

2
Zej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

"TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES A PARTIR
DE UN PROCESO CATALITICO".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
MA. ELIA AYALA RAMIREZ
SUSANA MENDOZA BAZAVILVAZO

U N A M
F E S
Z A R A G O Z A



LO ORDENÓ EL
DR. DIRECTOR GENERAL

MEXICO, D. F.

OCTUBRE 1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA DE
INGENIERIA QUIMICA

OF/IQ/JU/082/011/96

**C. MARIA ELIA AYALA RAMIREZ
SUSANA MENDOZA BAZAVILVAZO
P R E S E N T E.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, les comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: ING. ALEJANDRO ROGEL RAMIREZ
VOCAL: ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
SECRETARIO: FIS. CARLOS JAVIER MARTINEZ GOMEZ
SUPLENTE: ING. CORNELIO FLORES HERNANDEZ
SUPLENTE: ING. ISMARL BAPTISTA LOPEZ

A T E N T A M E N T E
"POR MI RASA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 17 de mayo de 1996


ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA

<178

*Con cariño y respeto dedico esta tesis
a mis padres Abundio Ayala y Basilia Ramírez
por brindarme su apoyo y confianza para la
realización de este trabajo.*

*A mis hermanos por la confianza que
me han brindado.*

*Agradezco al Ing. Benjamín Rangel Granados y a
los Ingenieros del "IMP" por el apoyo profesional
en la realización de este trabajo.*

Ma. Elia Ayala Ramírez.

A mis padres Guillermo y Bertha, por todo cuanto me han dado, ya que gracias a su apoyo y cariño siempre he logrado cumplir satisfactoriamente con las metas que me he propuesto en cada etapa de mi vida.

A mi tío Emilio, por ser como un segundo padre, al brindarme su apoyo y cariño en todo cuanto he necesitado.

A mis hermanos Guillermo y Diana, por hacer más fácil y agradable el camino.

A los ingenieros del Area de Hidroprocesamiento del "IMP", por todo el apoyo brindado y por sus valiosas contribuciones para la realización de este trabajo.

A Dios, por el regalo más grande y maravilloso que me ha dado "La Vida".

Susana Mendoza Bazavilvazo.

INDICE

	Página.
LISTA DE TABLAS.	i
LISTA DE FIGURAS.	iii
NOMENCLATURA.	vi
OBJETIVO GENERAL.	ix
OBJETIVOS PARTICULARES.	x
INTRODUCCION.	xi
CAPITULO 1. TECNOLOGIAS PARA EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES.	1
Generalidades.	2
1.1 Definición de Aguas Residuales.	3
1.1.1 Su Impacto Ambiental.	3
1.1.2 Parámetros para Medir la Toxicidad de las Aguas Residuales.	5
1.2 Clasificación y Características de las Aguas Residuales.	7
1.2.1 Pluviales.	7
1.2.2 Domésticas.	9
1.2.3 Industriales.	9
1.3 Definición de Tratamiento de Aguas Residuales.	15
1.4 Tipos de Tratamientos de Aguas Residuales.	16
1.4.1 Tratamientos Físicos.	16
1.4.2 Tratamientos Químicos.	25
1.4.3 Tratamientos Térmicos.	33
1.4.4 Tratamientos Biológicos.	35

	Página.
CAPITULO 2. FUNDAMENTOS TEORICOS.	40
Generalidades.	41
2.1 Reacciones Químicas.	45
2.1.1 Clasificación de las Reacciones Químicas.	45
2.2 Definición de Catalizador.	46
2.2.1 Características de los Catalizadores.	47
2.2.2 Conceptos de Actividad, Selectividad y Estabilidad.	48
2.3 Mecanismo de Reacción.	49
2.3.1 Energía de Activación.	51
2.4 Catálisis.	51
2.4.1 Características Básicas de la Catálisis.	52
2.5 Clasificación de la Catálisis.	53
2.5.1 Catálisis Homogénea.	54
2.5.2 Catálisis Heterogénea.	55
2.5.3 Catálisis Enzimática.	55
2.5.4 Autocatálisis.	57
2.6 Orden de Reacción.	57
2.7 Velocidad de Reacción.	58
CAPITULO 3. PROCESO CATALITICO.	61
Generalidades.	62
3.1 Selección del Agua Residual Industrial y Compuesto Tóxico.	67
3.2 Selección del Catalizador.	70
3.3 Descripción del Proceso.	74
3.4 Balances de Materia y Energía.	75
3.5 Propuesta Matemática de Modelos para la Oxidación del Fenol.	79
3.5.1 Balance de Materia.	79
3.5.2 Balance de Energía.	84
3.5.2.1 Perfil de Energía Desprendida por la Reacción.	84
3.5.2.2 Perfil de Temperatura	87

	Página.
CAPITULO 4. CINETICA DEL PROCESO CATALITICO.	91
Generalidades.	92
4.1 Mecanismo de Reacción.	93
4.2 Cinética de Reacción.	96
4.2.1 Orden de Reacción.	96
4.2.2 Constante de Rapidez de Reacción.	97
4.2.3 Rapidez de Reacción.	106
CAPITULO 5. ANALISIS DE DATOS Y MEMORIAS DE CALCULO.	109
Generalidades.	110
5.1 Dimensiones del Reactor.	111
5.2 Fase del Agua Residual.	113
5.3 Consideraciones para el Balance de Materia.	113
5.4 Consideraciones para el Balance Energía.	138
CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	145
6.1 Conclusiones.	146
6.2 Recomendaciones.	148
CAPITULO 7. BIBLIOGRAFIA.	150
7.1 Listado Bibliográfico Utilizado.	151

LISTA DE TABLAS.

	Página
Tabla A Cantidad de agua requerida para la manufactura de algunos productos terminados	xii
Tabla 1.1 Resumen de los límites más importantes permitidos para descargar aguas residuales industriales.	8
Tabla 1.2 Principales contaminantes de las aguas residuales industriales.	10
Tabla 1.3 Tratamientos físicos para aguas residuales.	18
Tabla 1.4 Tratamientos químicos para aguas residuales.	26
Tabla 1.5 Tratamientos térmicos para aguas residuales.	34
Tabla 1.6 Tratamientos biológicos para aguas residuales.	37
Tabla 3.1 Comparación de las tecnologías mediante las cuales puede ser eliminado el fenol de la corriente de agua residual.	64
Tabla 3.2 Biodegradabilidad de ciertos compuestos orgánicos.	69
Tabla 3.3 Principales industrias que descargan aguas residuales con alto contenido de fenol.	70
Tabla 3.4 Composición de los catalizadores analizados.	71
Tabla 3.5 Balance de materia, correspondiente al proceso de oxidación catalítica del fenol.	78

	Página
Tabla 3.6 Balance de energía, correspondiente al proceso de oxidación catalítica del fenol.	79
Tabla 3.7 Perfil de concentración del fenol en el reactor como una función del tiempo.	83
Tabla 3.8 Perfil del calor liberado por la reacción de oxidación del fenol, como una función del tiempo.	88
Tabla 3.9 Perfil de temperatura como una función del tiempo.	90
Tabla 4.1 Porcentaje de fenol degradado en función del tiempo.	98
Tabla 4.2 Ajuste estadístico para la reacción de oxidación catalítica del fenol de primer orden.	98
Tabla 4.3 Resultados obtenidos del análisis estadístico de los resultados experimentales.	99
Tabla 4.4 Comparación de los datos del caso de estudio contra los obtenidos mediante el modelo cinético.	103
Tabla 4.5 Modelo cinético obtenido del análisis estadístico de la cantidad de fenol remanente en el sistema como una función del tiempo para una reacción de orden cero.	103
Tabla 4.6 Comparación de los datos del caso de estudio contra los resultados obtenidos mediante el modelo cinético.	105
Tabla 4.7 Resumen de los datos obtenidos.	108
Tabla 4.8 Molec de fenol oxidadas cada 5 minutos.	108
Tabla 5.1 Composición del catalizador "CAT-1".	119
Tabla 5.2 ΔH° , de formación (Kcal) de los reactivos y productos que intervienen en la reacción.	143

LISTA DE FIGURAS.

	Página
Figura 1.1 Diagrama de flujo general para seleccionar los niveles tecnológicos más apropiados para el tratamiento de aguas residuales.	17
Figura 1.2 Dispositivos usados para la separación por gravedad.	20
Figura 1.3 Métodos de separación por gravedad empleando aire.	21
Figura 1.4 Sistemas para remover contaminantes por adsorción con carbón activado en polvo (a y b) y granulado (c y d).	23
Figura 1.5 Sistema de remoción con vapor o aire.	24
Figura 1.6 Remoción de contaminantes mediante un sistema de extracción líquido-líquido.	25
Figura 1.7 Sistema de precipitación química.	27
Figura 1.8 Esquemmatización del proceso de recuperación electrolítica.	28
Figura 1.9 Sistemas de intercambio iónico en aguas residuales.	30
Figura 1.10 Proceso de desmineralización de agua residual.	31
Figura 1.11 Eficiencia de remoción por medio de los procesos de intercambio iónico.	31

Figura 1.12	Sistemas de ósmosis inversa empleados para concentrar residuos y recuperar el agua purificada y/o los compuestos contaminantes.	32
Figura 1.13	Proceso de degradación de residuos, mediante el sistema de lodos activados.	36
Figura 1.14	Sistema de tratamiento biológico mediante una laguna aerada.	38
Figura 1.15	Proceso de biodegradación con un sistema de filtración por goteo.	39
Figura 2.1	Energía de activación requerida por diferentes sistemas reaccionantes.	52
Figura 3.1	Actividad de los catalizadores considerados.	72
Figura 3.2	Concentración residual del fenol en función del tiempo a diferentes temperaturas de reacción.	73
Figura 3.3	Concentración residual del fenol en función del tiempo a diferentes presiones parciales de oxígeno (Bars).	74
Figura 3.4	Esquema propuesto para el tratamiento de las aguas residuales provenientes de la industria de los plaguicidas.	76
Figura 3.5	Esquema del reactor intermitente en el que se lleva a cabo la oxidación catalítica del fenol.	77
Figura 3.6	Balace de materia para un elemento de volumen del reactor.	79
Figura 3.7	Reactor de tanque con agitación (RTA) por lotes o batch.	81
Figura 3.8	Balace de energía para un elemento de volumen del reactor.	84

	Página
Figura 3.9	Esquema del reactor adiabático RTA por lotes. 85
Figura 4.1	Etapa inicial de la reacción de oxidación catalítica del fenol. 93
Figura 4.2	Etapa de propagación de la reacción de oxidación catalítica del fenol. 94
Figura 4.3	Etapa final de la reacción de oxidación catalítica del fenol. 95
Figura 4.4	Modelo cinético seguido por una reacción química de primer orden. 99
Figura 4.5	Modelo cinético seguido por la reacción de oxidación química del fenol (primer orden). 100
Figura 4.6	Constante de velocidad de reacción (K) como una función de la cantidad del catalizador. 102
Figura 4.7	Modelo cinético seguido por la reacción de oxidación química del fenol (orden cero). 104
Figura 5.1	Dimensiones del reactor. 112
Figura 5.2	Diagrama presión-entalpía del agua. 114
Figura 5.3	Porcentaje de fenol oxidado a bióxido de carbono como función del tiempo. 115
Figura 5.4	Fenómeno de difusión gas-líquido (oxígeno-agua). 129
Figura 5.5	Análisis físico del sistema oxígeno-agua. 130
Figura 5.6	Consumo de energía de diversos agitadores, expresado por el parámetro de potencia, y del número de Reynolds (N_{Re}) 140
Figura 5.7	Secuencia del cálculo para el balance de energía 141

NOMENCLATURA.

