio 1M y ácido clorhídrico 1M midiendo con un potenciómetro Termo-Scientific®.

Para cuantificar la concentración de fenol remanente en el líquido se usó un equipo de espectrofotometría de adsorción de UV Vis GENESIS® 10S UV-VIS a 270nm, después de identificar que en este número de onda según un barrido de 200-800 fue donde se observa la banda del fenol con la medición de un estándar de fenol preparado a partir de fenol marca Sigma-Aldrich sólido.

Una vez seleccionado el pH al cual las capacidades de adsorción fueron más altas para cada adsorbente, se realizan pruebas con diferentes concentraciones para saber cómo cambia la capacidad respecto a esta variable, el rango de concentración del efluente con el cual se trabaja está entre 500-4000 mg/L, se preparan soluciones de 50, 100, 150, 200, 300, 500, 700, 750, 2000 y 4000 mg/L usando el efluente a tratar diluyendo según corresponda en cada caso con agua bidestilada, ajustando al pH inicial indicado por las pruebas anteriores.

El mecanismo de adsorción, comúnmente se puede inferir con el comportamiento que se obtiene de la isoterma de adsorción a varias concentraciones, comúnmente se usan ajustes a los modelos lineal, Freundlich o Langmuir. El modelo lineal dice que la capacidad de adsorción es directamente proporcional al incremento en la concentración

inicial de la prueba, sin embargo comúnmente este comportamiento se obtiene a concentraciones bajas. El modelo cinético de Freundlich (Ecuación 3.5) se ajusta en procesos de adsorción de compuestos orgánicos dado que genera una curva de crecimiento exponencial con lo cual se puede inferir la formación de múltiples capas sobre la superficie del adsorbente. El modelo cinético de Langmuir (Ecuación 3.4) tiene un crecimiento exponencial pero llega a un valor máximo de concentración inicial a partir del cual la capacidad permanece constante a pesar de que la concentración inicial siga incrementando, esto implica que la adsorción se da en monocapas, este comportamiento se da en adsorción de metales o compuestos adsorbidos por intercambio iónico puesto que solo pueden quedar adsorbidos en un sitio específico del adsorbente.

### **3.2.4 Isotermas de desorción**

Además de la capacidad de adsorción un parámetro relevante para seleccionar un adsorbente es la cantidad de ciclos que este puede ser utilizado, una vez de que el adsorbato queda anclado en el adsorbente puede ser nuevamente removido dejando libres los sitios de adsorción para ser reusado en el tratamiento.

Para evaluar la capacidad de desorción de los adsorbentes se pone en contacto Etanol al 96% con la parte sólida, que fue separada por decantación, tiempo suficiente para que el cambio en la concentración de fenol en el etanol no varíe y se calcula la cantidad de masa de fenol removida. Se eligió etanol como solvente por la alta afinidad que tiene con el fenol como muestra en su trabajo en el 2013 Margarita Loredó et, al, En algunos otros trabajos se han mostrado buenos resultados en la desorción con otros solventes pero el proceso de separación posterior para recuperar el solvente es costoso y con bajas eficiencias generando grandes volúmenes de contaminantes; El etanol en cambio es

fácilmente separable por destilación debido a la diferencia en los puntos de ebullición del fenol (182°C a 1 atm) y el etanol (78°C a 1 atm).

### **3.2.5 Cinética por lotes**

El objetivo del proyecto es trabajar el proceso en una columna en continuo, por tanto de los diferentes sistemas que existen para realizar los experimentos cinéticos se seleccionó el sistema de una columna diferencial dado que los fenómenos de transferencia de masa no son iguales en un proceso de canastilla o tanque agitado. Para estos experimentos se usó una columna de PVC de ½” de diámetro la cual se empaca con un volumen diferencial del adsorbente, 2.24 g, antes y después del adsorbente se coloca una capa de arena inerte para evitar que el lecho se fluidice, la alimentación de solución de fenol a 620 mg/L de fenol se realiza por la parte inferior de la columna a una velocidad de recirculación 112 mL/min usando una bomba peristáltica Major Science® MU-D20, dado que el objetivo de realizar esta prueba es obtener datos de la cinética de adsorción tal que nos permita hacer estimaciones de coeficientes de transferencia de masa por series de Crank o alguno similar, es importante tomar alícuotas en periodos de tiempo cortos (1 min) en los primeros 5min del proceso para definir perfectamente esta parte de la curva, ocurrido este lapso de tiempo los plazos de toma de muestra serán de acuerdo al cambio observado en la concentración evitando no retirar más del 2% del volumen total de la solución al final del experimento debido al muestreo. La relación masas de adsorbente volumen tratado es de 4.49 mg/mL.

### 3.3 Diseño de la columna en continuo para obtención de curva de ruptura

Para hacer el diseño de la columna en un sistema en continuo es necesario hacer una predicción del comportamiento de la curva de ruptura y esto se puede hacer con estimaciones a partir de modelos matemáticos basados en los resultados de los experimentos por lotes, uno de ellos es el modelo de dos resistencias de patrón constante para una curva convexa, este modelo funciona bajo las siguientes premisas:

- Comportamiento de patrón constante (CP)
- Comportamiento favorable en la adsorción
- Fuerza de arrastre lineal (LDF)

Dado que se trabaja con velocidades de flujo bajas, se puede considerar que la zona de transferencia de masa se mueve a velocidad constante en la columna es decir un comportamiento CP. En numerosos trabajos se ha mostrado que las curvas de adsorción para el fenol son favorables [13, 14] mostrando un comportamiento convexo, y La teoría de arrastre lineal se puede usar una vez que se descarte que la velocidad de transferencia de masa a través de la película formada alrededor de la partícula sólida es un paso determinante, lo cual se puede lograr realizando pruebas cinéticas con diferentes velocidades si el tiempo estequiométrico no cambia se puede usar LDF.

Si suponemos que las leyes de LDF se pueden aplicar al proceso podemos hacer la igualación mostrada en la Ecuación 12, para simplificar el cálculo podemos reescribir la Ecuación 2 pero normalizada con respecto a la capacidad de adsorción y a la concentración dividiendo cada una de estas entre la inicial (Ecuación 3.3) obteniendo la Ecuación 3.4, la cual a su vez puede dejarse en función únicamente de  $x$  usando la

relación entre  $x$  y  $y$  que se obtiene del modelo cinético de la isoterma (Ecuación 3.5), dado que el fenol es un orgánico se espera que su comportamiento sea tipo Freundlich.

$$k_s(q_i - \bar{q}) = k_f(C - C_i) \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$y = \frac{q}{q_0}; x = \frac{C}{C_0} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

$$k_s(y_i - y) = \frac{k_f}{K}(x - x_i) \quad \text{Ecuación 3.4}$$

$$y = x^{1/n} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Sustituyendo la Ecuación 5 en la Ecuación 4 se obtiene

$$\beta(x_i^{1/n} - x) = (x - x_i) \quad \text{Ecuación 3.6}$$

$$\beta = \frac{k_s K}{k_f} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Donde  $k_s$  es el coeficiente de transferencia de masa que describe como se distribuye el adsorbato sobre la superficie del adsorbente,  $S_0$  es el área de la partícula del adsorbente por volumen de partícula,  $k_f$  es el coeficiente de transferencia de masa a través de la película,  $K$  es la relación entre la capacidad de adsorbente y la concentración iniciales,  $x_i$  e  $y_i$  son los valores correspondientes sobre el sólido y  $x$  e  $y$  son la concentración y capacidad normalizadas en el seno del líquido,  $\beta$  es una relación de los coeficientes de transferencia de masa (Ecuación 3.7).

Partiendo de la Ecuación 3.6 podemos encontrar una correlación entre la concentración en el sólido y en el líquido del adsorbato (Ecuación 3.8), como estamos manejando concentraciones normalizadas se proponen valores de 0 a 1 en el sólido y se

obtiene el valor correspondiente en el líquido, esta correlación se puede graficar y ajustar a un polinomio (Ecuación 3.9), gracias al comportamiento de CP se pueden hacer las igualaciones mostradas en las ecuaciones 3.10 y 3.11 las cuales al ser sustituidas en la derivada de  $y$  con respecto al tiempo (Ecuación 3.12) en función de la altura estequiométrica  $Z^*$  (Ecuación 3.13)

$$x = \frac{\beta x_i^{1/n} + x_i}{1+\beta} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

$$x_i = ax + bx^2 + cx^3 + dx^4 + L \quad \text{Ecuación 3.9}$$

$$y = x \quad \text{Ecuación 3.10}$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \left(\frac{k_f s_0}{K}\right) (x - x_i) \quad \text{Ecuación 3.11}$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = - \left[ \frac{\epsilon v}{\epsilon + (1-\epsilon)K} \right] \frac{\partial y}{\partial Z^*} \quad \text{Ecuación 3.12}$$

$$Z^* = Z - \alpha t, \alpha = \frac{\epsilon v}{\epsilon + (1-\epsilon)K} \quad \text{Ecuación 3.13}$$

$$\frac{\partial x}{\partial Z^*} = - \left[ \frac{\epsilon + (1-\epsilon)K}{\epsilon v} \right] \left(\frac{k_f s_0}{K}\right) (x - x_i) \quad \text{Ecuación 3.14}$$

$$\lambda = \left[ \frac{\epsilon v}{\epsilon + (1-\epsilon)K} \right] \left(\frac{k_f s_0}{K}\right) \quad \text{Ecuación 3.15}$$

$$Z^* = \lambda \int_{x_0}^x \frac{dx}{(a-1)x + bx^2 + cx^3 + dx^4 + L} \quad \text{Ecuación 3.16}$$

$$Z^* = \lambda \int_{x_0}^x \frac{dx}{(1-b-1)x + bx^2} \quad \text{Ecuación 3.17}$$

$$Z^* = \frac{\lambda}{-b} \ln \frac{x}{(1-x)} \quad \text{Ecuación 3.18}$$

$$t = \frac{Z + \frac{\lambda}{b} \ln \frac{x}{(1-x)}}{\alpha} \quad \text{Ecuación 3.19}$$

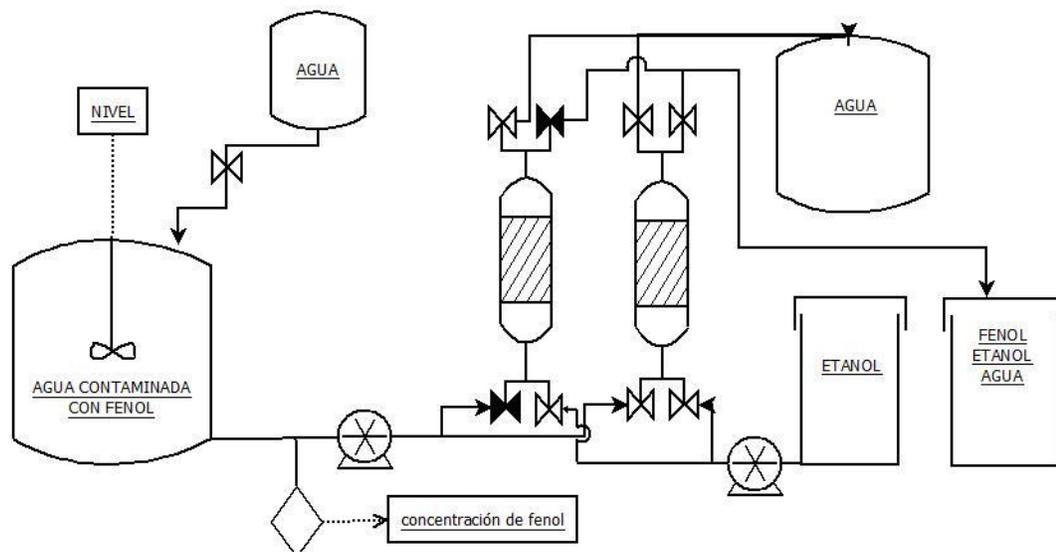
La Ecuación 3.15 puede ser simplificada si el ajuste entre la concentración en el líquido y el sólido es de segundo orden y se fuerza a que ambas coincidan en 1, es decir  $a=1-b$ , al ser integrada nos ofrece un modelo de la altura estequiométrica en función de la concentración del líquido (Ecuación 3.17) la cual se sustituye en la ecuación 3.13 y haciendo algunos ajustes algebraicos ofrece un modelo del tiempo en función de la concentración en el líquido (Ecuación 3.18).

Con este modelo podemos proponer diferentes valores de concentración en el líquido de 0 a 1 y construir la curva de quiebre con la cual se puede hacer el diseño de la columna para tratar una cantidad de efluente contaminado con fenol.

### 3.4 Automatización

El proceso a automatizar es el que se muestra en la Figura 10, el cual esta conformado por un tanque de homogeneizado, donde se utiliza agua para diluir el efluente a tratar, con la finalidad de que no tenga una concentración de fenol mayor que la concentración que tolera el adsorbente de las columnas de adsorción. Para este fin, se cuenta con un sensor de UVvis en línea que permite conocer la concentración de fenol. En base a esta concentración y al nivel en el tanque de homogeneizado se controla el flujo de agua y el flujo de efluente que se alimenta a las columnas de adsorción. La alimentación se realiza en una sola columna a la vez, ya que mientras una columna esta en proceso de saturarse del adsorbato, la otra es tratada con etanol para su regeneración. Con este fin se usa una serie de válvulas solenoide, donde las válvulas en color blanco

son normalmente abiertas y las solidas son normalmente cerradas y los tanques son contenedores plásticos de un polímero inerte a las sustancia contenida.



*Figura 10. Proceso de adsorción en continuo*

### 3.4.1 Modelo matemático del tanque de homogenizado

En el Tanque de homogenizado (Figura 11) las variables de estado son la concentración y la altura del líquido las cuales varían como se muestra en las Ecuaciones 3.20-3.23, los estados se manipulan controlando el flujo a la salida del tanque y el flujo de agua libre de fenol al tanque.