Símbolo	Representa:
A	Area interfacial.
A_o	Area transversal de transferencia de calor.
C_i	Concentración de la especie <i>i</i> .
C_{io}	Concentración inicial de la especie <i>i</i> .
C_H	Coefficiente de la ley de Henry.
C_p	Capacidad calorífica.
C₁, C₂, C₃	Constantes de integración.
D_{AB}	Difusividad de un gas en un líquido.
D_r	Diámetro del reactor.
D_i	Diámetro de las propelas del agitador.
E	Enzima.
ES	Resultado de la unión substrato-enzima (complejo) en una reacción enzimática.
G_i	Gasto másico del compuesto <i>i</i> .
H_l	Altura del líquido.
K_e	Constante de equilibrio de una reacción química.
K_L	Coefficiente de transferencia de masa del lado del líquido.
K₁	Constante de velocidad de una reacción química en una dirección.
K₂	Constante de velocidad de una reacción química en sentido inverso.

Símbolo	Representa:
L_r	Altura del reactor.
$M_{cat.}$	Masa de catalizador.
N_{Re}	Número de Reynolds.
N_{Po}	Número de Potencia.
N_i	Moles del compuesto i
P	Producto.
PM_i	Peso molecular del compuesto i
P_T	Presión total del sistema.
P^{O_2}	Presión parcial de oxígeno en el sistema.
P_w	Potencia del agitador.
R_0	Rapidez de desaparición del compuesto de interés (dC/dt).
Sc	Número de Schmidt.
S	Compuesto llamado sustrato, y que interviene en una reacción enzimática.
Q	Energía intercambiada entre el sistema y los alrededores.
T	Temperatura.
U	Coefficiente de transferencia de calor.
V_D	Volumen de dispersión.
V_{TA}	Velocidad total de absorción.
V_i	Volumen molar del compuesto i
V_r	Volumen del reactor.
X_i	Fracción molar del compuesto i
X, Y, Z	Ejes del plano cartesiano.
a	Ordenada al origen.
b	Pendiente de la línea.
$a, b, c, y d$	Coefficientes para la evaluación de la capacidad calorífica en función de la temperatura.

Símbolo	Representa:
a, b y c	Coefficientes de una ecuación cuadrática y/o cúbica.
a, b, \dots	Ordenes de reacción de los componentes individuales.
d	Incremento infinitamente pequeño.
d_b	Diámetro de las burbujas.
g	Aceleración de la gravedad.
k'	Constante de velocidad de una reacción enzimática de orden cero.
k	Constante de velocidad de una reacción enzimática de primer orden.
n	Orden de reacción.
n_r	Número de radicales que constituyen un polímero.
pH	Potencial de hidrógeno.
n_i	Número de moles del componente i .
t	Tiempo.
q	Energía calorífica liberada por la reacción.
Δ	Incremento finito.
Δt	Incremento de tiempo.
ΔH	Cambio de entalpia.
ΔH°	Cambio de entalpia de formación a condiciones estándar.
ΔG°	Cambio de energía libre de Gibbs a condiciones estándar.
δ	Densidad.
v	Volumen de líquido.
η	Velocidad de agitación.
η_0	Velocidad de agitación inicial.
μ	Viscosidad.
σ	Tensión superficial.

RESUMEN.

En el presente trabajo se propone el método de la oxidación catalítica como una de las mejores alternativas tecnológicas para la remoción de compuestos refractarios (entre ellos el fenol, el cual ocupa el marco de referencia de este trabajo) de las corrientes de aguas residuales industriales (tal es el caso de las aguas residuales provenientes de la industria de los plaguicidas), las cuales contienen dichos compuestos en altas concentraciones, implicando una limitante para otro tipo de tecnologías.

La oxidación catalítica ofrece eficiencias de remoción cercanas al 100 %, además de que los periodos de tratamiento son relativamente cortos en comparación con otras tecnologías, las cuales requieren inclusive de meses para alcanzar eficiencias de remoción cercanas al 80 %.

Se incluyen tanto los balances de materia y energía del proceso a partir de un análisis diferencial en un elemento de volumen así como los balances estequiométricos y el análisis cinético del mismo.

OBJETIVO GENERAL.

- ✦ En base a los resultados del tratamiento de aguas residuales por medio del método de oxidación catalítica obtenidos a nivel laboratorio en trabajos previos, determinar el grado de tratamiento de aguas residuales industriales provenientes de la manufactura de plaguicidas, en términos de la disminución del contenido de fenol.

OBJETIVOS PARTICULARES.

- ◇ Plantear técnicas alternativas para la eliminación de compuestos orgánicos altamente tóxicos, los cuales se encuentran presentes en altas concentraciones en la mayoría de las corrientes de aguas residuales industriales.
- ◇ Seleccionar el compuesto tóxico de mayor interés a remover en base a su grado de toxicidad y al número de efluentes residuales en los que se encuentra presente. Seleccionar la técnica de tratamiento más apropiada.
- ◇ Identificar los diferentes efluentes de aguas residuales industriales que contienen al compuesto tóxico y que pueden ser tratados mediante el proceso de oxidación catalítica. Seleccionar la corriente residual a estudiar.
- ◇ Identificar el catalizador de mayor actividad, estabilidad y selectividad para el proceso de oxidación catalítica.
- ◇ Realizar los balances de materia y energía para el proceso catalítico seleccionado.
- ◇ Evaluar la velocidad de degradación del compuesto tóxico seleccionado.

INTRODUCCION.

El agua es el compuesto más importante para la vida y la industria por sus propiedades físicas y químicas y el bajo costo que implica su uso.

La falta de tratamiento de las aguas residuales trae consigo la contaminación de ríos, lagos y mares, ya que el agua es empleada en muchas de las fábricas (Ver tabla A) como disolvente o reactante, como generador de fuerza mecánica y/o eléctrica y como medio de transferencia de calor.

Las fábricas son generadoras de la mayor parte de las aguas residuales en comparación con las actividades doméstica, agrícola, municipal y sanitaria; además de que desechan gran cantidad de compuestos altamente tóxicos, como el cromo y el mercurio, así como, compuestos orgánicos y derivados de hidrocarburos, cianuro, arsénico y antimonio, entre otros.

El agua para México como para cualquier país es un elemento indispensable, para aumentar sus posibilidades de desarrollo integral. Aproximadamente el 98 % de los residuos peligrosos salen de las fábricas en estado líquido y de éste tan sólo el 1 % reciben tratamiento [Juárez y Avila, 1994]; el resto son arrojados a los drenajes de las ciudades, ríos, mares, lagunas, etc., sin ningún tipo de tratamiento.

**Tabla A. Cantidad de Agua Requerida para la
Manufactura de Algunos Productos Químicos Terminados.**

1 l de petróleo	10
1 Kg. de papel	100
1 Ton. de cemento	450
1 Kg. de lana	600
1 Ton. de producto químico	6,000 (agua dulce)
1 Ton. de acero	300

Fuente: Manual de Laboratorio de Ciencia Básica II.

Es por ello que el agua residual debe ser sometida a tratamientos por dos razones:

1. Es un recurso no renovable y cuya carencia en la actualidad se manifiesta en zonas áridas que año con año aparecen en diferentes puntos del mundo y la escasez en algunas poblaciones que no pueden desarrollarse debido a la falta de este vital líquido.
2. Disminuir la toxicidad en las aguas residuales a fin de no provocar desequilibrios ecológicos en la flora y fauna de los cuerpos receptores, ya que los niveles de contaminación de los efluentes residuales acuosos desechados en su gran mayoría de los procesos industriales han crecido de forma indiscriminada.

Existen diversas tecnologías que se emplean para el tratamiento de las aguas residuales.

La selección entre una tecnología y otra depende de la procedencia del efluente, ya que éste tendrá determinadas características; esto es, la cantidad y tipo de contaminantes varían de una agua residual a otra. Por ejemplo, si el agua residual:

- ✧ Contiene sólidos o gotas de aceite suspendidas, dependiendo del tamaño de éstos pueden emplearse técnicas como la sedimentación, filtración, coagulación, flotación con aire o coalescencia.
- ✧ Contiene contaminantes volátiles se tienen los procesos de evaporación, absorción con carbón activado, extracción líquido-líquido y ósmosis inversa.
- ✧ Contiene compuestos inorgánicos y orgánicos disueltos a bajas concentraciones se tienen los procesos de precipitación química, intercambio iónico, oxidación y reducción química, lodos activados, lagunas aeradas, tanque de estabilización, filtros por goteo, reactores de película y degradación anaerobia.
- ✧ Contiene compuestos inorgánicos y orgánicos disueltos altamente tóxicos a altas concentraciones, se tienen los procesos de oxidación con aire húmedo, oxidación supercrítica, oxidación química o incineración, según la eficiencia que se requiera.
- ✧ Contiene metales los cuales se desean recuperar, se tienen los métodos de precipitación química, recuperación electrolítica, intercambio iónico y ósmosis inversa.