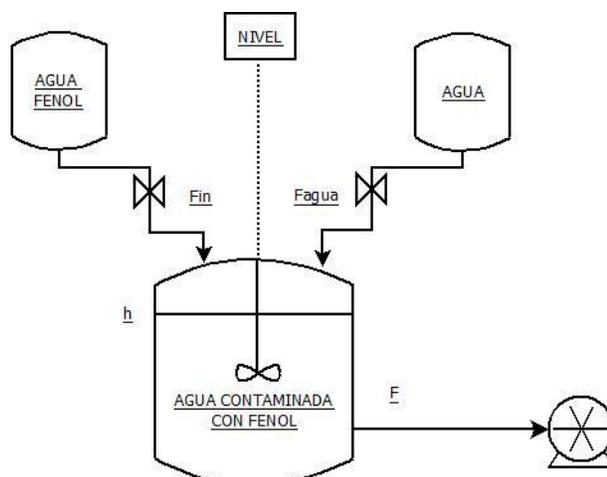


Figura 11. Diagrama de tanque de homogeneizado.

El nivel del tanque está dado por el balance de los flujos de alimentación y salida del tanque de homogeneizado, como se ve en la Ecn. 3.20.

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{A} (F_{in} - F + F_{agua}) \quad \text{Ecuación 3.20}$$

Para el balance de materia que describa la masa de fenol en el tanque, hay que considerar que esta cambia con la concentración y el volumen de líquido en el tanque, esto es:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dAhC_F}{dt} \quad \text{Ecuación 3.21}$$

Por lo tanto el balance de materia base fenol, puede expresarse como:

$$Ah \frac{dC_F}{dt} + AC_F \frac{dh}{dt} = F_{in} C_{Fin} - C_F F \quad \text{Ecuación 3.22}$$

Despejando para la concentración de fenol y sustituyendo la Ecn. 3.20 en la Ecn. 3.22.

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{1}{Ah} [(C_{Fin} - C_F)F_{in} - C_F F_{agua}] \quad \text{Ecuación 3.23}$$

### 3.4.2 Modelo matemático de la columna de adsorción

El modelo matemático que simula una curva de ruptura presentando la menor desviación de la curva obtenida experimentalmente además de un buen ajuste principalmente en el punto de ruptura será utilizado en la simulación del proceso, considerando que los principios bajo los cuales fue planteado tengan congruencia con la fenomenología del proceso a tratar. Para discriminar entre los diferentes modelos de columna se realizaron simulaciones utilizando el software Matlab 2009 en el cual las ecuaciones son discretizadas por diferencias finitas en la dimensión espacial, de ser necesario, y las ecuaciones diferenciales ordinarias resultantes se resuelven mediante Runge-Kutta de paso adaptable. Los resultados se gráficán junto a los datos experimentales y se calcula su error de predicción.

Los modelos que se espera describan de mejor forma el sistema de adsorción de fenol son el balance general para una columna empacada presentado por David O. Cooney [28] con (Ecuación 3.24) y sin (Ecuación 3.25) considerar la dispersión axial, el balance presentado por Aribike [30] (Ecuación 3.26) y el modelo de dos resistencias con patrón constante para una isoterma convexa (Ecuación 3.28).

$$v \left( \frac{\partial C}{\partial Z} \right)_t + \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_t + \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right)_z = D_L \left( \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right)_t \quad \text{Ecuación 3.24}$$

$$v \left( \frac{\partial C}{\partial Z} \right)_t + \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_t + \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \left( \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right)_z = 0 \quad \text{Ecuación 3.25}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{L1} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - U_f \frac{\partial C}{\partial Z} - \left( \frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \right) \left( \frac{3}{R} \right) K_{fi} (C_i - X_i) \Big|_{r=R} \quad \text{Ecuación 3.26}$$

$$Z^* = \left[ \frac{\epsilon v}{\epsilon + (1-\epsilon)K} \right] \left( \frac{k_f s_0}{-bK} \right) \ln \frac{x}{(1-x)} \quad \text{Ecuación 3.28}$$

## 3.5 Control de Proceso

### 3.5.1 Simulación

Existen dos propuestas de control para el sistema, PI y MPC, la simulación ayudara a poder discernir entre el mejor esquema de control según la respuesta obtenida buscando que el modelo seleccionado sea el que tenga menor desviación del estado estable.

El controlador PI no requiere de un modelo explicito del proceso para su sintonización. El sistema fisico se simula usando Matlab-Simulink y el controlador se sintoniza mediante el método ansatz.

El esquema de control basado en MPC se simula en Matlab 2009, donde se probaran cuatro predictores diferentes: *i)* predictor lineal con una función costo que penaliza la acción de control, *ii)* predictor lineal que considera el cambio en la acción de control y una función costo que penaliza el cambio en la acción de control, *iii)* predictor lineal que incluye de forma explícita un integrador con una función costo que penaliza el cambio en la acción de control, *iv)* predictor no-lineal con función costo que penaliza la acción de control.

En las secciones 3.5.1.1 y 3.5.1.4 se muestra la base del predictor y función costo utilizadas para obtener las leyes de control correspondientes.

#### 3.5.1.1 Modelo de control predictivo lineal

Las ecuaciones 3.20 y 3.23 son linealizadas alrededor de un punto de operación deseado mediante series de Taylor truncadas hasta el término lineal, resultando en:

$$\frac{d\tilde{h}}{dt} = \frac{1}{A}(\tilde{F}_{in} - \tilde{F} + \tilde{F}_{agua}) \quad 3.29$$

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{C}_F}{dt} = & \frac{[(\bar{C}_{Fin} - \bar{C}_F)\bar{F}_{in} - \bar{C}_F\bar{F}_{agua}]}{A\bar{h}^2} \tilde{h} + \frac{[-\bar{F}_{in} - \bar{F}_{agua}]}{A\bar{h}} \tilde{C}_F + \frac{[-\bar{C}_F]}{A\bar{h}} \tilde{F}_{agua} \\ & + \frac{[\bar{C}_{Fin} - \bar{C}_F]}{A\bar{h}} \tilde{F}_{in} + \frac{[\bar{F}_{in}]}{A\bar{h}} \tilde{C}_{Fin} \end{aligned}$$

Donde la variable con tilde,  $\tilde{X}$ , indica una variable de desviación, esto es la diferencia entre el valor real y el valor utilizado para la linealización. La variable con una barra,  $\bar{X}$ , indican los valores utilizados en la linealización.

El modelo lineal, puede ser discretizado, generando un modelo discreto en formato espacio de estado, dado por:

$$x_{(k+1)} = Ax_{(k)} + Bu_{(k)} \quad 3.30$$

Donde  $x$  son las variables de estado, en este caso  $C_F$  y  $h$ , y  $u$  las manipulaciones, en este caso  $F$  y  $F_{agua}$ . Las variables  $F_{in}$  y  $C_{Fin}$  se consideran perturbaciones al sistema, ya que no se controlan, por lo que no se incluyen en el modelo utilizado para la síntesis del controlador, mas si se incluyen en la simulación.

De forma recursiva podemos estimar los valores futuros del sistema a partir del estado actual, Gomez-Gonzalez, 2006 [35]

$$\begin{aligned} x_{(k+2)} &= Ax_{(k+1)} + Bu_{(k+1)} \\ &= A(Ax_{(k)} + Bu_{(k)}) + Bu_{(k+1)} \\ x_{(k+2)} &= A^2x_{(k)} + ABu_{(k)} + Bu_{(k+1)} \quad 3.31 \\ x_{(k+3)} &= Ax_{(k+2)} + Bu_{(k+2)} \\ &= A(A^2x_{(k)} + ABu_{(k)} + Bu_{(k+1)}) + Bu_{(k+2)} \\ x_{(k+3)} &= A^3x_{(k)} + A^2Bu_{(k)} + ABu_{(k+1)} + Bu_{(k+2)} \end{aligned}$$

Siguiendo el mismo procedimiento, para  $k+N_p$  se tiene

$$x_{(k+N_p)} = A^{N_p} x_{(k)} + A^{N_p-1} B u_{(k)} + A^{N_p-2} B u_{(k+1)} + \dots + B u_{(k+N_p-1)} \quad 3.32$$

Tendremos  $N_p$  como horizonte de predicción el cual está definido como:

$$\hat{x} = \begin{bmatrix} x(k+1) \\ x(k+2) \\ \vdots \\ x(k+N_p) \end{bmatrix} \quad 3.33$$

El predictor en forma de matriz esta dado por

$$\underbrace{\begin{bmatrix} x(k+1) \\ x(k+2) \\ \vdots \\ x(k+N_p) \end{bmatrix}}_{\hat{x}} = \underbrace{\begin{bmatrix} A \\ A^2 \\ \vdots \\ A^{N_p} \end{bmatrix}}_{\hat{A}} x(k) + \underbrace{\begin{bmatrix} B & 0 & \dots & 0 \\ AB & B & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A^{N_p-1}B & A^{N_p-2}B & \dots & B \end{bmatrix}}_{\hat{B}} \underbrace{\begin{bmatrix} u(k) \\ u(k+1) \\ \vdots \\ u(k+N_p-1) \end{bmatrix}}_{\hat{u}} \quad 3.34$$

donde

$$\hat{x} \in \mathfrak{R}^{N_p n}$$

$$\hat{A} \in \mathfrak{R}^{N_p n \times n}$$

$$\hat{B} \in \mathfrak{R}^{N_p n \times N_p m}$$

$$\hat{u} \in \mathfrak{R}^{N_p m}$$

La función costo, dada por la Ecuación 3.35, busca medir la desviación del sistema con respecto a la referencia deseada, así como el esfuerzo requerido para ello, en forma de la ley de control. En la función costo se tienen dos matrices diagonales simétricas,  $Q$  y  $\Lambda$ , las cuales se usan para darle énfasis al control de un estado sobre otro y así como favorecer a una variable de manipulación sobre otra. Acorde a Grune y Pannek (2011),

el valor que se le asigne a cada estado no es tan relevante, sino su magnitud, ya que basta con poner un orden de magnitud mayor, *e.g.* 10 y 100, para darle prioridad a un estado sobre el otro.

$$J = (-\hat{x})^T Q(-\hat{x}) + \hat{u}^T \Lambda \hat{u} \quad 3.35$$

La función costo se minimiza con respecto a  $\hat{u}$ , generando una ley de control de la forma:

$$\hat{u} = (\hat{B}^T Q \hat{B} + \Lambda)^{-1} \hat{B}^T Q(-\hat{A}x_{(k)}) \quad 3.36$$

De donde solamente se utilizan los valores correspondientes al primer instante de tiempo, ya que en la siguiente iteración se tendrán nuevos valores de los estados y se recalculará la ley de control. La ecn. 3.36 es la ley de control con penalización de la acción de control.

Siguiendo un procedimiento análogo, acorde a lo establecido por Gomez-Gonzalez (2006), se pueden obtener las leyes de control para los otros dos esquemas de MPC lineal.

### **3.5.1.2 Modelo de control predictivo lineal con penalización del cambio en la acción de control**

El Modelo con penalización en el cambio de control define el incremento en la acción de control como

$$\Delta u(k) = u(k) - u(k - 1) \quad 3.37$$

Para obtener 3.46 comenzamos con el sistema a tiempo  $k$  y  $k+1$

$$x_{(k+1)} = Ax(k) + Bu(k) \quad 3.38$$

$$x_{(k)} = Ax(k-1) + Bu(k-1) \quad 3.39$$

Restando 3.39 de 3.38 y despejando para  $x_{(k+1)}$  obtenemos

$$x_{(k+1)} = (A + I)x(k) - Ax(k-1) + B\Delta u(k) \quad 3.49$$

De manera analoga, se obtiene que el estado  $N_p$  instantes de tiempo en el futuro esta dado por:

$$x_{(k+N_p)} = (A + I)x(k + N_p - 1) - Ax(k + N_p - 2) + B\Delta u(k + N_c - 1) \quad 3.50$$

Por ende el predictor esta dado por

$$\hat{x} = \hat{A}x(k) + \hat{B}\Delta\hat{u} \quad 3.51$$

Ahora, la función costo penaliza el cambio en la acción de control de forma explicita, esto es:

$$J = (-\hat{x})^T Q(-\hat{x}) + \Delta\hat{u}^T \Lambda \Delta\hat{u} \quad 3.52$$

Al minimizar la funcion costo, se obtiene una serie de cambios en las manipulaciones

$$\Delta\hat{u} = (\hat{C}^T Q \hat{C} + \Lambda)^{-1} \hat{C}^T Q (-\hat{A}x_{(k)} - \hat{B}x_{(k-1)}) \quad 3.53$$

La forma final del controlador que será implementado esta dado por

$$u(k) = u(k-1) + (\hat{C}^T Q \hat{C} + \Lambda)^{-1} \hat{C}^T Q (-\hat{A}x(k) - \hat{B}x(k-1)) \quad 3.54$$

### 3.5.1.3 Modelo de control predictivo lineal con un integrador explícito y penalización en el cambio de la acción de control.