Para seleccionar la tecnología más apropiada se debe caracterizar el agua residual basándose en sus parámetros orgánicos, físicos y específicos; de tal manera que se tengan identificados y cuantificados cada uno de los compuestos contaminantes.

El propósito de esta tesis, es definir la eficiencia del proceso de oxidación catalítica como alternativa para el tratamiento de las aguas residuales que contienen fenol. En primera instancia, este proceso se seleccionó debido a que este compuesto orgánico tóxico es resistente a la degradación biológica y por degradación química, utilizando como agente oxidante cloro, se generan subproductos, tales como los clorofenoles que son peligrosos para la vida acuática.

En el primer capítulo se incluye información general acerca de las aguas residuales (definición, clasificación, principales contaminantes y los diferentes tipos de tratamientos utilizados para la remoción de los diversos contaminantes contenidos en el efluente residual), con el objeto de tener un panorama más amplio sobre el tema. Marcando como punto importante que el proceso de tratamiento a emplear depende del tipo de contaminantes encontrados en el agua residual, su concentración, uso posterior al cual va a ser destinada y el grado de remoción deseado.

En el segundo capítulo se señala la importancia que ha tenido la catálisis dentro de los procesos industriales, así como, en el tratamiento de las aguas residuales. Se citan los conceptos fundamentales para el desarrollo de la cinética de reacción de los procesos catalíticos, la importancia que tiene el catalizador dentro de la cinética de reacción química y las características que debe poseer.

En el tercer capítulo se selecciona el compuesto tóxico a estudiar, efluente del cual va a ser eliminado y el catalizador a emplear en el proceso de oxidación catalítica. Se presentan los resultados del balance de materia y energía del proceso seleccionado.

En el cuarto capítulo se desarrolla la cinética de reacción del proceso analizado, proponiendo el mecanismo de reacción, el orden de reacción y la velocidad de degradación del compuesto tóxico.

En el quinto capítulo se incluyen las memorias de cálculo de los balances de materia y energía y las consideraciones tomadas para su realización.

En el sexto capítulo se establecen las conclusiones sobre el trabajo realizado, así como, algunas recomendaciones para la elaboración de otros trabajos referentes a oxidaciones catalíticas de contaminantes contenidos en las aguas residuales.

En el séptimo capítulo se enlista la bibliografía consultada para la realización del presente trabajo.

CAPITULO 1

**TECNOLOGIAS PARA EL
TRATAMIENTO DE LAS
AGUAS RESIDUALES**

GENERALIDADES.

Para la industria y para la vida en general el agua es el compuesto más importante, por sus propiedades físicas y químicas y por el bajo costo que implica su uso. Por lo tanto, la falta de tratamiento del agua aunado con el crecimiento industrial, trae consigo la contaminación de lagos, ríos, mares y drenajes, ya que ésta, en muchas de las fábricas es contaminada directamente al emplearla como disolvente o reactante, como generador de fuerza mecánica y/o eléctrica y como medio de transferencia de calor (ya sea enfriando o calentando). Además, el agua contaminada no solamente procede del uso industrial, sino también de su uso doméstico, agrícola, ganadero, municipal, sanitario, etc.

Es de gran importancia que el agua contaminada reciba un tratamiento por dos razones primordiales:

- ◇ Es un recurso no renovable y que día a día escasea en mayor grado.
- ◇ Los niveles de contaminación generados por la industria son los más altos y peligrosos, ya que algunos de los desechos son altamente tóxicos y su descarga directa a mantos acuíferos provoca el desequilibrio de los ecosistemas.

Dependiendo de la procedencia del agua contaminada ésta tendrá características específicas. Es por ello que existe una amplia gama de tecnologías para el tratamiento de las aguas contaminadas, que van desde el empleo de métodos convencionales (sedimentadores, clarificadores, filtros, etc.) hasta el uso de técnicas específicas para la remoción de compuestos tóxicos (tratamientos térmicos). Para seleccionar la tecnología (tratamiento) más apropiada, se debe caracterizar al agua residual basándose en sus parámetros orgánicos, físicos y específicos.

1.1 Definición de Aguas Residuales.

Se define como agua residual, al agua que ha tenido un uso municipal, industrial, comercial, agrícola, pecuario o doméstico, a nivel público o privado, y que por tal motivo, ha sufrido una degradación en su calidad original (es decir, que sus propiedades físicas -color, temperatura, olor, pH, sabor, etc.-, químicas -cantidad de compuestos orgánicos, inorgánicos, metales, etc.- y biológicas -contenido de organismos patógenos- han sido alteradas por la presencia de compuestos o desechos orgánicos y/o inorgánicos, que el agua disuelve o arrastra al ser empleada en algún proceso industrial o de cualquier otra índole), en grado tal que:

- ◇ Su uso, ya sea como reactivo, disolvente o servicio auxiliar en algún proceso de producción provoque daños tales como: corrosión, taponamiento, incrustación, etc., a los equipos con los cuales tiene contacto o afecte la calidad del producto final.
- ◇ Su descarga a ríos, lagunas, mares, etc., generen severos daños a la ecología, debido a la presencia de compuestos tóxicos.

1.1.1 Su Impacto Ambiental.

La Necesidad de Tratar las Aguas Residuales.

Desde tiempos muy remotos la civilización humana se ha enfrentado a problemas de abastecimiento de agua potable. Aunque las ciudades solían fundarse en lugares provistos de agua, la disponibilidad de ésta resultaba pronto ser inferior a la demanda; de aquí surgía la necesidad de abastecimiento permanente del agua.

Dada la severa contaminación del agua provocada por el sistema de drenaje (dado a que en éste se mezclan las aguas de lluvia con las aguas residuales domésticas, municipales y en muchas de las ocasiones las industriales; debido a que no existen drenajes para cada tipo de agua residual existente), surgió la necesidad de dar un tratamiento químico al agua antes de proceder a su distribución para el consumo. Estas iniciativas se introdujeron durante el siglo XIX, dando lugar a las plantas depuradoras que conocemos en nuestros días.

En la actualidad se ha mantenido el auge e importancia en lo referente a prevenir la contaminación del agua. Los problemas que causa el agua contaminada en una región, se manifiestan en la muerte de flora y fauna acuáticas y daños a áreas de cultivo. Algunos contaminantes del agua que son absorbidos permanentemente por las plantas son los metales pesados y las bacterias patógenas; el agua contaminada con carbonatos, silicatos, boratos, cloruros y derivados petroquímicos, dan lugar a tierras áridas, duras, salitrosas y secas.

La contaminación del agua por desechos domésticos e industriales pueden causar enfermedades como: tifoidea, cólera, fiebre, disentería, etc. Por lo cual el tratamiento que se le debe dar a el agua residual tanto industrial como municipal, es de vital importancia.

Una descarga de agua residual que es tratada, evita problemas de taponamiento y corrosión en la red de desagüe; también dada la escasez del agua en la actualidad, después de tratarla puede ser reutilizada en calderas, servicios públicos, riego, etc.

Al cabo del tiempo, con el tratamiento de las aguas residuales, se ve beneficiado un país; ya que cada vez, se perfeccionan las técnicas existentes, surgiendo nueva tecnología y nuevas industrias.

La industria en México ha ido creciendo paulatinamente, cada vez son más los diferentes sectores industriales que existen. La mayoría son consumidores de agua y esto trae como consecuencia la contaminación de grandes volúmenes de este vital líquido, surgiendo la necesidad de eliminarle los elementos contaminantes.

Otro factor muy importante a considerar en el tratamiento de las aguas residuales son los costos del tratamiento global (es decir, el conjunto de todas las operaciones unitarias utilizadas para alcanzar el grado de remoción deseado de cada uno de los contaminantes presentes en el efluente residual); y por lo general estos dependen de:

- ◇ Los tipos de contaminantes presentes.
- ◇ Cantidades de los contaminantes.
- ◇ El volumen del efluente residual.
- ◇ La calidad final con que se desee obtener el agua tratada (dicha calidad, esta en función del uso posterior al cual sea destinado el efluente tratado).

1.1.2 Parámetros para Medir la Toxicidad de las Aguas Residuales.

La toxicidad, es una medida cualitativa que nos indica el grado de peligro o riesgo que puede causar una sustancia tóxica contenida, en este caso en el agua residual, ya sea a los seres humanos, a la fauna y/o a la flora del ecosistema en el cual se este descargando dicho efluente residual.

Existen diversos parámetros, mediante los cuales se puede cuantificar la materia orgánica e inorgánica contaminante presente en el agua residual; cada uno de ellos sirve para la cuantificación de contaminantes específicos.

Los parámetros típicos para medir la calidad del agua residual son:

1. **Parámetros orgánicos;** no miden un compuesto específico, sino más bien un grupo de constituyentes.
 - ◇ **Demanda Bioquímica de Oxígeno, DBO (Biochemical Oxygen Demand, BOD),** se refiere al oxígeno consumido debido a la actividad respiratoria de los organismos, principalmente bacterias, midiendo así la polución causada por éstos.

- ❖ Demanda Química de Oxígeno, DQO (Chemical Oxygen Demand, COD), mide la cantidad de carbón orgánico que se oxida a bióxido de carbono (CO_2).
- ❖ Carbón Orgánico Total, COT (Total Organic Carbon, TOC), mide la cantidad teóricamente oxidada a bióxido de carbono (CO_2) más algún material inorgánico oxidable.
- ❖ Grasas y Aceites, G&A (Oils and Grasses, O&G) e Hidrocarburos Totales de Petróleo, HTP (Total Petroleum Hydrocarbons, TPH), estos parámetros indican la presencia de aceites e hidrocarburos, los cuales pueden estar disueltos o libres, son útiles para medir la calidad orgánica del agua residual sólo cuando tales compuestos están presentes en grandes cantidades, como en las aguas residuales provenientes de una refinería.

2. **Parámetros físicos; algunos reflejan las cualidades estéticas de las aguas residuales, como:**

- ❖ **Color, afecta la calidad estética de los cuerpos receptores e interfiere en los procesos fotosintéticos del agua.**
- ❖ **Olor, puede ser causado por materia inorgánica y/o materia orgánica en estado de putrefacción.**

y otros reflejan el impacto negativo en los cuerpos receptores:

- ❖ **Sólidos Totales Suspendidos, STS (Total Suspended Solids, TSS).**
- ❖ **Potencial de hidrógeno (pH).**
- ❖ **Temperatura.**
- ❖ **Potenciales de oxidación/reducción (redox).**

3. Parámetros correspondientes a los contaminantes específicos; pueden ser de naturaleza orgánica y/o inorgánica. Ejemplos de éstos son amoníaco/óxido nítrico (NH_3/NO_3), fosfatos, metales pesados, surfactantes, sulfuros, fenoles, cianuro, etc.

Conociendo los valores de estos parámetros del agua residual en estudio, se conoce su calidad y el tratamiento requerido (el número y tipo de unidades elementales) para obtener un agua residual (efluente residual) dentro de los niveles de descarga permitidos (Ver tabla 1.1).

1.2 Clasificación y Características de la Aguas Residuales.

Desde el punto de vista de su origen y su composición, las aguas residuales se clasifican principalmente en:

- ◇ Pluviales
- ◇ Domésticas
- ◇ Industriales

1.2.1 Pluviales.

Formadas por el escurrimiento superficial de las lluvias, que fluyen desde los techos, pavimentos y otras superficies naturales del terreno.

Las lluvias depositan cantidades variables de agua en la tierra y gran parte de ella lava la superficie, al escurrir arrastra polvo, arena, hojas y otras basuras. Su composición es muy variable, dependiendo de la cantidad de contaminantes gaseosos presentes en el aire (que son disueltos por el agua) y los contaminantes que arrastra a su paso (tierra, sales, microorganismos, etc.).

Tabla 1.1 Resumen de los Límites más Importantes Permitidos para Descargar Aguas Residuales Industriales en General.

Parámetro	Efecto	Conc. máxima permitida (ppm)
Parámetros Orgánicos		
COT (TOC)	Puede ser tóxico, disminuye el oxígeno	-
DQO (COD)	Puede ser tóxico, disminuye el oxígeno	200 - 300
DBO (BOD)	Disminuye el oxígeno en las tomas de agua	50 - 200
G&A/HTP (O&G/TPH)	Daña la vegetación y animales silvestres	10 - 40
Parámetros Físicos		
STS (TSS)	Turbidez; tóxico para la vida acuática	50 - 200
Sólidos Sedimentables	Turbidez; tóxico para la vida acuática	1.0
pH	La alcalinidad o acidez son tóxicas para la vida acuática	6.0 - 9.0
Temperatura	Tóxica para la vida acuática	abajo de 40 °C
Color	Estético; destruye algas	2 unidades de color
Olor	Puede ser tóxico para la vida humana y acuática; Estético	-
Parámetros Específicos		
NH ₃ /NO ₃	Tóxico para la vida acuática; Eutroficación	1.0 - 10
Fosfatos (Totales)	Eutroficación	5
Nitrógeno (Total)	Tóxicos para la vida humana y acuática	10
Metales pesados	Tóxicos para la vida humana y acuática	0.1 - 5.0
Conductividad eléctrica	Tóxicos para la vida humana y acuática	2,500 $\mu\omega$ /cm
Surfactantes (Totales)	Tóxicos para la vida humana y acuática; Estético	0.5 - 1.0 total
Sulfuros	Tóxicos para la vida humana y acuática; Estético	0.01 - 0.1
Fenol	Tóxicos para la vida humana y acuática; Estético	0.1 - 1.0
Orgánicos tóxicos Tot.	Tóxicos para la vida humana y acuática	1.0 total
Cianuro	Tóxico para la vida humana y acuática	0.3

Fuentes: Choose Appropriate Wastewater Treatment Technologies y SEDESOL.

1.2.2 Domésticas.

Son las que contienen desechos humanos, animales y caseros. Son las exoneraciones corporales que forman parte de las aguas negras, mediante los sistemas hidráulicos de los retretes y en cierto grado, procedentes de los animales, que van a dar a las alcantarillas al ser lavados del suelo. Los desperdicios caseros proceden de las manipulaciones domésticas de lavado de ropa, baño, desperdicios de cocina, limpieza y preparación de alimentos y lavado de loza. Estos desechos contienen jabón, detergentes sintéticos, partículas de alimentos y grasas.

Al igual que las aguas pluviales, es difícil establecer su composición, ya que ésta depende en gran medida de la cantidad de desperdicios disueltos y suspendidos en ella.

1.2.3 Industriales.

Es el conjunto de aguas residuales propias de la actividad industrial que pueden poseer: materias primas utilizadas, productos de transformación o intermediarios y acabados, emisión o absorción de calor y aguas negras de la población laboral.

Adicionalmente al posible contenido de sustancias similares a las contenidas en las de uso doméstico, pueden aparecer elementos propios de la actividad industrial, entre los cuales pueden citarse: compuestos orgánicos e inorgánicos tóxicos, iones metálicos, productos químicos del tipo ácido, básico o inerte, hidrocarburos, detergentes, pesticidas, productos radioactivos, etc.

La composición de las aguas residuales industriales es muy variable, y es función tanto del tipo de industria que las desecha (químicas, alimenticias, petroquímicas, agrícolas, etc.) como de su producción. (Ver tabla 1.2)

Tabla 1.2 Principales Contaminantes de las Aguas Residuales Industriales.

Industria	Contaminantes e Definición	Cont. Normados
Química Básica	Fluorapatita, Sílice, Coque, Flúor, Pentóxido de fósforo y de Vanadio, Fósforo, Mercurio, Sodio, Amoníaco, Óxido Nítrico y Nitroso, Cloro, Azufre, Bióxido y Trióxido de Azufre, Trióxido de Cromo, Sulfato de Calcio, Ácidos Fluorhídrico, Fosfórico Nítrico, Clorhídrico, Sulfúrico y Crómico, Nitratos, Cloruro, Sulfato, Carbonato, e Hidróxido de Sodio	pH Sólidos totales y STS Temperatura Metales pesados Conductancia específica DBO y DQO
Petroquímica Básica	Monóxido y Bióxido de Carbón, Hidrógeno, Nitrógeno, Cobre, Níquel, Azufre, Amoníaco, Acetonitrilo, Dimetilacetamida, n-Metilpirrolidina, Metano, Metanol, Etano, Etileno, Butano, Butileno, Isobutanol, Propano, Gasolinas, Aceites, Xilenos, Nafta	pH Grasas y aceites Temperatura Metales pesados Compuestos tóxicos DQO y DBO Conductancia específica Sólidos totales Fenoles, Cromo, Plomo Mercurio, Níquel, Cobre Cianuro, Arsénico
Petroquímica Secundaria	Grasas y aceites, Fenol, Acrolina, Ftalatos, Benceno, Diclorobenceno, Nitrobenceno, Acrilonitrilo, Tolueno, Diclorofenoles, Hexaclorobenceno, Cianuros, Cobre, Platino, Zinc, Cromo, Níquel, Aluminio, Plata, Paladio, Vanadio, Bromo	pH Temperatura Conductancia específica DBO y DQO Grasas y aceites Fenoles, Cianuros Benceno, Tolueno Metales pesados Arsénico
Resinas Sintéticas	Materia Orgánica soluble e insoluble Fenoles Formaldehído Metanol Bases y Ácidos	pH Grasas y Aceites Temperatura DBO, DQO Sólidos, Fenol, Metanol Formaldehído Tolueno, Mercurio
Hule Sintético y Hulequímicos	Materia Orgánica soluble e insoluble Ácidos y Bases Metales pesados	pH DBO, DQO, STS Grasas y Aceites Temperatura, Benceno Aluminio, Cianuros Bismuto, Molibdeno Formaldehído, Fenol Acrilonitrilo, Etilbenceno

Fuentes: SEDESOL y Diario Oficial de la Federación.

Tabla 1.2 Principales Contaminantes de las Aguas Residuales Industriales.
(Continúa)

Categoría	Contaminantes e Definición	Cont. Normados
Adhesivos	Materia Orgánica soluble e insoluble Ácidos Sólidos totales Sólidos totales suspendidos	pH, STS, DBO y DQO Sólidos totales Temperatura Grasas y Aceites Nitrógeno total Fenol, Cianuros
Plaguicidas	Materia orgánica soluble e insoluble Tóxicos orgánicos Plaguicidas	pH, DQO y DBO Temperatura Sólidos totales Grasas y aceites Tóxicos, Clorobenceno Benceno, Nitrobenceno Tolueno, Fenol, Paratión Plag. organoclorados Plag. organofosforados Acido clorofenoxiacético
Fertilizantes	Presencia de ácidos Gran cantidad de sales Materia Orgánica	pH, DBO DQO y STS Temperatura Sólidos totales Fósforo, Nitrógeno Color, Fluoruros Conductividad eléctrica Metales pesados
Colorantes y Pigmentos (1)	Producción de ácidos Materia orgánica Sales Metales pesados Tóxicos orgánicos	pH, STS, DBO y DQO Temperatura Sólidos totales Conductancia específica Metales pesados Tóxicos orgánicos Cianuros, Cobre, Bromo Iodo, Formaldehído, Nitrobenceno, Plomo, Cromo, Fenol, Tolueno, Benceno, Clorobenceno, Cadmio, Titanio, Zinc
Jabones y Detergentes	Ácidos y Bases Materia Orgánica Sales Tóxicos Detergentes	pH, DBO y DQO Temperatura Conductancia específica Tóxicos orgánicos Tensoactivos no iónicos Tolueno, Benceno, ABS, Substancias activas al tiosulfato de cobalto

Fuentes: SEDESOL y Diario Oficial de la Federación.

(1) Normas que entraron en vigor a partir del día 10. de Mayo de 1995.