Suponiendo una dinámica del proceso expresada por

$$x_{(k+1)} = Ax_{(k)} + Bu_{(k)} \quad 3.55$$

$$z_{(k+1)} = x_{(k)}$$

Por lo que se genera el sistema aumentado

$$\underbrace{\begin{bmatrix} x_{(k+1)} \\ z_{(k+1)} \end{bmatrix}}_{x_a(k+1)} = \underbrace{\begin{bmatrix} A + I & -A \\ I & 0 \end{bmatrix}}_{A_a} x_a(k) + \underbrace{\begin{bmatrix} B \\ 0 \end{bmatrix}}_{B_a} \Delta u_{(k)} \quad 3.56$$

Con este modelo aumentado se aplica el mismo procedimiento recursivo anterior,

obteniendo una ley de control analoga a la ecn. 3.54

### 3.5.1.4 Modelo de control no lineal.

A partir del modelo del sistema, dado por las ecn 3.20 y 3.23, se expresan en forma discreta de espacio de estado como

$$x_{(k+1)} = f(x_{(k)}, u_{(k)}) \quad 3.57$$

Acorde al trabajo de Grune y Pannek (2011) [33] no se puede obtener una forma explícita del predictor, por lo que este se resuelve recursivamente de forma numérica. La función costo esta dada por:

$$J = \sum_{j=1}^{N_p} Q x_{(k+j)}^2 + \sum_{j=1}^{N_p} \Lambda u_{(k+j-1)}^2$$

La función costo se minimiza con respecto a las manipulaciones futuras, esto es  $u(0)$ ,  $u(1)$ , ...,  $u(N_p-1)$ . De esta ley de control se utiliza  $u(0)$  en el instante actual y se recalcula en la siguiente iteración, cuando un nuevo valor de los estados esta disponible.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Caracterización del efluente

Las bandas que mostró el cromatograma de barrido de semivolátiles se muestran en la Figura 12, usando la base de datos del equipo las bandas fueron asignadas e integradas obteniendo los resultados de la Tabla 8, en este resultado el 92.5% de los contaminantes semivolátiles en la muestra son fenol, Dado que se conoce la naturaleza del origen de la muestra que es un efluente formado por agua potable tratada con osmosis inversa contaminada con polímeros de cadena corta formados con fenol y formol, fenol, formaldehído, y ácido acético podemos descartar la presencia de algún otro compuesto en mayor porcentaje siendo justificado así el enfoque en remover el fenol.

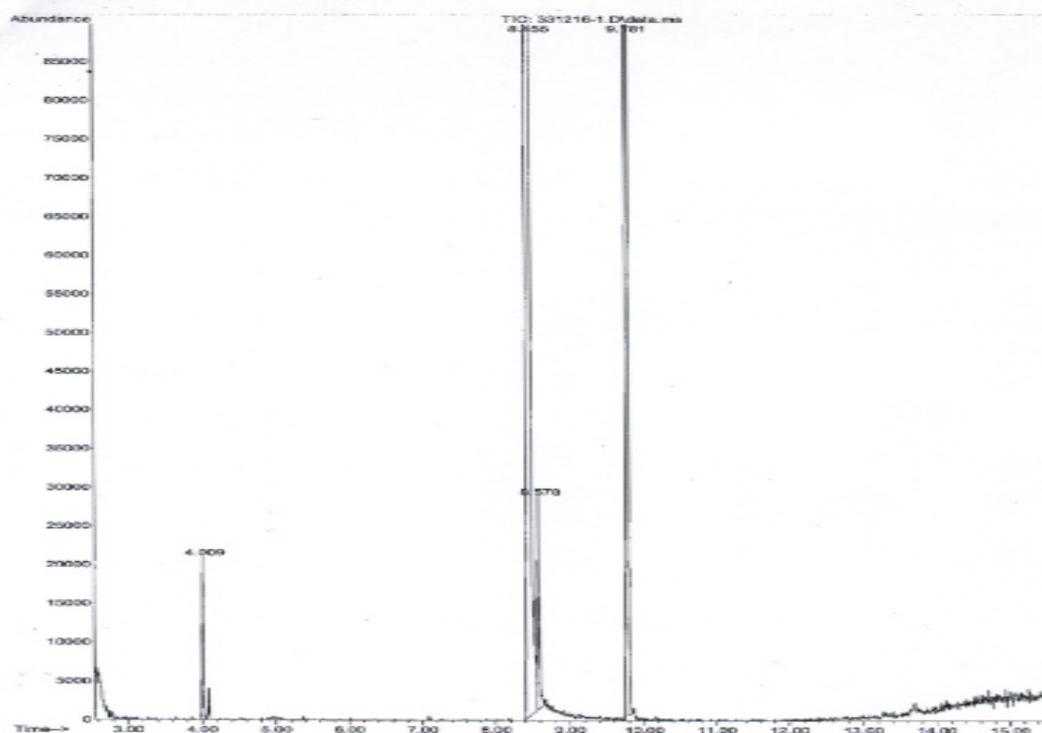
Las benzodioxinas son compuestos altamente tóxicos, se forman en presencia de compuestos aromáticos cloruros y condiciones de temperaturas altas (700-900°C), sin embargo son difíciles

de detectar ya que común mente se encuentran en concentraciones muy bajas, los resultados de la Tabla 8 aparecen benzodioxinas, se pueden formar durante el análisis de cromatografía por el tipo de detector usado ya que en el proceso no se trabaja a temperaturas mayores a 180°C.

*Tabla 8.*

*Porcentaje de áreas y tiempo del análisis por cromatografía de gases acoplado a masas de semivolátiles.*

#Pico	Área%	TR	Compuesto
1	0.21	4.009	1,3,5-Trioxano
2	92.45	8.456	Fenol
3	0.33	8.577	Ácido metoxiacético
4	7.01	9.779	4H-1,3-Benzodioxina



*Figura 12. Cromatograma del efluente acuoso de la producción de resinas fenólicas.*

## 4.2 Caracterización de los materiales

En la Tabla 9 se muestran los miliequivalentes de cada grupo calculados para las titulaciones Boehm los cuales contrastan con lo esperado de acuerdo al análisis de la bibliografía, el carbón granular tiene principalmente grupos fenólicos, este carbón al ser modificado térmicamente pasa

de no tener grupos lactónicos a tener 1.82 meq/g mientras los grupos fenólicos desaparecen, esto da lugar a la posibilidad de que los grupos fenólicos al ser sometidos a una atmósfera oxidante pierde el ion hidronio e interacciona con grupos vecinos para formar las lactónas; la amberlita XAD16 muestra valores bajo de grupos carboxílicos y grupos fenólicos es posible que la resina haya sufrido modificaciones al ser expuesta a la luz solar o condiciones ambientales; finalmente la resina IRC-50 de acuerdo a lo esperado presentó principalmente grupos carboxílicos.

#### 4.2.1 Titulaciones Boehm

Tabla 9.

*Resultado en me/g calculados para las titulaciones Boehm por retroceso.*

<b>ADSORBENTE</b>	<b>GRUPOS CARBOXÍLICOS</b>	<b>GRUPOS FENÓLICOS</b>	<b>GRUPOS LACTÓNICOS</b>
<b>CARBON GRANULAR</b>	0.377	<b>2.200</b>	0
<b>CARBON MODIFICADO TERMICA MENTE</b>	0.073	0	<b>1.818</b>
<b>AMBERLITA XAD16 (NEUTRA)</b>	0.717	0.316	0
<b>AMBERLITA IRC-50 (CATIONICA)</b>	<b>2.240</b>	0	1.221

#### 4.2.2 Espectroscopía infrarroja con Trasformada de Fourier

El equipo se usa para obtener los espectros de absorción en IR, el sistema de este equipo no permite realizar la medición a sequedad total por lo cual en los espectros aparecen las bandas características de agua y CO<sub>2</sub> en 3000cm<sup>-1</sup> el enlace oxígeno-hidrógeno de estiramiento de agua y una banda de deformación en el plano 1640-1615 cm<sup>-1</sup> y en 1610-1550 cm<sup>-1</sup> una banda fuerte y una banda fuerte pero enmascarada en 1450-1400 cm<sup>-1</sup> para el enlace carbono-oxígeno del dióxido de carbono.

En la Figura 13 podemos observar el espectro de carbón granular donde se observa la banda característica en  $1720\text{ cm}^{-1}$  del enlace carbono-oxígeno de estiramiento de grupos carbonilo y algunas bandas a longitudes de onda bajas correspondientes a los movimientos fuera del plano de enlaces hidrógenos unidos a anillos aromáticos.

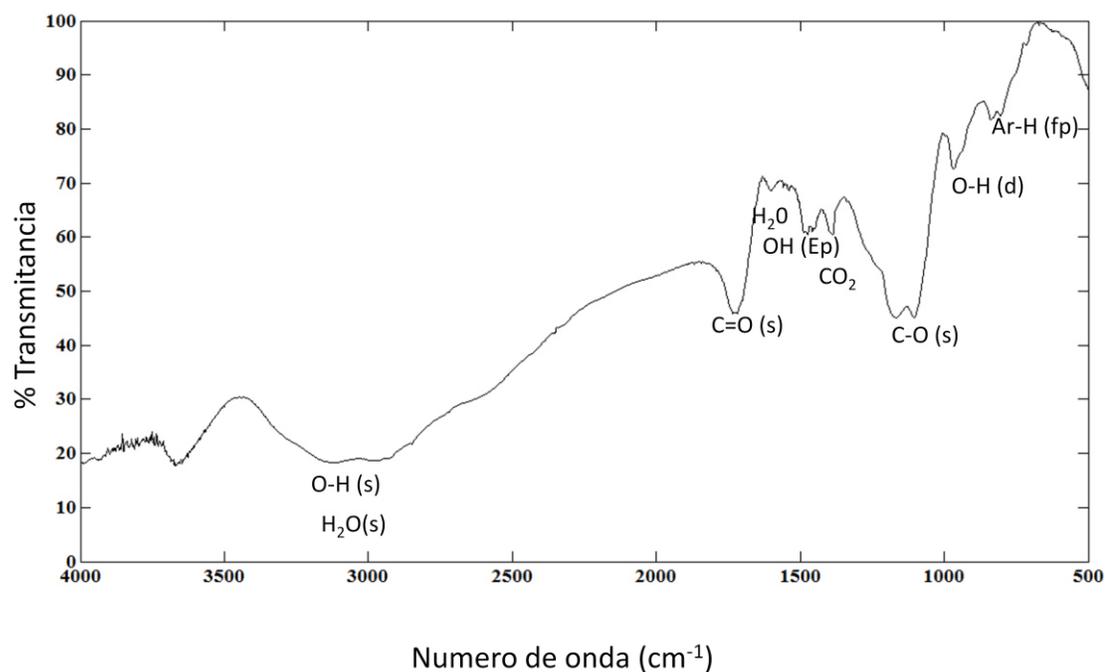


Figura 13. Análisis por espectroscopía IR de carbón activado granular C.

A diferencia del carbón activado granular para el carbón activado granular modificado térmicamente (Figura 14) la relación de KBr /carbón no favoreció la resolución por lo cual las bandas observadas no pueden ser asignadas con veracidad.

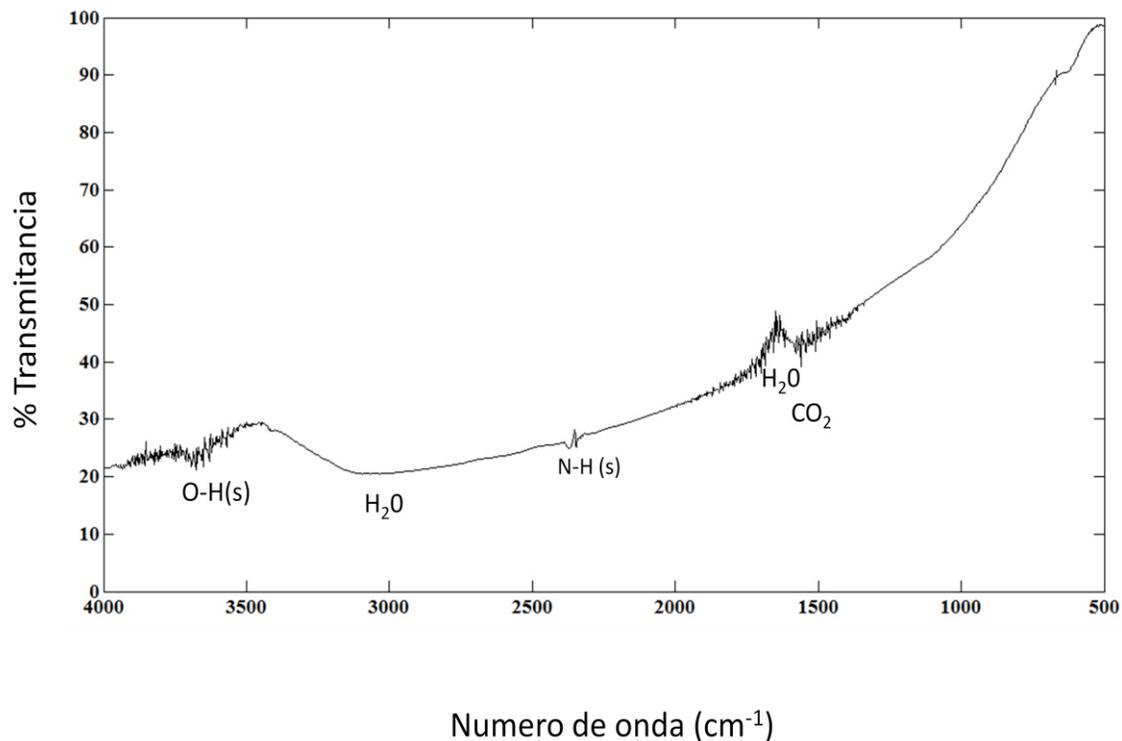


Figura 14. Análisis por espectroscopía IR de carbón activado granular modificado térmicamente T.

En la Figura 15 se muestra el espectro de la resina XAD16 la cual es una resina neutra y a diferencia de la titulación Boehm no se observan grupos funcionales, en campos bajos se observan bandas de los enlaces carbono-hidrógeno de los anillos aromáticos fuera del plano y en el plano, en  $1500\text{ cm}^{-1}$  los sobre tonos de dobles enlaces carbono-carbono en compuestos aromáticos, en  $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  se observó una banda fuerte que puede ser asignada al enlace carbono-hidrógeno de estiramiento.