Tabla 1.2 Principales Contaminantes de las Aguas Residuales Industriales.
(Continúa)

Industria	Contaminantes e Definición	Carg. Normativa
Farmaquímica y Farmacéutica (1)	Ácidos y Bases Materia orgánica Disolventes orgánicos Grasas y aceites	pH, DQO, DBO y STS Temperatura Tóxicos orgánicos Grasas y aceites Conductancia específica Alcalinidad/acidez Cianuros, Cloruros Fósforo total Metales pesados Sustancias activas al azul de metileno Nitrógeno total Relación de adsorción de sodio Sólidos sedimentables Sólidos disueltos totales Sulfuros, Temperatura Tóxicos orgánicos Unidades de toxicidad aguda
Ácidos, Bases y Sales (1)		pH, DQO y STS Fósforos totales Plomo, Cadmio, Cobre Arsénico, Hierro, Plata Mercurio, Cianuros Cromo hexavalente Cloruros, Niquel, Zinc Color, Sulfatos, Sulfuros Alcalinidad/acidez Sólidos sedimentables Sustancias activas al azul de metileno Tóxicos orgánicos Turbiedad
Curtiduría (1)	Materia orgánica Grasas y aceites Sales, Ácidos y Bases Detergentes Cromo	pH, STS, DBO y DQO Temperatura Conductancia específica Grasas y aceites Detergentes, Cromo Sólidos totales, fenol

Fuentes: SEDESOL y Diario Oficial de la Federación.

(1) Normas que entraron en vigor a partir del día 1o. de Mayo de 1995.

Tabla 1.2 Principales Contaminantes de las Aguas Residuales Industriales.
(Continúa)

Industria	Contaminantes o Definición	Cent. Normados
Vitivinícola (1)	Son las que provienen de la elaboración de los vinos de uva y fermentación de otras frutas, y que contienen: lías, hollejos, semillas, pulpa o bagazo, sustancias características de la materia prima y aguas de lavado.	pH, DQO, DBO y STS Grasas y aceites Sólidos sedimentables Fósforo, Nitrógeno, Materia flotante Color, Coliformes totales Relación de adsorción de sodio, Temperatura
Destilería (1)	Proviene de la fabricación de: alcohol etílico, aguardientes y bebidas alcohólicas destiladas como: brandy, ron, whisky, tequila, vodka, ginebra, mezcal, charanda entre otras. Y que contienen vinazas, azúcares y polisacáridos, entre otros.	pH, DBO, DQO y STS Grasas y aceites Sólidos sedimentables Fósforo, Nitrógeno, Color, Conductividad eléctrica Materia flotante Metales pesados Temperatura Relación de adsorción de sodio.
Galvanoplastia (1)	Proviene de la actividad de transformación metálica, que consiste en depositar a través de procesos electrolíticos, una capa metálica sobre la superficie de alguna pieza sólida. Los principales contaminantes son metales.	pH, DBO, DQO y STS Grasas y aceites Cromo hexavalente Cromo total, Manganeso Cobre, Níquel, Hierro, Zinc, Cadmio, Cianuros Plomo, Aluminio, Bario Sólidos disueltos totales Tóxicos orgánicos Temperatura Unidades de toxicidad aguda Conductividad eléctrica Metales pesados
Aceites y Grasas Comestibles de Origen Animal y Vegetal (1)	Proviene de los procesos de extracción por prensado y/o solventes, refinación (desgomado, neutralizado, blanqueado, deodorizado, desencerado y/o lvernado), fraccionación, acidulación e hidrogenación.	pH, DQO, DBO y STS Gasas y aceites Sólidos sedimentables Conductividad eléctrica Fósforo total Sólidos disueltos totales Sustancias activas al azul de metileno Temperatura Tóxicos orgánicos

Fuentes: SEDESOL y Diario Oficial de la Federación.

(1) Normas que entraron en vigor a partir del día 1o. de Mayo de 1995.

Tabla 1.2 Principales Contaminantes de las Aguas Residuales Industriales.
(Continúa)

Industria	Contaminantes o Definición	Cont. Normados
Sistema de Alcantarillado o Drenaje (2)	Aquellas que son desechadas después de su uso doméstico y municipal.	pH, STS, DBO y DQO Grasas y aceites Sólidos sedimentables Sustancias activas al azul de metileno Conductividad eléctrica Color, Fósforo total Materia flotante Metales pesados Nitrógeno total Sólidos disueltos totales Tóxicos orgánicos Hidrocarburos
Componentes Eléctricos y Electrónicos (1)	Los que provienen de las actividades de la manufactura de todo componente, artículo o ensamble que produzca corriente eléctrica en cualquiera de sus formas y/o la utilice para su funcionamiento.	pH, DQO, DBO y STS Grasas y aceites Conductividad eléctrica Cromo hexavalente Plomo, Cadmio, Níquel Cobre, Zinc, Fluoruros Cianuro, Cromo total Color, Temperatura Fósforo total Tóxicos orgánicos Sólidos sedimentables Metales pesados Unidades de toxicidad aguda
Preparación, Conservación y Envasado de Frutas, Verduras, Legumbres y/o Congelados (1)	Los que provienen de las empresas que reciben la materia prima en fresco para su procesamiento, el cual puede ser: recortado, lavado, blanqueado o escaldado, extraído, concentrado, empaçado en fresco o congelado.	pH, DBO, DQO y STS Grasas y aceites Sólidos sedimentables Fósforo total Materia flotante Nitrógeno total Sólidos disueltos totales Temperatura, Color Turbiedad Plaguicidas

Fuentes: SEDESOL y Diario Oficial de la Federación.

(1) Normas que entraron en vigor a partir del día 1o. de Mayo de 1995.

(2) Normas que entran en vigor hasta el día 1o. de Enero de 1997.

1.3 Definición de Tratamiento de Aguas Residuales.

El tratamiento de las aguas negras o residuales es el proceso por medio del cual los sólidos (suspendidos y disueltos), los líquidos (disueltos y emulsificados) y los gases (disueltos) presentes en la corriente residual son separados parcialmente, haciendo que el resto de los sólidos orgánicos complejos putrescibles queden convertidos en sólidos minerales o en sólidos orgánicos relativamente estables. La magnitud de este cambio depende del proceso de tratamiento empleado.

La selección del método o sistema de tratamiento más adecuado para un determinado tipo de desecho líquido, deberá hacerse teniendo en cuenta como metas: el conjuntar la máxima eficiencia con el mínimo costo, no causar efectos negativos en el ambiente, recuperación de metales y reutilización de la fase acuosa para la generación de vapor, como agua de enfriamiento y calentamiento, riego, servicios sanitarios, etc.

El tratamiento de aguas residuales tiene dos objetivos primordiales:

- ✦ Tratar los efluentes industriales con la posibilidad de reutilizar los caudales de agua que están contaminados. Dado que una gran cantidad de actividades requieren agua, de no muy alta calidad (es decir, para uso sanitario, generación de vapor, agua de enfriamiento, etc.), en donde los contaminantes no eliminados, no dañen la vida humana, ecosistemas o los equipos de proceso involucrados.
- ✦ Cumplir con los lineamientos expresados en el Reglamento de Aguas Residuales que entró en vigor en 1971 y la Norma Oficial Mexicana *NOM-063-ECOL-1994* a la *NOM-074-ECOL-1994* que entró en vigor a partir del 1o. de Mayo de 1995, las cuales serán vigiladas por la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos por conducto de la Comisión Nacional del Agua y en Coordinación con la Secretaría de Marina (en el caso de que el efluente sea descargado al mar); las sanciones serán aplicadas conforme a lo dispuesto por la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, la Ley de Aguas Nacionales y demás ordenamientos jurídicos aplicables.

1.4 Tipos de Tratamientos de Aguas Residuales.

El grado de tratamiento requerido para un agua residual depende fundamentalmente de los límites de vertido para el efluente.

En general el tratamiento de aguas residuales se clasifica en cuatro niveles: tratamientos primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios. Cada nivel de tratamiento está dirigido hacia la remoción de contaminantes específicos. Los tratamientos primarios involucran un simple proceso físico que remueve sólidos y aceites suspendidos; los tratamientos secundarios están diseñados para remover material soluble no removido por métodos físicos y los tratamientos terciarios y cuaternarios son usados para mejorar la calidad del efluente removiendo contaminantes específicos que no fueron eliminados durante los tratamientos primarios y secundarios.

En la figura 1.1 se muestra la secuencia global de un tratamiento de aguas residuales dependiendo de los contaminantes que contenga.

1.4.1 Tratamientos Físicos.

Los tratamientos físicos traen consigo un cambio físico en las propiedades de las aguas residuales mientras que su naturaleza química permanece inalterada. En estos tratamientos las propiedades físicas del agua residual son manipuladas convenientemente para remover los contaminantes de las corrientes residuales que los contienen.

Los procesos de tratamiento físico típicamente empleados en la industria del tratamiento de las aguas residuales son: (Ver tabla 1.3)

Tabla 1.3 Tratamientos Físicos para Aguas Residuales.

Separación por Gravedad	Aceites Libres Sólidos Suspendidos	Bajo costo Mantenimiento ocasional Sin elementos mecánicos Relativamente seguro Fácil de operar Bajos costos de energía	Generación de emisiones volátiles No remueve constituyentes disueltos Eliminación final de residuos aceitosos y lodosos
Flotación de Aire	Aceites y Grasas Emulsificados Sólidos Finamente Suspendidos	Rompe emulsiones mecánicas Bajo costo Relativamente seguro	Generación de emisiones volátiles No remueve constituyentes disueltos No rompe emulsiones químicas Requiere aditivos químicos Eliminación de la espuma generada Mantenimiento complicado Altos costos de energía
Coalescencia de Aceites	Aceites Libres y Emulsificados	Mantenimiento ocasional Sin elementos mecánicos Rompe emulsiones químicas Mayor remoción de aceites No requiere de aditivos químicos Relativamente seguro Fácil de operar Bajos costos de energía	No remueve constituyentes disueltos Eliminación final de aceites No rompe emulsiones químicas
Evaporación	Compuestos Orgánicos Volátiles Reducción del Volumen de Agua	Reduce el volumen de agua Remueve contaminantes disueltos Relativamente seguro Fácil de operar	Generación de emisiones contaminantes Altos costos de energía Susceptible al ensuciamiento Mantenimiento complicado

Fuente: Choose Appropriate Wastewater Treatment Technologies.

Tabla 1.3 Tratamientos Físicos para Aguas Residuales. (Continúa)

Filtración	Aceites Libres y Emulsificados Sólidos Suspendidos	Remueve contaminantes disueltos Relativamente seguro Fácil de operar Bajos costos de energía	Susceptible al ensuciamiento Requiere lavado Crecimiento bacterial Generación de malos olores Continuo mantenimiento
Adsorción con Carbón Activado	Compuestos Orgánicos Algunos Compuestos Inorgánicos	Remueve contaminantes disueltos Relativamente seguro Fácil de operar Bajos costos de capital	Susceptible al ensuciamiento Crecimiento bacterial Generación de malos olores Continuo mantenimiento Eliminación o regeneración del carbón activado
Remoción con Vapor o Aire	Compuestos Orgánicos Volátiles Compuestos Orgánicos Semivolátiles	Remueve contaminantes disueltos Poco seguro Bajos costos de capital	Altos costos de energía Mantenimiento complicado Susceptible al ensuciamiento Generación de emisiones contaminantes No remueve compuestos inorgánicos
Extracción Líquido/Líquido	Compuestos Orgánicos Algunos Compuestos Inorgánicos	Remueve compuestos disueltos Poco seguro Fácil de operar Bajos costos de inversión	Generación de emisiones contaminantes Altos costos de energía Mantenimiento complicado Flujo residual adicional para tratar

Fuente: Choose Appropriate Wastewater Treatment Technologies.

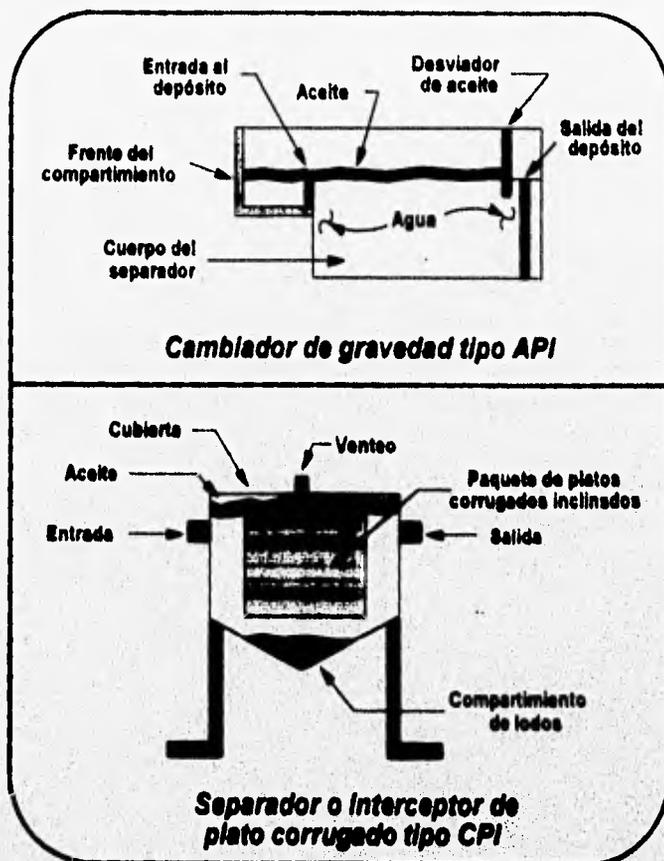


Figura 1.2 Dispositivos Usados para la Separación por Gravedad.

1. Cambiador de gravedad tipo API.- usualmente son pilletas sólidas rectangulares empotradas en el suelo, con los cuales se logra una separación efectiva si las aguas residuales permanecen largos periodos de tiempo en condiciones de reposo; y cuando las gotas de aceite han ascendido a la superficie, éstas deben ser eliminadas mediante desnatado.

2. Separadores o interceptores de plato corrugado (CPI).- Utilizan un medio insertado dentro de la cámara de gravedad para incrementar el área superficial sobre la cual fluye el agua residual y de esta manera acelerar el ascenso de las gotas de aceite.

❖ Flotación de aire: usado como tratamiento secundario, es un acelerador de los métodos de separación gravitacional, siendo útil para remover grasas y aceites presentes en la corriente residual mecánicamente emulsificados (o sea finamente divididos por mezclado turbulento, presurización o bombeo centrífugo) que para flotar naturalmente requieren de amplios espacios de tiempo, presentando un grave problema para los separadores por gravedad convencionales. El uso de una corriente de aire hace que las burbujas de aceite finamente dispersadas, se aglomeren, logrando que estos aglomerados floten hacia la superficie formando una capa espumosa. De este sistema existen dos arreglos diferentes. (Ver figura 1.3)

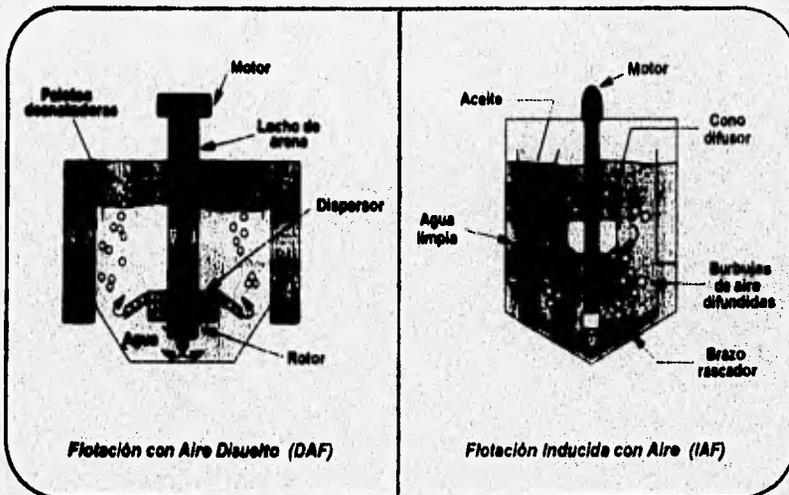


Figura 1.3 Métodos de Separación por Gravedad Empleando Aire.

1. Sistema de flotación con aire disuelto (DAF), en el cual se introduce el aire al sistema bajo presión hacia el fondo del recipiente, como las burbujas de aire (ahora con una baja presión) van hacia la parte superior, aglomeran las pequeñas gotas de aceite, ayudando de esta forma a disminuir su gravedad específica y provocar un ascenso más rápido.
 2. Sistema de flotación con aire inducido (IAF), el aire es introducido mediante un rotor y dispersado usando difusores de aire, consiguiendo el mismo efecto que en un separador DAF.
- ◇ Coalescencia de aceites: puede ser usada como tratamiento primario o secundario, consiste en el uso de un filtro fijo (material fibroso atrayente del aceite) por el cual las gotas de aceite tienen gran afinidad; cuando las emulsiones agua/aceite son forzadas a través del dispositivo, las gotas de aceite (su tamaño se mide en micrones) crecen y pasan a través del dispositivo para después subir a la superficie del agua y ser removidas por desnatado.
 - ◇ Evaporación: ésta involucra la vaporización de un líquido o pasta viscosa, siendo el objetivo concentrar una solución compuesta de un solvente volátil y un soluto menos volátil. Esta tecnología es útil para corrientes residuales que contienen una alta concentración de sólidos o cuando la minimización del volumen de la fase líquida es necesaria para reducir los costos de eliminación. Los sistemas evaporadores más comunes son los de: película descendente, película ascendente y recirculación forzada.
 - ◇ Filtración: los sistemas de filtración pueden separar aceite libre y emulsificado, así como sólidos suspendidos, utilizando como material filtrante vidrio, cerámica porosa, metales, plásticos, arena, antracita, grafito, etc., los sistemas de filtración son susceptibles a la formación de espuma y al taponamiento, especialmente en corrientes residuales donde hay sólidos presentes.

- ❖ Adsorción con carbón activado: tratamiento secundario que involucra el uso de carbón activado con alta área superficial; puede usarse para remover una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Durante el proceso se eliminan un gran número de compuestos simultáneamente (el proceso es no-específico) y debería considerarse generalmente para la eliminación de compuestos orgánicos no-polares, de baja solubilidad y/o alto peso molecular.

La adsorción en carbón activado es realizada con carbón activado en polvo (PAC) en reactores de mezclado completo (ver figura 1.4 a y b) y carbón activado granular (GAC) en reactores de columna o lecho fluidizado (ver figura 1.4 c y d). Los adsorbedores de columna se operan por lo general en pares, cuando el carbón de la primer columna se satura de contaminantes, ésta sale a regeneración mientras la segunda columna continúa operando.

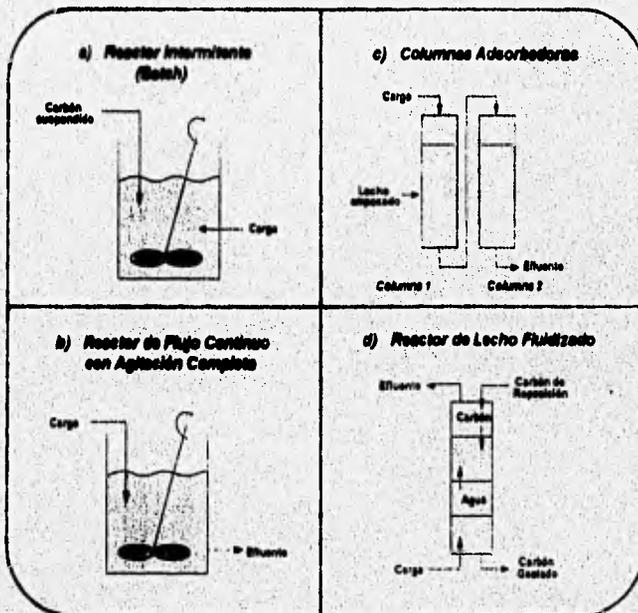


Figura 1.4 Sistemas para Remover Contaminantes por Adsorción con Carbón Activado en Polvo (a y b) y Granulado (c y d).