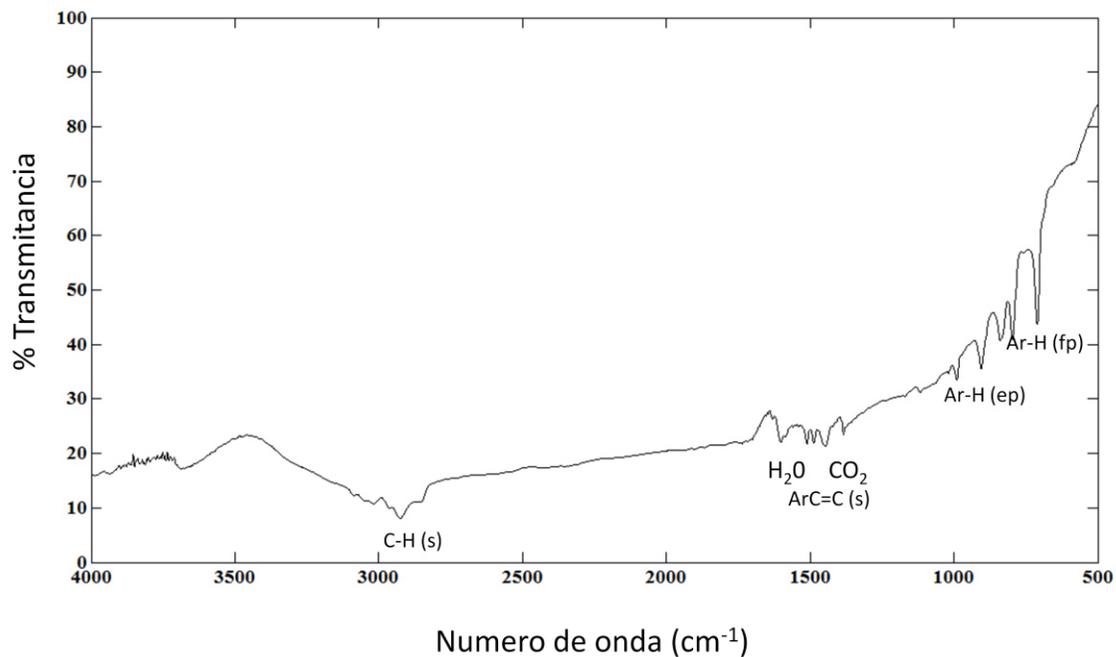


Figura 15. Análisis por espectroscopía IR de resina neutra XAD16.

En el espectro de la resina aniónica (Figura 16) se pudieron caracterizar bandas correspondientes a grupos amino de los enlaces carbono nitrógeno de estiramiento en 1100-1300 cm<sup>-1</sup> y en 2300-2400 cm<sup>-1</sup> nitrógeno-hidrógeno de estiramiento.

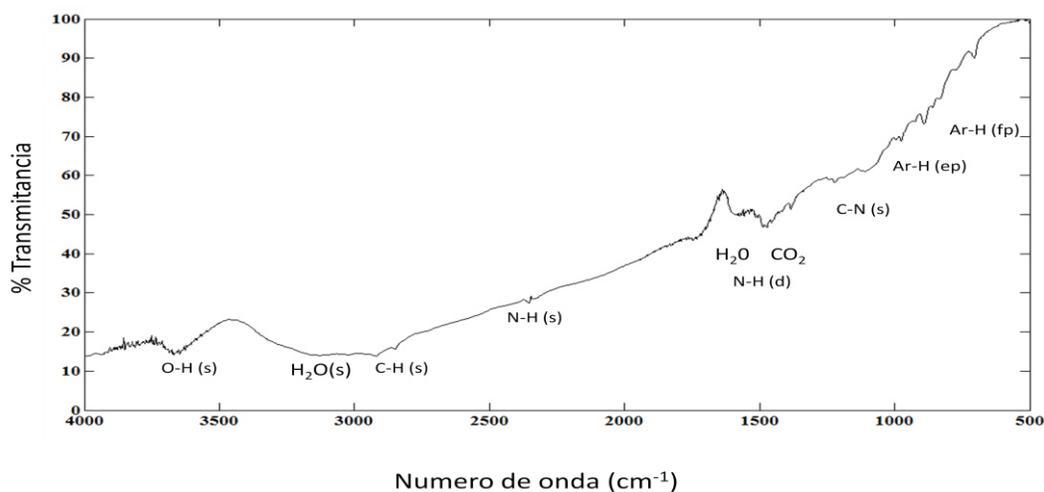


Figura 16. Análisis por espectroscopía IR de resina aniónica DW.

La Figura 17 muestra el espectro correspondiente a la resina catiónica en el cual se esperaba ver una banda en  $1720\text{ cm}^{-1}$  característica de los grupos carboxílicos pero la relación usada de KBr no fue la adecuada para obtener una resolución en la cual se puedan asignar bandas correctamente.

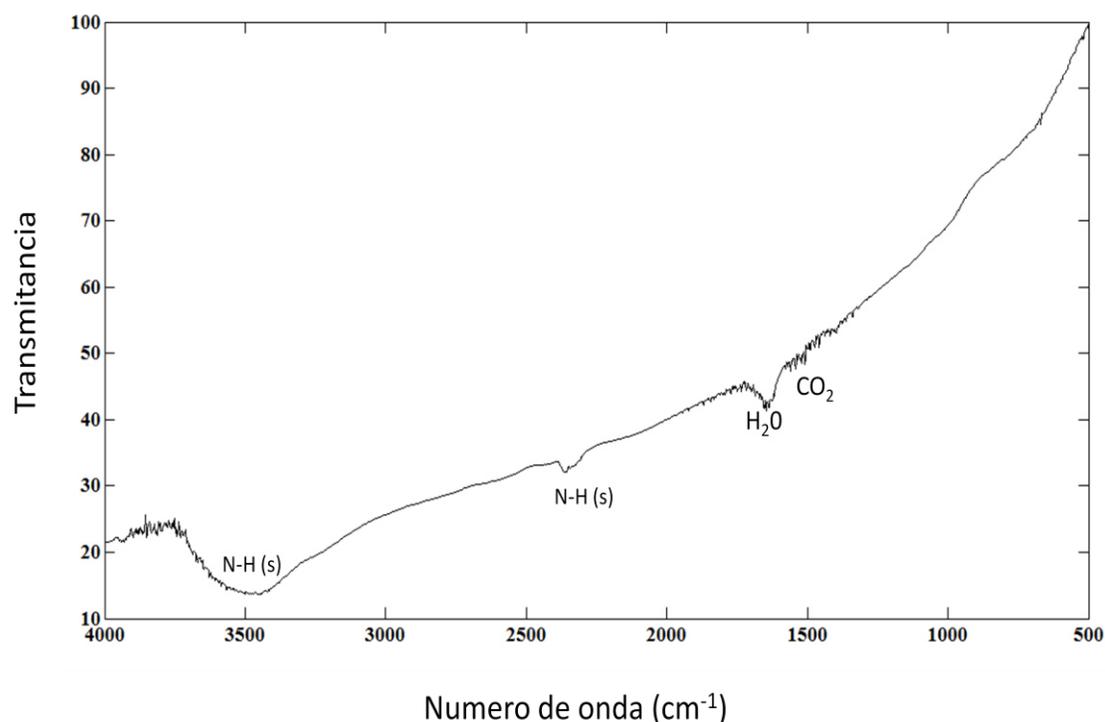


Figura 17. Análisis por espectroscopía IR de resina catiónica IRC-50.

#### 4.2.3 Isotermas de adsorción

Cada adsorbente fue propuesto para probar diferentes mecanismos de adsorción y de acuerdo a las capacidades mostradas en la Figura 18 el mecanismo que mejor favorece la adsorción de fenol es la interacción del anillo bencénico del fenol con los anillos bencénicos del adsorbente, dado que en la resina que no tiene grupos funcionales (XAD16) en pH 7 fue la capacidad más alta, los carbones fueron los adsorbentes que

quedan en segundo lugar, esto es debido a que también tienen la posibilidad de adsorber por la formación de enlaces  $\pi$ - $\pi$  y puentes de hidrógeno, las resinas catiónica y aniónica en general tienen malas capacidades en comparación a los carbones y la resina neutra excepto a pH 12 donde la resina aniónica es la que tiene mayor capacidad de adsorción, dado que el pKa del fenol es de 9.4 a pH 12 se encuentra completamente ionizado y puede ser adsorbido por intercambio aniónico, es decir el cloruro que inicialmente tiene la resina DW es intercambiado por el ion fenolato.

En las pruebas realizadas a diferentes pH debido a la presencia de formaldehído en la solución el ajuste de pH provocó el inicio de la polimerización para la formación de novolacas en pH básicos y resoles en pH ácidos, esto no es deseable ya que impide la correcta medición de fenoles por absorción en UV además se incrementa los gastos de operación por consumo de sustancias, tiempo de operación y equipo para la homogenización y automatización por lo cual se justifica trabajar al pH inicial del efluente,<sup>3</sup> en el cual se obtuvieron capacidades similares a las reportadas para proceso de adsorción de fenol con carbón activado granular para soluciones sintéticas [13].

Una vez seleccionado el pH idóneo para trabajar se realizan pruebas con concentraciones iniciales de fenol en un rango de 0-1000mg/L para observar el comportamiento de la capacidad de adsorción con respecto a esta variable, en la Figura 19 se observa que las capacidades más altas son la de los carbones a todas las concentraciones trabajadas, dado que la diferencia entre ambos carbones es tal que se puede atribuir al error de medición y es deseable usar el material más económico en costo y energía de fabricación, la opción más viable es usar el carbón comercial.

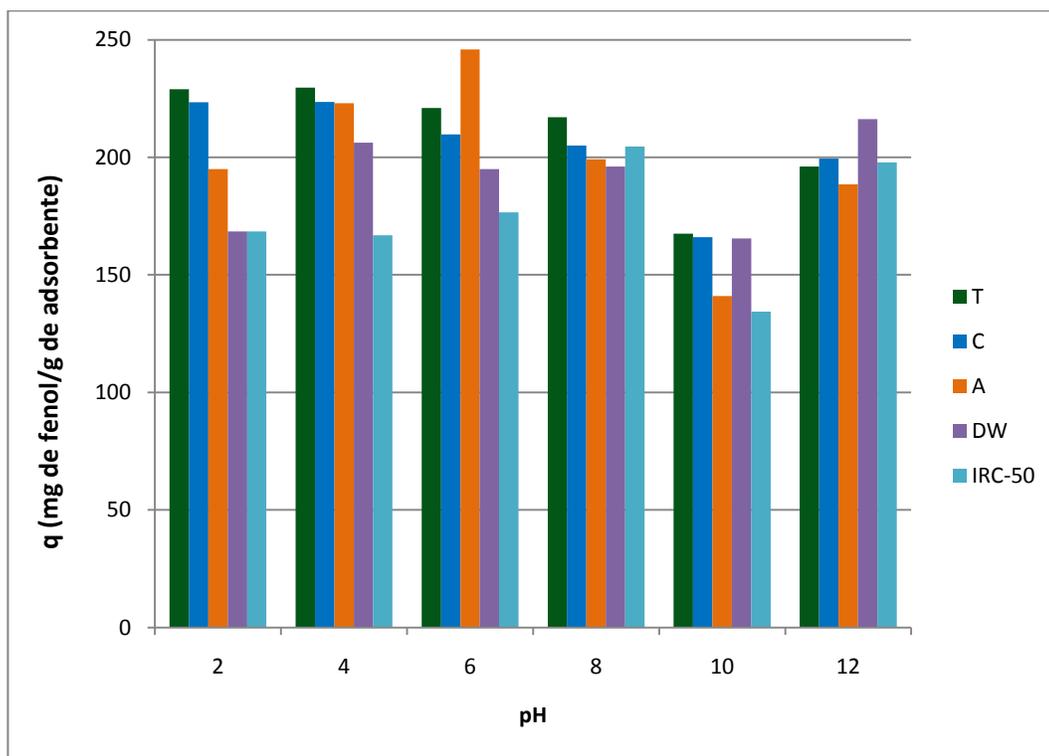


Figura 18. Isotermas de adsorción de fenol con 5 diferentes adsorbentes ajustando el pH inicial, concentración inicial de 500 mg/L, temperatura 25°C, 150rpm

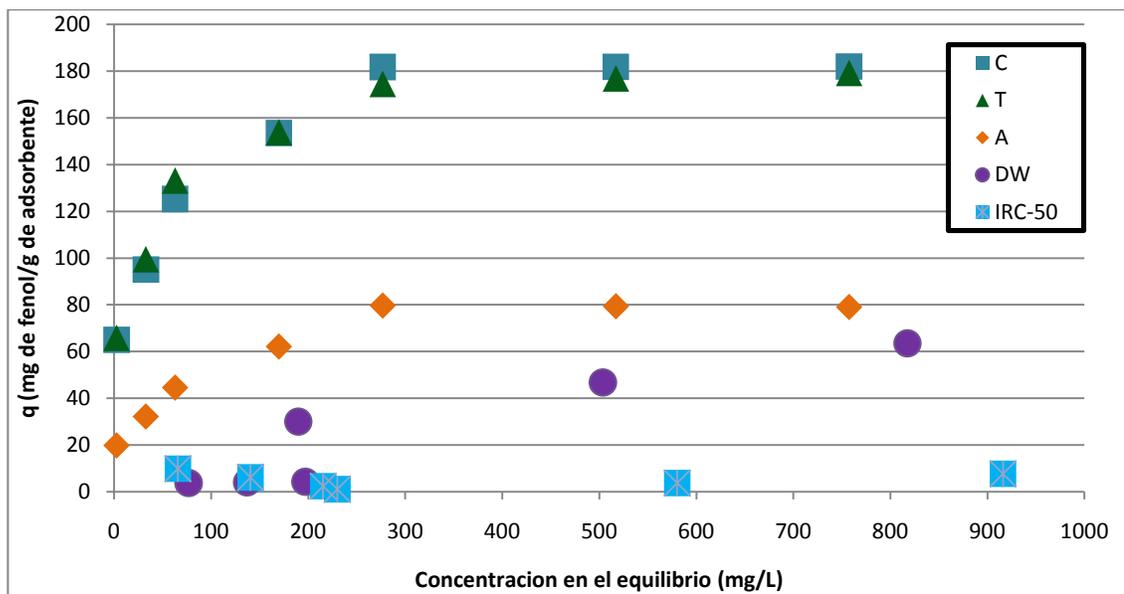


Figura 19. Isotermas de adsorción a pH inicial de 3, para los 5 adsorbentes propuestos, la relación de adsorbente usada fue 1.6mg/ml, 150 rpm

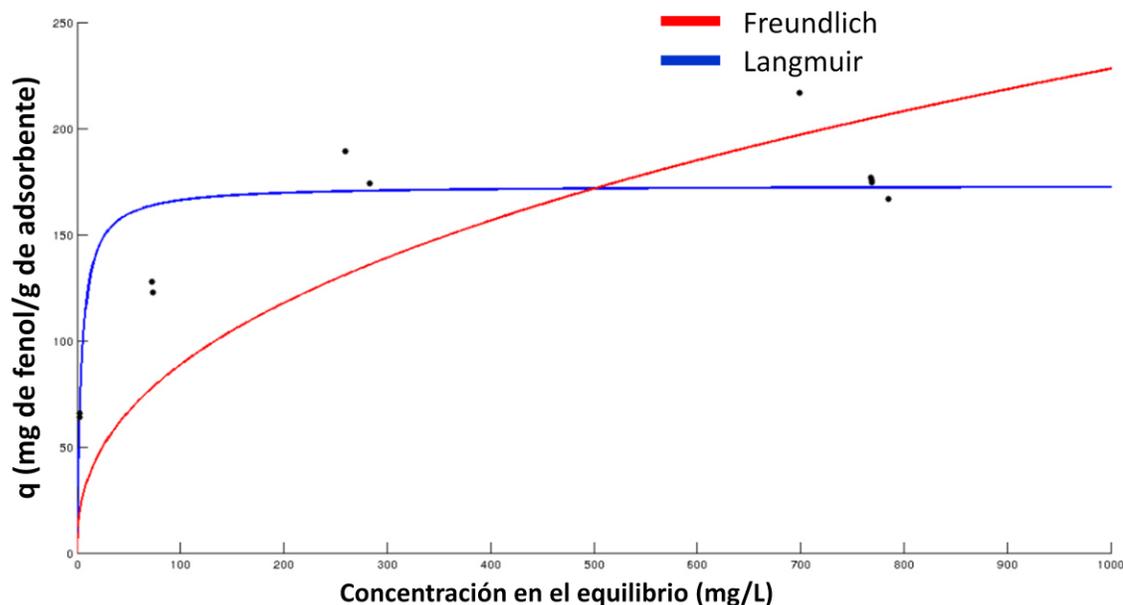


Figura 20. Ajuste de los modelos de Langmuir y Freundlich a la isoterma de adsorción de carbón activado comercial por algoritmos genéticos.

En la Figura 20 se muestra como se ajustan las isotermas de adsorción a los modelos cinéticos de Freundlich y Langmuir, el mejor ajuste fue el de Freundlich con una  $R$  de regresión de 0.92, este modelo se ha propuesto para sistemas que forman múltiples capas en el proceso de adsorción lo cual concuerda con la propuesta de un mecanismo basado principalmente por la interacción entre los anillos bencénicos, ya que a pesar de que existan moléculas de fenol adsorbidas no resta disponibilidad de sitios para la adsorción promoviendo que al incrementar la concentración inicial también incremente la concentración sobre la superficie del adsorbente.

#### 4.2.4 Isotermas de desorción

En las pruebas de desorción, Figura 21, que se realizaron únicamente para el adsorbente seleccionado, carbón activado granular C, los resultados fueron positivos, ya que se pudo recuperar hasta un 75% de la capacidad de adsorción trabajando con 4000mg/L como concentración inicial en las pruebas, la eficiencia de la capacidad de

adsorción disminuyó conforme decreció la concentración inicial a la cual se realizaron las pruebas, esto puede ser atribuido a que el gradiente de concentración que existe entre el líquido usado para la desorción (etanol 96%) y la concentración sobre la superficie del sólido disminuye la capacidad de transferencia de masa.

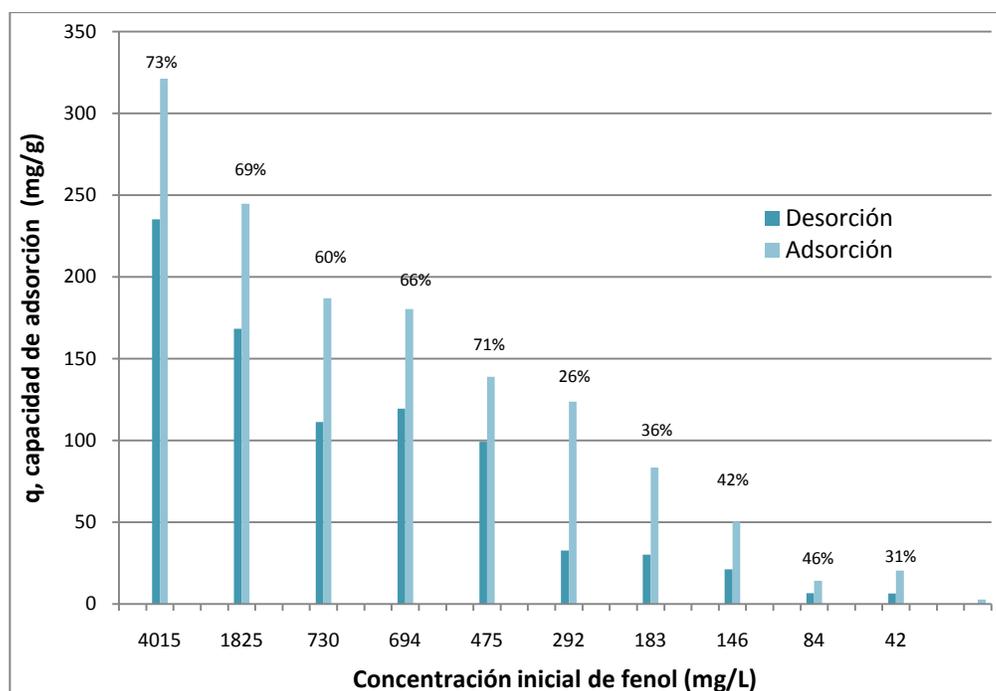


Figura 21. Comparación de isotermas de desorción y adsorción en el carbón activado granular comercial a con etanol 96% para la desorción, a temperatura 25°C, 150rpm.

#### 4.2.5 Cinética por lotes

En la Figura 22 se muestra como se comportó la concentración con respecto al tiempo en la columna diferencial y se llegó a la capacidad máxima de 102.4 mg/g, después de 1500min.

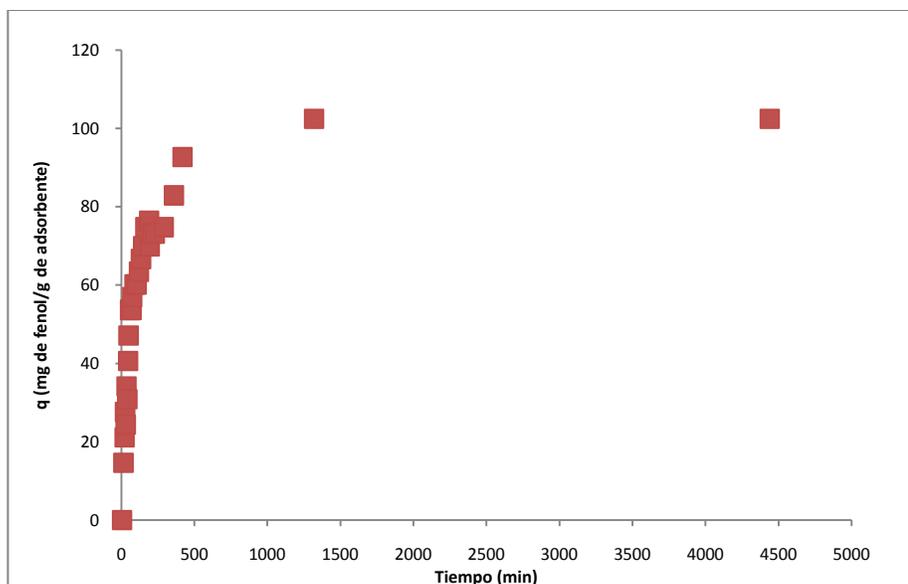


Figura 22. Cinética en columna de adsorción del carbón activado granular a pH 3, concentración inicial de 620 mg/L de fenol , en 1500 min, la relación adsorbente/ solución fue de 4.5 mg/ml

#### 4.2.6 Cinética en continuo

El tiempo de quiebre de la curva cinética en la columna en continuo está determinada por el límite máximo permitido en la SEMARNAT\* para fenol en agua, cuando el efluente del proceso de adsorción llegó a la concentración de 0.05mg/L habían transcurrido 7.45 horas, es decir el tiempo de quiebre se alcanzó en 7.45h.

\*Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales

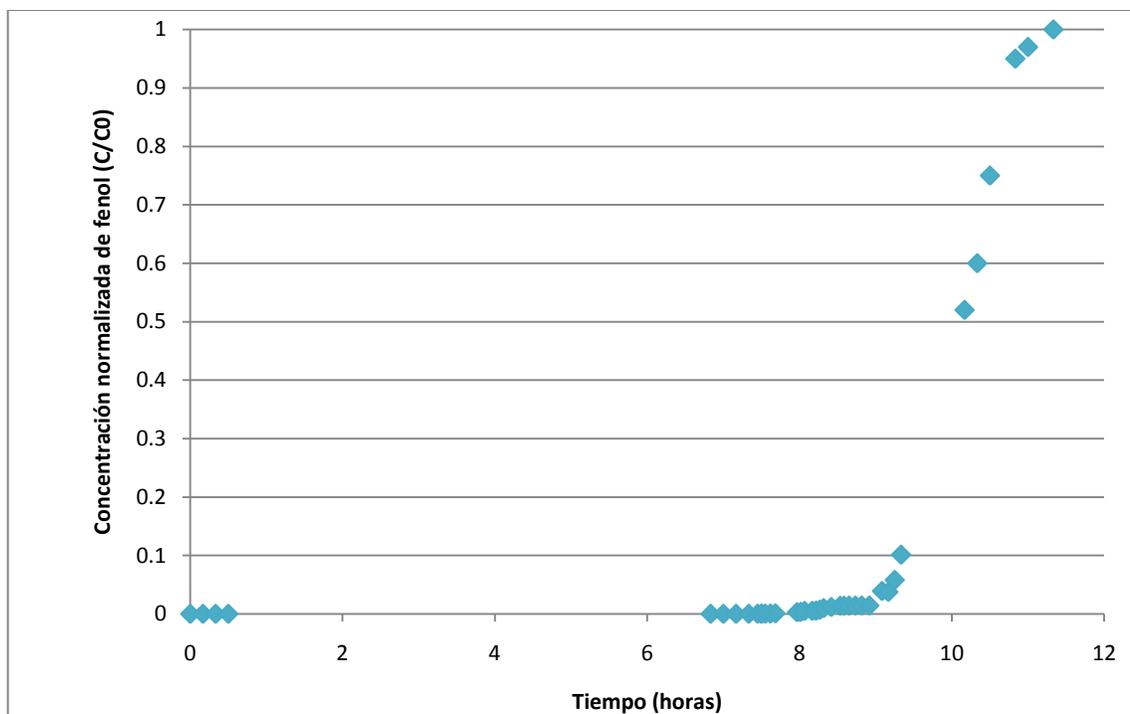


Figura 23. Curva de ruptura de adsorción del carbón activado granular a pH 3, concentración inicial de 4000 mg/L, EBCT de 20 min., flujo de 112 mL/min, en 7.45 h se alcanzó el punto de quiebre.

### 4.3 Diseño de la columna en continuo para obtención de curva de ruptura

El modelo de dos resistencias de patrón constante para una curva convexa que presenta David O. Cooney [28], como se muestra en la sección 4.4.3 ajusta el comportamiento de forma aceptable. Fue necesario calcular el coeficiente de transferencia de masa y los coeficiente de dispersión axial y sobre la superficie del adsorbente, los valores obtenidos son los que se muestran en la Tabla 10, comparado con valores para sistema en los cuales también se trabajó con fenol los órdenes de magnitud son un orden mayor que los reportados, esto implica que la transferencia de masa para sistema bajo estudio es mayor.

Tabla 10.

*Coefficientes de transferencia de masa calculados para el proceso de adsorción de fenol sobre carbón activado granular*

Coeficiente	Valor	Valores reportados para sistemas similares
<b>Kf</b>	6.52133E-06 m/s	2.12E-05 m/s [28]
<b>Ds</b>	1.79E-09 cm <sup>2</sup> /s	6.10E-08 cm <sup>2</sup> /s [29]
<b>Dz</b>	8.1253E-07 m <sup>2</sup> /s	4.0E-06 m <sup>2</sup> /s [28]

Con la curva de ruptura se pudieron obtener las siguientes estimaciones en el diseño de la columna.

Tabla 11.

*Parámetros de diseño para la columna*

Parámetro	Valor	Unidades
<b>Área</b>	5.07	cm <sup>2</sup>
<b>C0</b>	3999.5	mg de fenol/L
<b>q<sub>e</sub></b>	122.5	mg de fenol/g
<b>Volumen</b>	3.3	L
<b>Masa húmeda</b>	104.7	g
<b>Densidad de cama</b>	0.413	g/cm <sup>3</sup>
<b>Longitud de la cama</b>	50.01	cm
<b>Velocidad</b>	8.5	cm/min
<b>Altura</b>	41.9	cm
<b>Tiempo de saturación</b>	77.8	min
<b>Caudal</b>	42.46	cm <sup>3</sup> /min
<b>EBCT</b>	5.8	min

## 4.4 Automatización

### 4.4.1 Modelo matemático de la columna de adsorción

El modelo de dos resistencias de patrón constante para una curva convexa ofrece un comportamiento similar a la curva de ruptura con una desviación del 7% general respecto a los datos experimentales, el contraste entre ambas curvas es mostrado en la Figura 26.