- ✧ **Remoción con aire/vapor:** tratamiento físico en el cual los contaminantes disueltos son transferidos de la fase líquida a la gaseosa. La remoción con aire esta regulada por la relación de equilibrio de la Ley de Henry; por lo tanto, el proceso sólo aplica a contaminantes volátiles abajo de las condiciones atmosféricas normales. La clave para la remoción con vapor está en el equilibrio vapor/líquido entre el agua y el compuesto orgánico, pudiéndose remover algunos contaminantes semivolátiles o más solubles. (Ver figura 1.5)

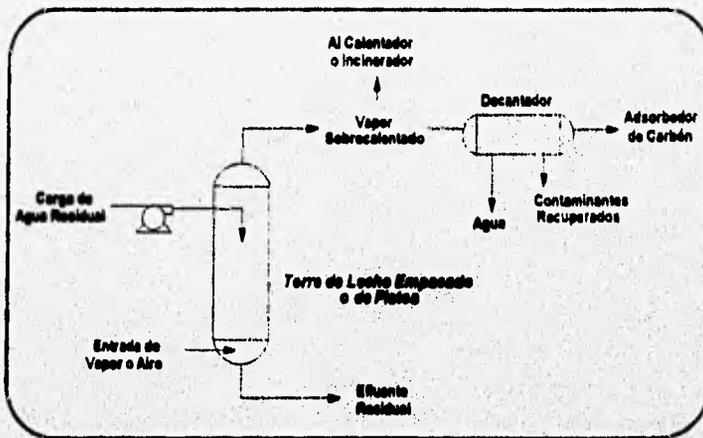


Figura 1.5 Sistema de Remoción con Vapor o Aire.

- ✧ **Extracción líquido-líquido:** es la separación de constituyentes de una solución líquida por contacto con otro líquido en el cual los constituyentes son más solubles. El segundo líquido, o solución extrayente, es prácticamente inmiscible en agua a las condiciones de extracción. Los constituyentes al ser transferidos de una fase a otra no sufren cambio químico. La extracción es aplicable para constituyentes que son completamente miscibles tanto en el solvente con el cual se va a realizar la extracción como en el agua. (Ver figura 1.6)

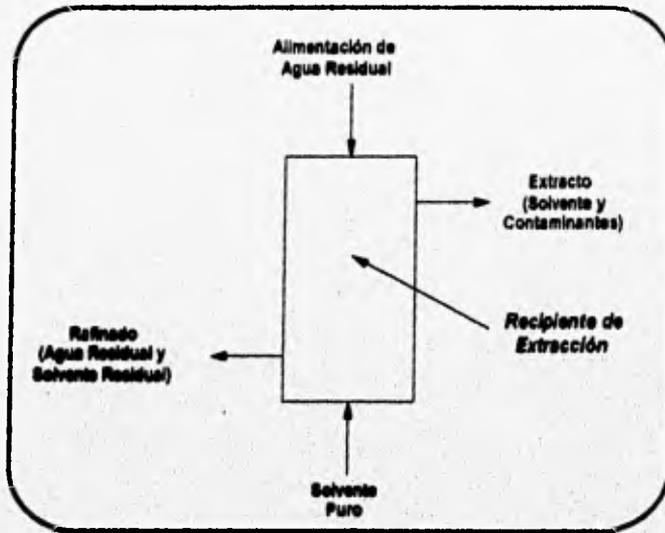


Figura 1.6 Remoción de Contaminantes Mediante un Sistema de Extracción Líquido-Líquido.

1.4.2 Tratamientos Químicos.

Los tratamientos químicos manipulan las propiedades químicas de los contaminantes para facilitar su degradación o remoción del agua residual. Los productos finales del proceso de la descomposición química pueden entonces ser fácilmente separados del flujo residual, o ser inofensivos y no causar problemas si permanecen en la solución (tal como el bióxido de carbono o el agua).

Los procesos de tratamiento químico más comúnmente empleados en el tratamiento de las aguas residuales industriales son: (Ver tabla 1.4)

Tabla 1.4 Tratamientos Químicos para Aguas Residuales.

Precipitación Química	Compuestos Inorgánicos Metales	Remueve contaminantes disueltos Mantenimiento ocasional Recuperación de metales Relativamente seguro Bajas costos de energía Fácil de operar	Generación de emisiones contaminantes Apropiado manejo y almacenamiento de reactivos Eliminación de residuos tóxicos Remoción selectiva Regulere de aditivos químicos
Recuperación Electrolytica	Altas Concentraciones de Compuestos Orgánicos, Inorgánicos y Metales	Remueve contaminantes disueltos Recuperación de metales Relativamente seguro Fácil de operar No se generan residuos tóxicos	Altos costos de capital y operación Remoción selectiva Mantenimiento complicado Altos costos de energía Susceptible al ensuciamiento
Intercambio Iónico	Bajas Concentraciones de Compuestos Orgánicos, Inorgánicos y Metales	Remueve contaminantes disueltos Recuperación de Metales Relativamente seguro Fácil de operar Reutilización del agua tratada	Altos costos de capital y operación Remoción selectiva Mantenimiento difíciloso Altos costos de energía Susceptible al ensuciamiento
Osmosis Inversa	Bajas Concentraciones de Compuestos Orgánicos, Inorgánicos y Metales	Remueve contaminantes disueltos Recuperación de Metales Relativamente seguro Fácil de operar Reutilización del agua tratada	Altos costos de capital y operación Remoción selectiva Mantenimiento complicado Altos costos de energía Susceptible al ensuciamiento
Oxidación y Reducción Química	Altas Concentraciones de Compuestos Orgánicos y algunos Inorgánicos	Remueve contaminantes disueltos Alto grado de tratamiento No genera flujos residuales	Altos costos de capital y operación Remoción selectiva Mantenimiento complicado Dificultad durante la operación Altos costos de energía

Fuente: Choose Appropriate Wastewater Treatment Technologies.

- ◇ **Precipitación Química:** es un tratamiento primario o secundario ampliamente aplicado para la remoción de metales (incluyendo As, Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Ta y Zn) u otros materiales capaces de asentarse en el flujo residual. En este proceso, los contaminantes solubles son convertidos a otros compuestos insolubles por medio de reacciones químicas (adición de un precipitante químico) entre el metal soluble y el agente precipitante, o por cambios en la composición del solvente que disminuyen la solubilidad del contaminante. Cuando los metales disueltos son convertidos a sus formas insolubles, éstos pueden ahora ser eliminados mediante floculación o mezclando a bajas velocidades, con o sin adición de coagulantes. (Ver figura 1.7)

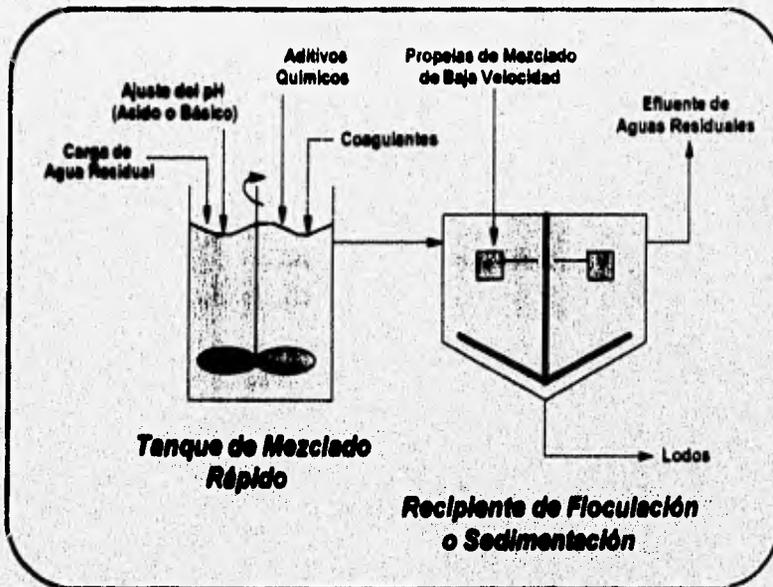


Figura 1.7 Sistema de Precipitación Química

- ♦ **Recuperación Electrolítica:** esta unidad elemental puede ser utilizada en la etapa secundaria, terciaria o cuaternaria del tratamiento de las aguas residuales, es usado primordialmente para la recuperación de metales (tales como Cu, Zn, Ag, Cd, Au y otros metales pesados, no aplica para el Níquel por su bajo potencial de reducción) de las corrientes residuales. Este proceso involucra reacciones de oxidación y reducción que tienen lugar en la superficie de electrodos conductivos (ánodo y cátodo) inmersos en un medio químico a los que se les aplica un potencial eléctrico. El ion metálico es reducido a su forma elemental en el cátodo, mientras compuestos como oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y cloro se desprenden del ánodo. El proceso tiene mayor eficiencia al ser aplicado a flujos residuales que contienen metales en altas concentraciones (mayores a 1,000 ppm). (Ver figura 1.8)



Figura 1.8 Esquematación del Proceso de Recuperación Electrolítica.

✧ Intercambio iónico: tratamiento secundario, terciario o cuaternario usado más frecuentemente en el acondicionamiento de aguas para la remoción de iones que imparten dureza (Ca y Mg); y con menor frecuencia para el tratamiento de aguas residuales eliminando hierro y magnesio. Este proceso involucra el intercambio de un ion retenido en la superficie sólida (resina sintética de intercambio iónico) con un ion de carga similar que está presente en el flujo residual. Los intercambiadores catiónicos son aquellas resinas que tienen cationes intercambiables, mientras que los intercambiadores aniónicos contienen aniones intercambiables. Existen muchos tipos de intercambio iónico, recibiendo diferentes nombres según los compuestos usados:

1. **Ablandamiento o Suavización:** se logra mediante la adición de productos químicos y depende de la conversión de los compuestos solubles en el agua, que son responsables de la dureza (carbonatos) a compuestos insolubles, los cuales pueden entonces ser removidos por separación mecánica.
2. **Ablandamiento con zeolitas:** estos procesos incluyen el intercambio del ion sodio, generalmente descrito como ablandamiento por zeolitas de sodio; intercambio del ion hidrógeno, o ablandamiento por hidrógeno usualmente empleado en combinación con ablandamiento con zeolita de sodio o intercambio aniónico, que generalmente sigue al intercambio de iones hidrógeno para efectuar la desmineralización o desionización, pero también aplicado a la remoción de iones específicos como en la desalcalinización. La suavización con zeolita consiste en pasar el agua a través de un lecho de material que posee la propiedad de remover el calcio y magnesio del agua y reemplazar estos iones con sodio o potasio. El intercambio tiene lugar rápidamente, de tal manera que el agua cruda, a su paso por el lecho de zeolita. Dependiendo del tipo de resina utilizada, el proceso efectuado elimina en cantidades diferentes los iones presentes en el agua y por lo tanto, tienen nombres diferentes. (Ver figura 1.9)

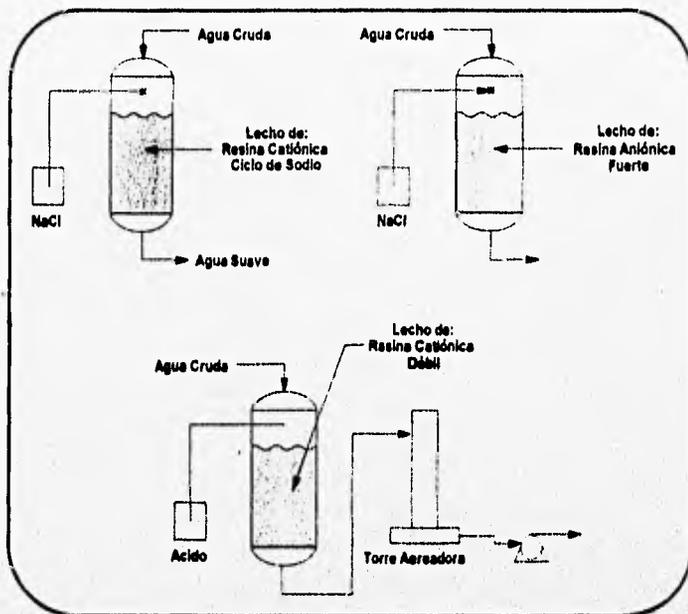


Figura 1.9 Sistemas de Intercambio Iónico en Aguas Residuales.