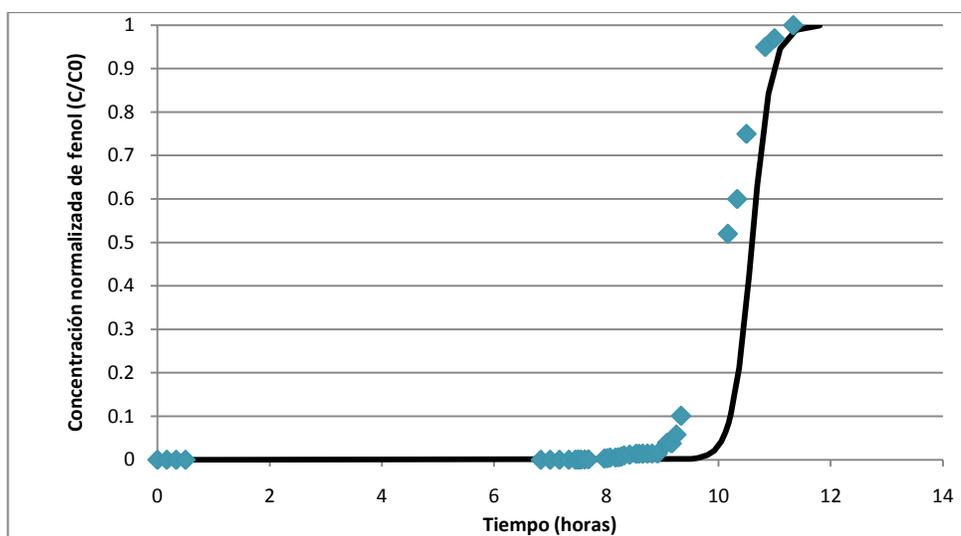


Figura 26. Curva del modelo de dos resistencias de patrón constante para una isoterma convexa según los parámetros de isoterma, datos experimentales de adsorción en continuo partiendo de una concentración inicial aproximada de 4000mg/L.

En el modelo de balance general que presenta Cooney O. David ignorando la dispersión axial, resuelto por el método de líneas con Runge Kutta paso adaptable muestra el punto de quiebre en 18 minutos, mientras que si se considera en este mismo modelo la dispersión axial, el tiempo de quiebre se presenta inmediatamente que se inicia el proceso, ambos valores están desviados en más del 100% del valor experimental.

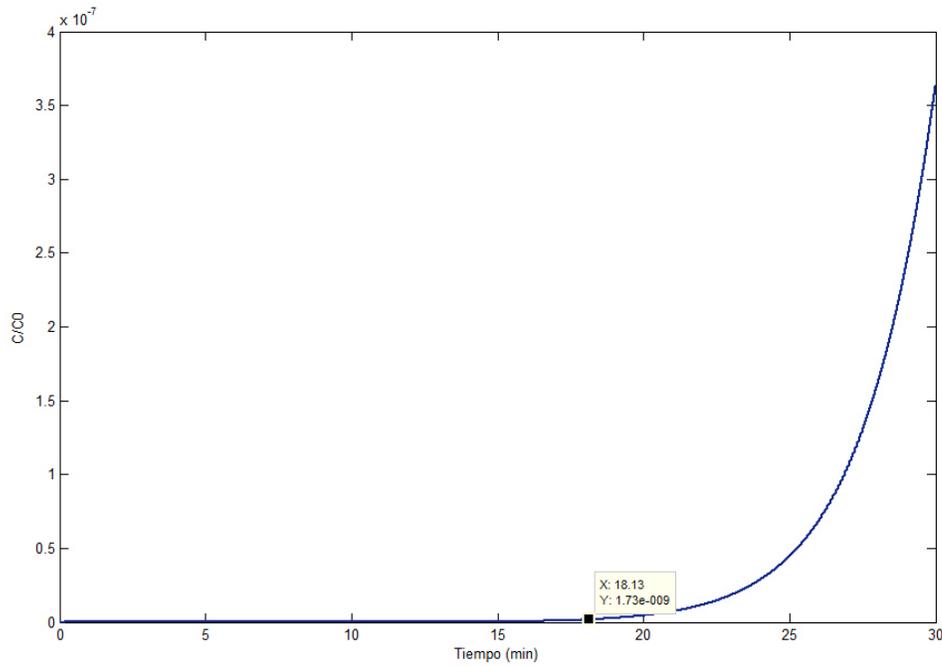


Figura 27. Curva de ruptura obtenida del balance general de una columna empacada ignorando la dispersión axial, concentración normalizada contra tiempo, con concentración inicial de 4000 mg/L de fenol y un caudal de 50 ml/min.

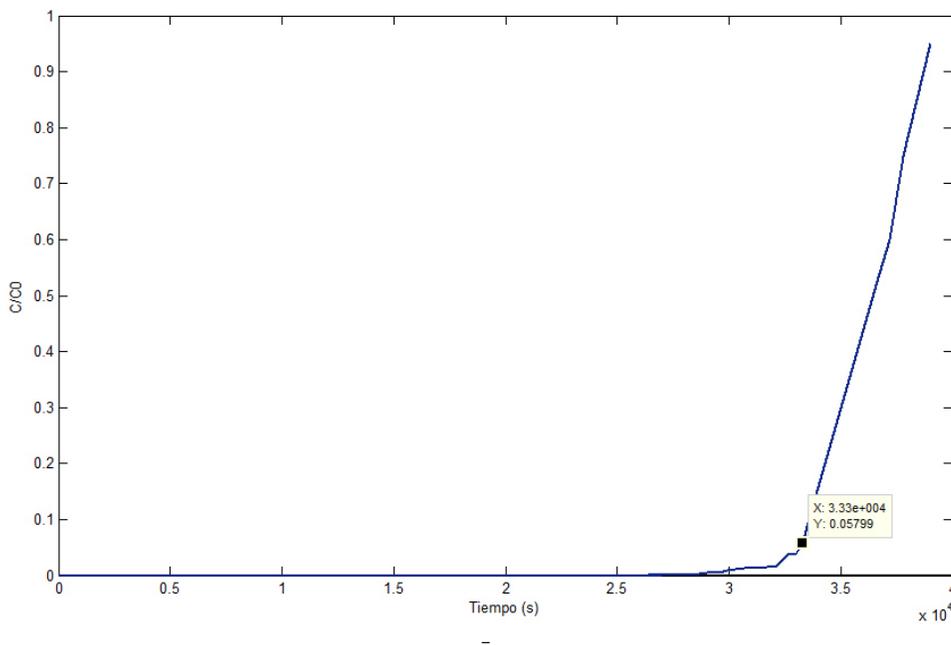


Figura 28. Curva de ruptura obtenida del balance general de una columna empacada, concentración normalizada contra tiempo, con concentración inicial de 4000 mg/L de fenol y un caudal de 50 ml/min.

Para probar el modelo propuesto por Aribike *et al.*, Figura 29, se hizo el análisis en tres puntos de la columna, en el inicio (primer línea de izquierda a derecha), en un punto intermedio (segunda línea) y al final de la columna (tercer línea), experimentalmente el punto medido fue a la salida de la columna, con este modelo se obtuvo una curva similar a la obtenida experimentalmente con una desviación del 4% en el tiempo de quiebre, alimentando el programa con una concentración en el influente a la columna de 4000 ppm, un caudal de 50 mL/min.

La curva simulada en la entrada inmediatamente se satura, la línea del punto medio toma aproximadamente dos minutos y finalmente en cinco minutos se satura de fenol la columna como se observa en la Figura 29, este resultado es coherente con lo que ocurre en la realidad, además la diferencia en la pendiente en cada punto es similar mostrando que la zona de transferencia de masa se mueve a velocidad constante.

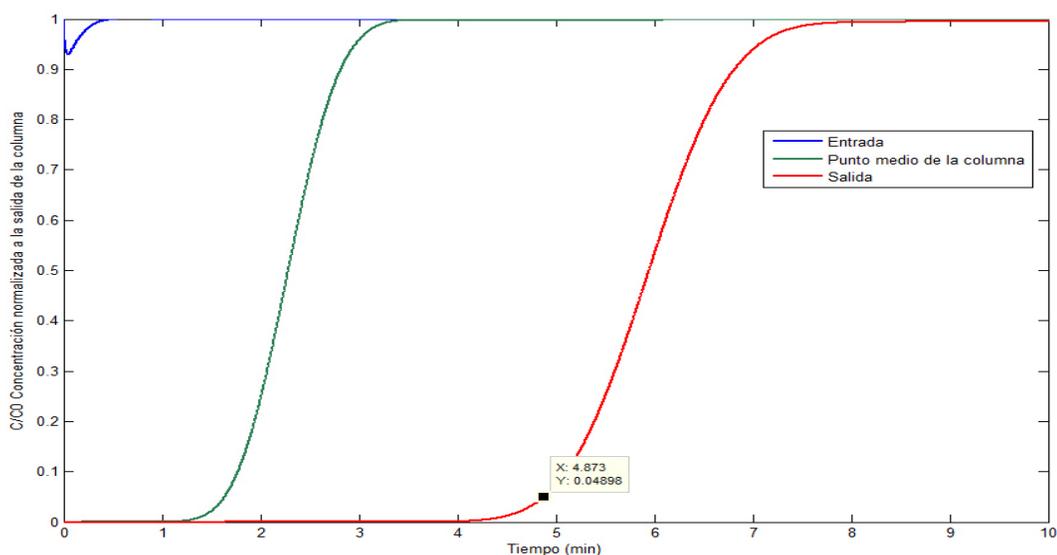
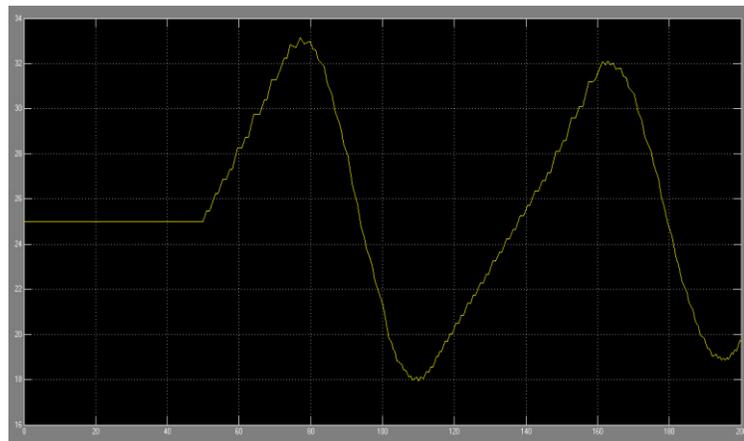


Figura 29. Curva de ruptura obtenida del modelo propuesto por Aribike *et al.*, concentración normalizada contra tiempo, con concentración inicial de 4000 mg/L de fenol y un caudal de 50 ml/min.

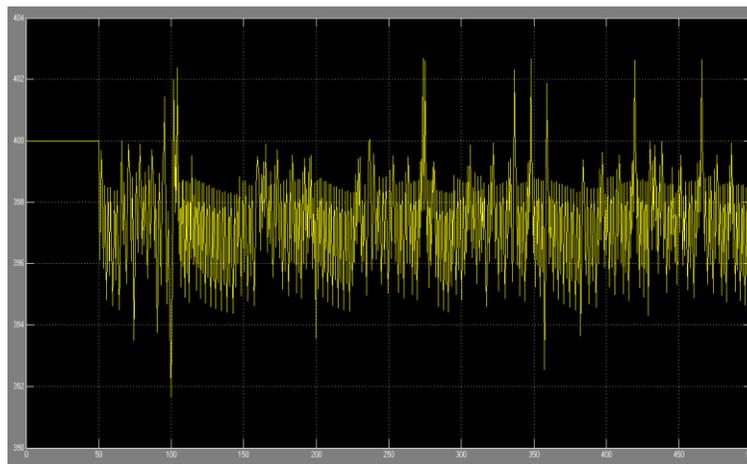
## 4.5 Control

### 4.5.1 Simulación

La simulación del tanque de homogenizado en Matlab-Simulink genero la respuesta mostrada en la Figura 30 para la concentración y la respuesta de la Figura 31 para el nivel en el tanque, las condiciones iniciales fueron 400 como valor de la concentración inicial con una perturbación de 50 y la altura del tanque 25, que corresponde al 50% del volumen total del tanque.



*Figura 30. Simulación PI respuesta de la altura en el tanque.*



*Figura 31. Simulación PI respuesta de la concentración el tanque.*

A continuación se presentan algunas figuras en las cuales podemos observar la respuesta obtenida por los cuatro tipos de modelos de control predictivo donde  $X_1$  es el volumen en el tanque,  $X_2$  es la concentración a la salida del tanque  $U_1$  es el flujo en la salida del tanque,  $U_2$  es el flujo de agua que se alimenta al tanque,  $e_1$  es el error en el volumen y  $e_2$  el error en la concentración, los modelos son un predictor lineal con penalización en la acción de control, predictor lineal con penalización del cambio en la acción de control, predictor lineal con un integrador explícito y penalización del cambio en la acción de control y MPC no lineal en todos los casos se añaden dos perturbaciones a diferentes tiempos, la primera es un aumento en el flujo de entrada al tanque y posteriormente una perturbación de 50 unidades en la concentración de fenol en el flujo de entrada, la respuesta que menos se desvía de su valor inicial es la concentración, que es la variable a la cual se le asigna mayor peso en la matriz de diseño  $Q$ , es el cuarto caso, siendo por tanto este el mejor modelo de control. En cuanto a las variables a manipular,  $U_1$  se mueve en un rango de  $[-1,1]$ , ya que se parte de que se encuentra en el estado estable, con un flujo de  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ , para  $U_2$  se considera que la válvula solo tiene dos estados, abierta o cerrada, por lo que se presenta como una acción de control on-off. Cabe señalar que en todos los casos se le dio prioridad a la concentración de fenol en el tanque por sobre el nivel, así desviaciones en  $C_F$  eran penalizadas más fuertemente que desviaciones en  $h$ . En el caso de las manipulaciones, ambas fueron ponderadas iguales, esto es no se daba prioridad al flujo de salida del tanque por sobre el flujo de agua.

En la Figura 32 se observa la simulación del MPC lineal proporcional, la desviación en el volumen con la perturbación llega hasta cuatro unidades, añadiendo la penalización

en la acción de control esta desviación se reduce a solo 1.5 unidades, y si además se incluye el integrador la desviación no supera la unidad, en el MPC no lineal es de hasta 4 unidades y se mantiene, esto es debido a que, como ya se menciono, la variable de mayor peso es la concentración por tanto hay una desviación constante en el volúmen pero comparativamente, la acción de control en el esquema PMC no lineal es menos demandante que los otros esquemas.

La respuesta en la manipulación implica que conforme el modelo es más complejo refleja mejor la realidad por lo que controla mejor, en los modelos lineales la manipulación es mayor debido a las desviaciones del modelo con la realidad, por tanto el modelo no lineal ofrece la ventaja de requerir menor control esto incrementa la vida útil de las válvulas de control, una operación más sencilla y además opera más cerca del estado estable en la variable de interés.

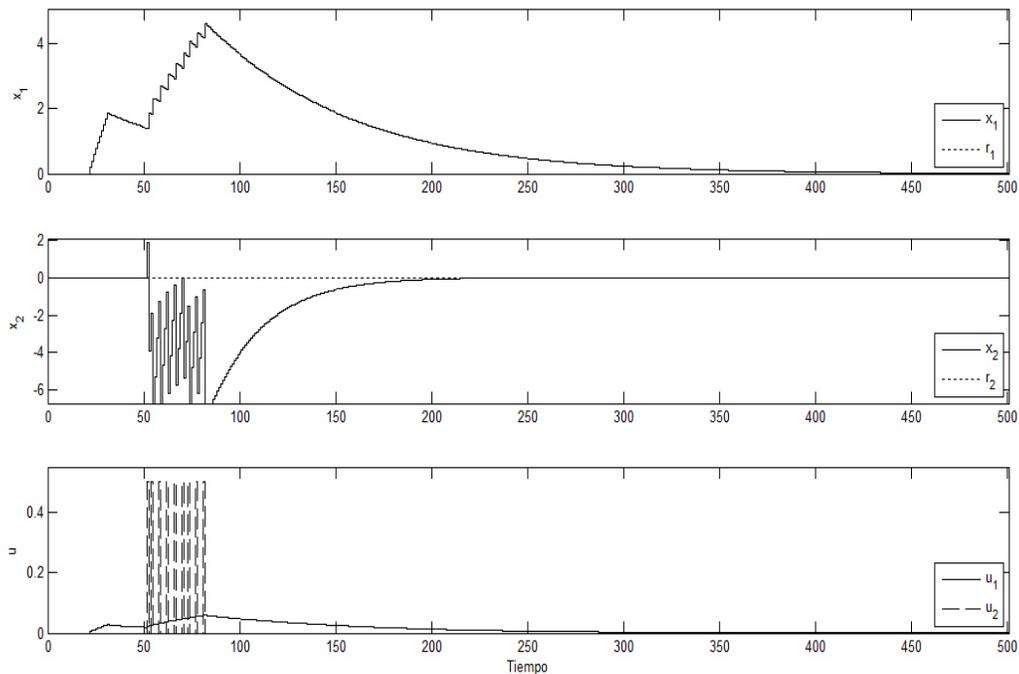


Figura 32. Respuesta del MCP lineal con penalización de la acción de control.

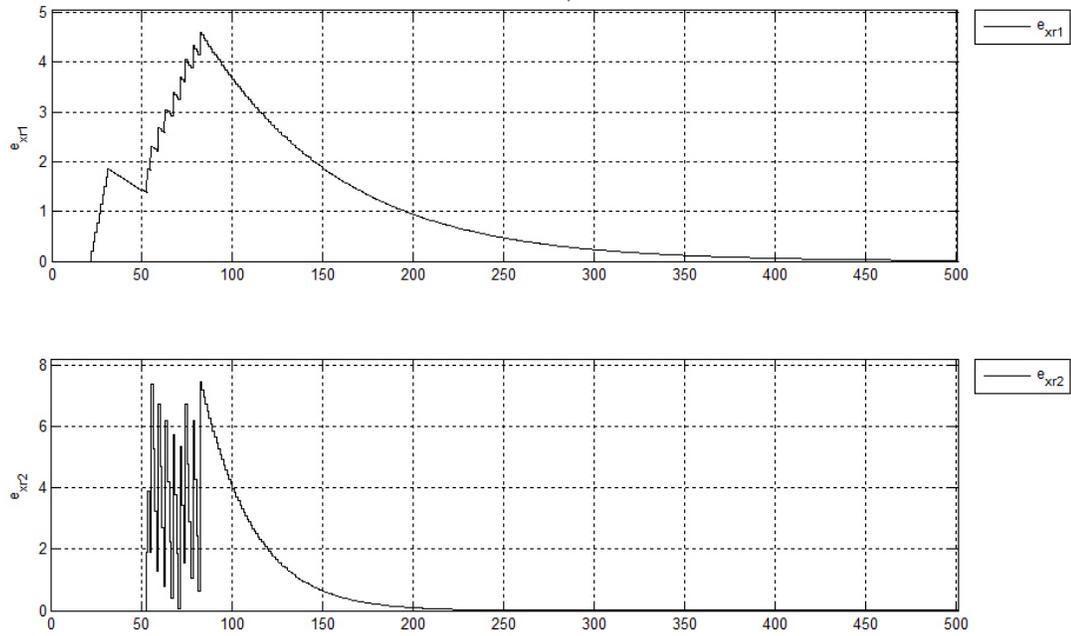


Figura 33. Error del MCP lineal con penalización de la acción de control.

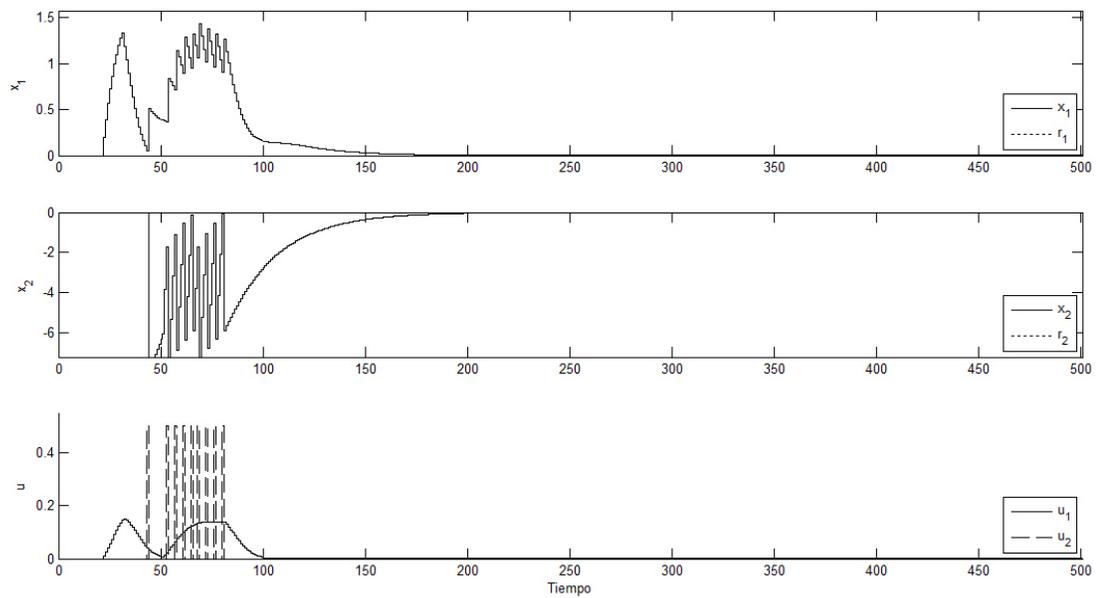


Figura 34. Respuesta del MCP lineal con penalización del cambio en la acción de control.

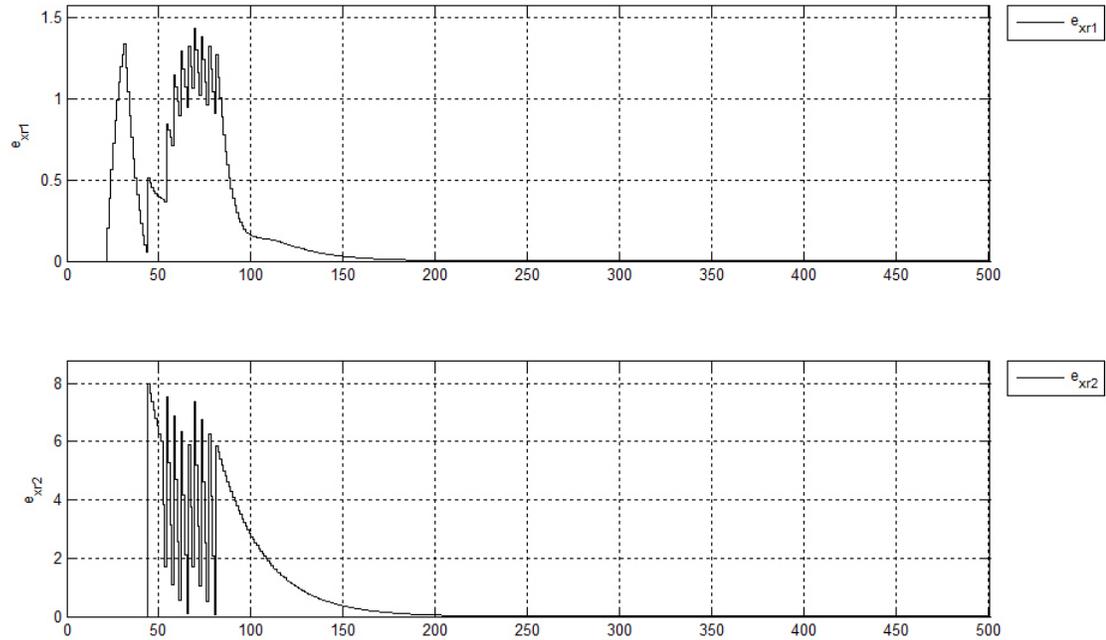


Figura 35. Error del MCP lineal con penalización del cambio en la acción de control.

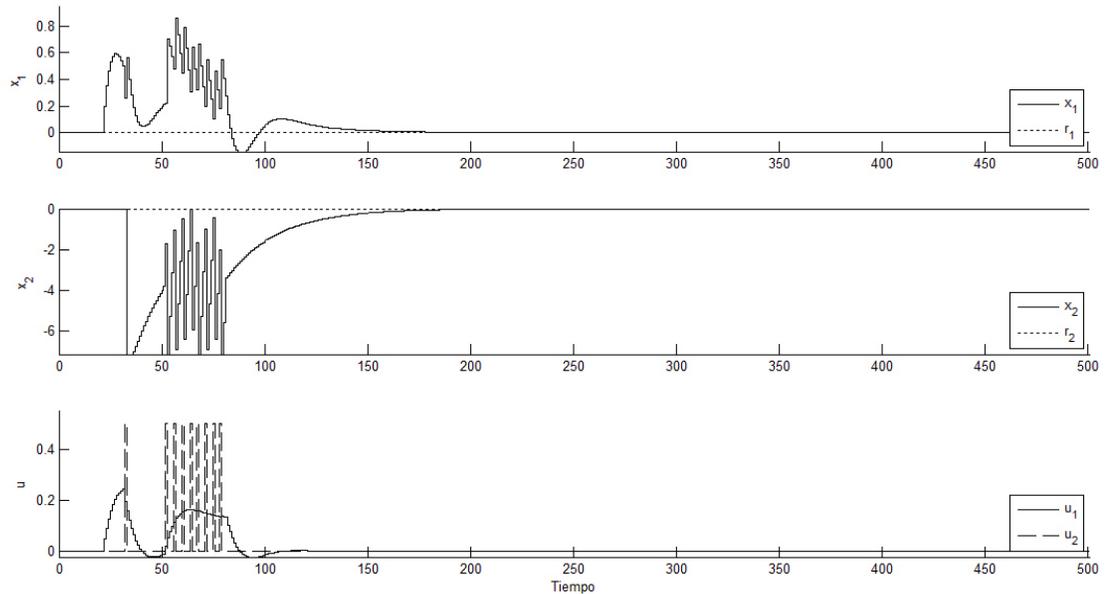


Figura 36. Respuesta del MCP lineal con integrador explícito y penalización del cambio en la acción de control.

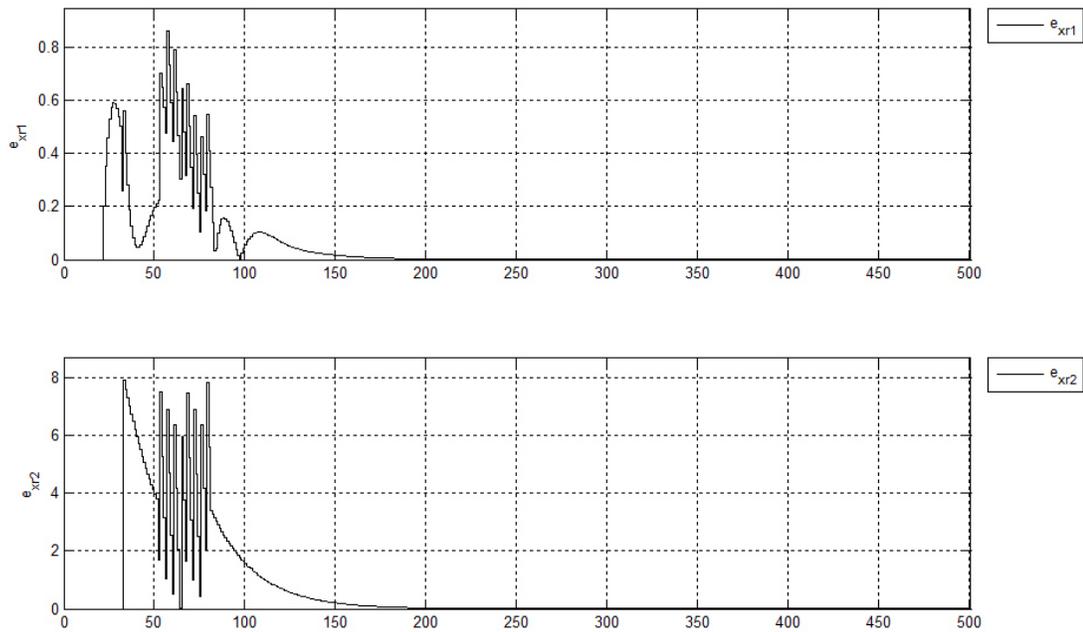


Figura 37. Error del MPC lineal con integrador explícito y penalización del cambio en la acción de control.

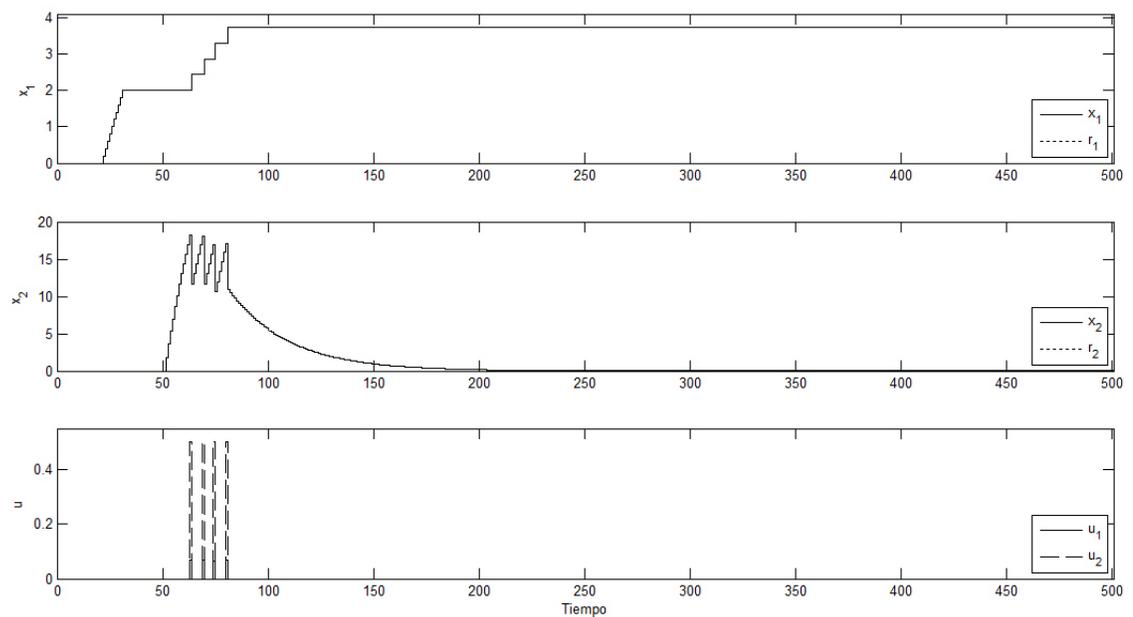


Figura 38. Respuesta del MCP no lineal.

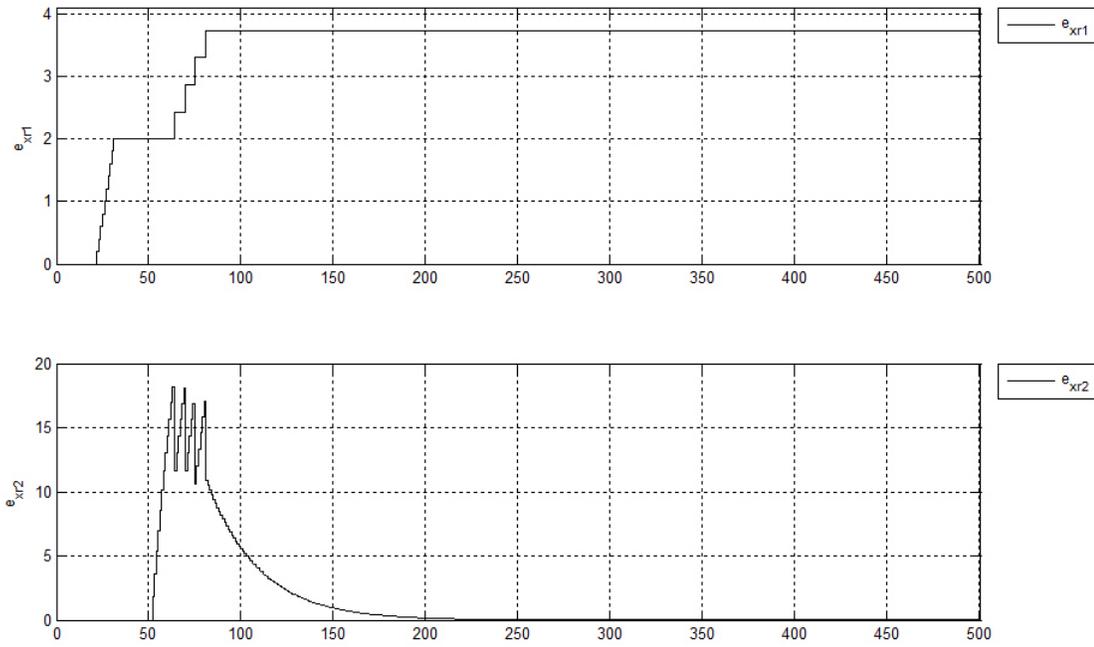


Figura 39. Error del MCP no lineal.

## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES

- El proceso desarrollado es factible de ser usado a nivel industrial ya que permite el uso del efluente directamente sin necesidad de ajustar el pH obteniendo capacidades de adsorción reportadas bibliográficamente, cabe mencionar que la modificación de pH puede desencadenar la formación de resoles o novolacas las cuales afectan negativamente el sistema de adsorción.
- La capacidad de adsorción máxima alcanzada fue de 102.4 mg/g para carbón activado granular la cual es un resultado favorable al compararlo con los reportados en la bibliografía donde se usan soluciones sintéticas.

- El mecanismo de adsorción del fenol se da principalmente por afinidad que incluye interacción de los anillos aromáticos por interacciones  $\pi$ - $\pi$  y formación de puentes de hidrógeno.
- La velocidad de transferencia de masa en la película, y la difusión a través del poro son pasos determinantes en el proceso de adsorción bajo las condiciones trabajadas en los experimentos antes presentados, por ello es necesario considerarlos en el modelo matemático del sistema.
- El esquema de MPC no lineal ofrece mayor robustez que los esquemas de PI y MPC lineal ya que considera las interacciones entre los estados y las variables de control, en lugar de separar los efectos como sucede con los modelos lineales, aunque requiere mayor tiempo de computo lo que limita su uso en procesos con tiempos de respuesta cortos.

## APENDICES

## REFERENCIAS

- [1].- HSU, S. (2014, 28 MAYO). ‘Cancer villages’ alert China to urgent water crisis. The Diplomat. <http://thediplomat.com/2014/05/chinas-water-pollution-mire/>
- [2].- Información consultada en la página de Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts115.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts115.pdf)
- [3].- United Nations Development Programme (UNDP). (2005). Human Development Report 2005. International cooperation at acrossroads. [http://hdr.undp.org/en/media/HDR05\\_complete.pdf](http://hdr.undp.org/en/media/HDR05_complete.pdf)
- [4].- Geissman, T.A. Principios de química orgánica. Reverté, S.A. España, 1974.
- [5].- Ash, Michael; Ash, Irene. Handbook of Green Chemicals. Synapse Information Resources Inc. EUA, 2004
- [6]. Alfred Martin, Ph.D. Physical and chemical principles in the pharmaceutical sciences, B. I. Waverly. Pvt Ltd New Delhi. India, 1994.
- [7]. Campbell and A. J. R. Campbell, J. Am. Chem. Soc. 59, 2481, 1937

- [8]. Department Of Health And Human Services. Toxicological Profile For Phenol. Agency for Toxic Substances and Disease Registr, EUA, Septiembre 2008.
- [9]. Prameters of water quality interpretation and standars; Enviromental Protection Agency 2001.
- [10]. Gracia M, Emilio. Automatización de procesos industriales: robótica y automática. Reproval, S.L. España 1999.
- [11]. J.A. Rossiter. Model-based predictive control : a practical approach. CRC PRESS, New York 2004.
- [12].- El-Ashtoukhy, E. S. Z.; El-Taweel, Y. A.; Abdelwahab, O.; Nassef, E. M. Treatment of Petrochemical Wastewater Containing Phenolic Compounds by Electrocoagulation Using a Fixed Bed Electrochemical Reactor; Int. J. Electrochem. Sci., 2013.
- [13].- Gundogdu, A.; Duran, C.; Senturk, H. B.; Soylak, M.; Ozdes, D.; Adsorption of Phenol from Aqueous Solution on a Low-Cost Activated Carbon Produced from Tea Industry Waste: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Study. Jurnal of Chemical & engineering data. 2012.
- [14].- Goto, M. ; Hayaehl, N. ; Goto, S. . Adsorption and Desorption of Phenol on Anion-Exchange Resin and Activated Carbon. Environ. Sci. Technol. 1986.
- [15].- Jabrou, S. N. . Extraction of Phenol from Industrial Water Using Different Solvents. Chemical Sciences 2012.
- [16].- Rao, N. N.; Singh, J. R. ; Nandy, R. M. . Liquid- Liquid extraction of Phenol from simulated sebacid acid wastewater. Journal of Scientific & Industrial Research 2009.
- [17].- Hasanoğlu, A. . Removal of phenol from wastewaters using membrane contactors: Comparative experimental analysis of emulsion pertraction. Desalination. 2013.
- [18].- González, M.J.; Luque, S. ; Álvarez, J.R. ; Coca, J. . Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. Journal of Membrane Science 2003 213 181–193.
- [19].- Feng, X.; Huang, R. Y. M. . Liquid Separation by Membrane Pervaporation; Ind. Eng. Chem. 1997,

- [20].- Ramírez, C. R. ; Pérez, I. H.; Ortiz, C. E. ; Alonso, M. S. . Oxidación de fenoles con peróxido de hidrógeno y ozono. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancún, México, 27 al 31 de octubre, 2002.
- [21].- López, G. C. ; Vargas, A. V. ; Gutiérrez, M. R. ; Ramírez, R. M. ; Durán, A. . Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con  $\text{TIO}_2$ ; Rev. Int. Contam. Ambie. 2011.
- [22]- Liu, J. ; Wang, Q. ; Yan, J.; Qin, X.; Li, L. ; Xu, W. ; Subramaniam, R. ; Bajpai, R. K. . Isolation and Characterization of a Novel Phenol Degrading Bacterial Strain WUST-C1; Ind. Eng. Chem. Res. 2013.
- [23].- Tester<sup>1</sup>, J. W. ; Holgate<sup>1</sup>, H. R. ; Armellini<sup>1</sup>, F. J. ; Webley<sup>1</sup>, P. A. ; Killilea, W. R.; Hong, G. T. ; Barner, H. E. . Supercritical Water Oxidation Technology. Capitulo 3, 35–76.
- [24].- Klatt, K. U. ; Hanisch, F. ; Dünnebier, G. ; Model-based control of a simulated moving bed chromatographic process for the separation of fructose and glucose. Journal of Process Control, 2002.
- [25].- Chern, J. M. ; Huang, S. N. . Study of Nonlinear Wave Propagation Theory. 1. Dye Adsorption by Activated Carbon, Ind. Eng. Chem. Res. 1998.
- [26] Worch, E. Adsorption Technology in water treatment. De Gruyter. Alemania 2012. ISBN 978-3-11-024022-1
- [27] Brown, D. W. Organic spectroscopy India 1988. ISBN 0 471 91912
- [28] Cooney, D. O. Adsorption design for waste water treatment Washington D. C. 1998 ISBN 1-56670-333-6.
- [29] Ogata, K. Ingeniería de Control Moderna Edo. de México. 1998 ISBN 970-17-0048-1.
- [30] Aribike, D.S. Olafadehan, O.A. Modeling of fixed bed adsorption of phenols on granular activated carbon. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2008 vol 42 (257-263)-
- [31] Visioli, A. Practical PID Control, Brescia, Italia 2006 ISBN-13: 9781846285851
- [32] The economic times, “Future war will be fought for water, says Jethmalani” Enero 2014, [http://articles.economictimes.indiatimes.com/2014-01-29/news/46782455\\_1\\_water-crisis-clean-water-ram-jethmalani](http://articles.economictimes.indiatimes.com/2014-01-29/news/46782455_1_water-crisis-clean-water-ram-jethmalani)

[33], Grüne I., Pannek J. Nonlinear Model Predictive Control , Springer-Verlag, London, 2011. 1st Edition., 2011, XII, 370 p ISBN 978-0-85729-500-2

[34], Piedrafita R., INGENIERIA DE LA AUTOMATIZACION INDUSTRIAL, 2ª ED. , 2004 Ed RAMA, ISBN: 9788478976041

[35], Gomez R., A Desung and analysis of ofset free model based in Model Ppredicted Control, Tesis Doctoral , 2006 ISBN: 9788478976041

## RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Rubí Báez Tamez

Candidato para el Grado de Maestra en Ciencias con orientación en Procesos  
Sustentables

Tesis: RECUPERACIÓN DE FENOL DE EFLUENTES INDUSTRIALES  
MEDIANTE UN PROCESO AUTOMATIZADO DE ADSORCIÓN EN  
CONTÍNUO

Campo de Estudio: Ciencias exactas

### Biografía:

- Datos Personales: Nacida en Saltillo, Coahuila el 24 de Noviembre de 1990, hija de Blanca Rosa Tamez Alanís y Gastón Báez Hernández.
- Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Ingeniero Químico en 2013.
- Experiencia Profesional: Coordinadora de seguridad higiene y medio ambiente de CUPRUM FAB SA DE CV en 2013.