3. **Desionización y Desmineralización:** a partir del desarrollo de las resinas de intercambio iónico, ha sido posible producir agua de alta pureza mediante un proceso de intercambio iónico en dos pasos, llamado "desmineralización" y "desionización". El primer paso en este proceso, es el intercambio catiónico de hidrógeno, el efluente, contiene los ácidos de los aniones originalmente presentes en el agua cruda, los cuales son removidos al hacerse pasar a través de un lecho cambiador de aniones. (Ver figura 1.10)

En la figura 1.11 se hace una comparación de eficiencias, de algunos de los métodos de intercambio iónico antes citados.

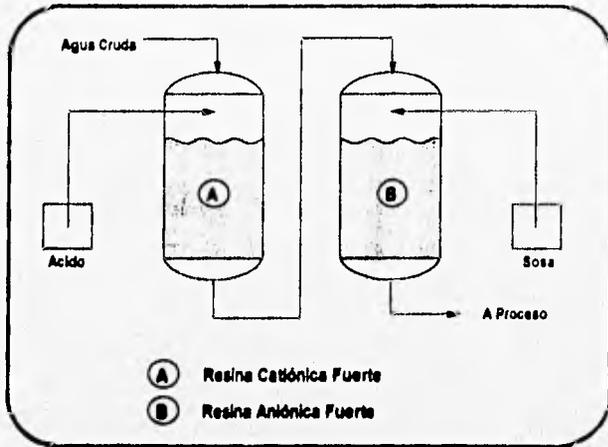


Figura 1.10 Proceso de Desmineralización de Agua Residual.

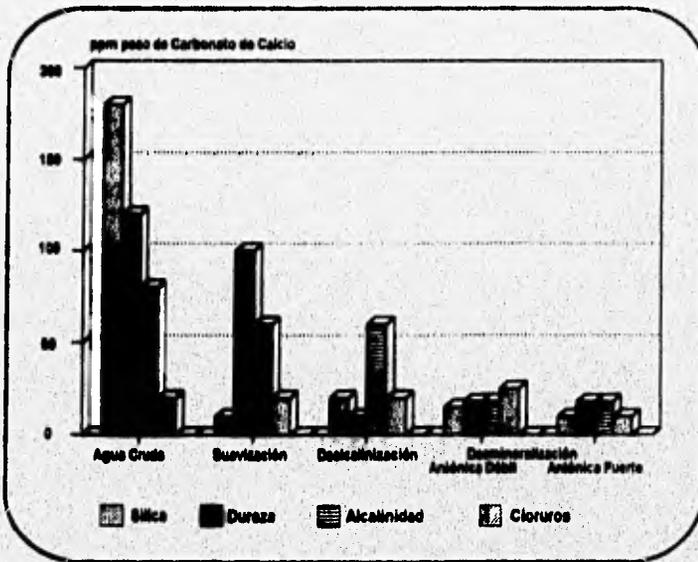


Figura 1.11 Eficiencia de Remoción, Obtenida con los Diferentes Procesos de Intercambio Iónico.

- ✧ **Osmosis Inversa:** este proceso secundario, terciario o cuaternario consiste en la transferencia del agua a través de una membrana semipermeable separando soluciones con diferentes concentraciones (normalmente el agua se transfiere de un sitio de mayor concentración hacia uno diluido). La membrana es permeable al agua, pero retiene a los contaminantes disueltos tales como sales o compuestos de alto peso molecular. Con la ósmosis inversa se logra obtener un efluente de alta pureza. (Ver figura 1.12)

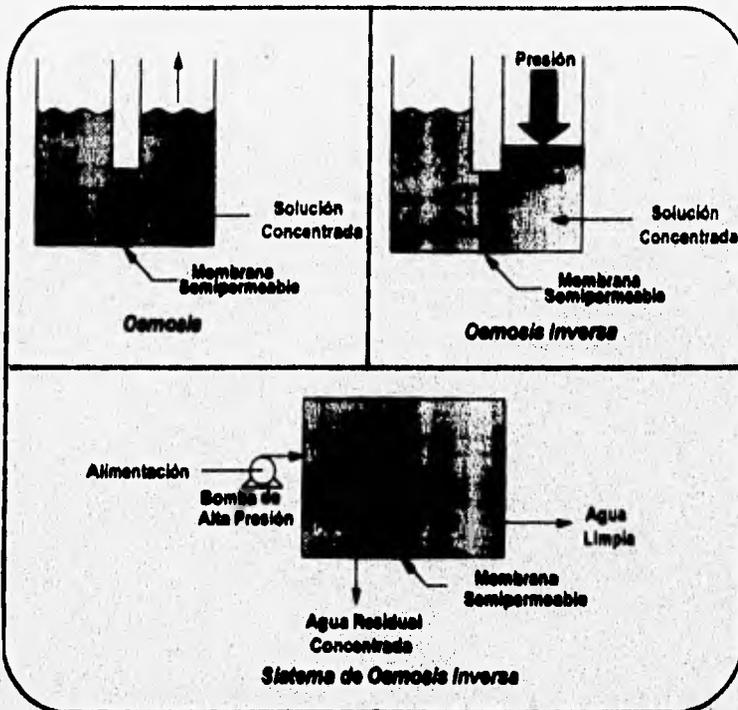


Figura 1.12 Sistemas de Osmosis Inversa Empleados para Concentrar Residuos y Recuperar el Agua Purificada y/o los Contaminantes Presentes.

- ◇ Oxidación y Reducción Química: son tratamientos secundarios o terciarios mediante los cuales se cambia o se degrada al contaminante (usualmente un compuesto orgánico o un metal pesado) basándose específicamente en su constitución química, para reducir su toxicidad. Este proceso consiste de un par de reacciones en las cuales uno de los reactantes pierde electrones (oxidación) mientras que las moléculas del otro reactante ganan los electrones perdidos (reducción). Para la aceleración de este tipo de tratamientos puede hacerse uso de catalizadores tales como: hidroperóxido, ozono, hipoclorito de sodio o de calcio entre otros.

1.4.3 Tratamientos Térmicos.

Los procesos de tratamiento térmico utilizan temperaturas elevadas generalmente cercanas al punto crítico del agua para causar la destrucción o descomposición de los contaminantes. Las especies metálicas son descompuestas a su forma elemental, cenizas o gases puros, mientras que los compuestos orgánicos son descompuestos a bióxido de carbono, agua, gases halógenos o haluros.

Los procesos de tratamiento térmico empleados en el tratamiento de las aguas residuales son: (Ver tabla 1.5)

- ◇ Oxidación con Aire Húmedo: este proceso ocurre cuando un compuesto orgánico u oxidable en fase acuosa es mezclado con aire a temperaturas en el rango de 150 - 325 °C y presiones entre 2,000 - 20,000 KPa. Los compuestos orgánicos son oxidables estequiométricamente a CO_2 y H_2O . La eficiencia de la reacción es del 100.00 %.

Tabla 1.5 Tratamientos Térmicos para Aguas Residuales.

Oxidación con Aire Húmedo	Altas Concentraciones de Compuestos Orgánicos y Compuestos Tóxicos	Remueve contaminantes disueltos Proceso destructivo No requiere tratamiento secundario para los residuos generados	Altos costos de energía Altos costos de capital y operación Dificultad en el mantenimiento Alto grado de peligrosidad Dificultad durante la operación
Oxidación Supercrítica	Altas Concentraciones de Compuestos Orgánicos y Compuestos Tóxicos	Remueve contaminantes disueltos Proceso destructivo No requiere tratamiento secundario para los residuos generados Puede mantenerse por sí mismo	Altos costos de energía Altos costos de capital y operación Dificultad en el mantenimiento Alto grado de peligrosidad Dificultad durante la operación
Incineración	Altas Concentraciones de Compuestos Orgánicos Tóxicos	Remueve contaminantes disueltos Proceso destructivo	Altos costos de energía Altos costos de capital y operación Dificultad en el mantenimiento Alto grado de peligrosidad Dificultad durante la operación Se requiere tratar los gases generados

Fuente: Choose Appropriate Wastewater Treatment Technologies.

- ✧ **Oxidación Supercrítica:** este proceso se usa cuando las reacciones de oxidación producen la energía suficiente para mantener la reacción. Mediante este proceso se explotan las propiedades del agua a presión y temperatura crítica (374 °C y 23.5 MPa). Bajo estas condiciones, las sustancias orgánicas se vuelven completamente miscibles y las sales son insolubles. La eficiencia de la reacción es del 100.00 %.

- ✧ **Incineración o Inyección Líquida:** es un proceso térmico mediante el cual se logra la completa destrucción del residuo, aplicándose sólo a residuos especiales que no pueden ser tratados usando otras tecnologías (ciertos metales pesados, bifenoles policlorinados -PCBs- o dioxinas). El residuo líquido es directamente quemado o inyectado dentro de una cámara de combustión en un incinerador. El valor de calentamiento de los residuos y la energía necesaria para llevar el residuo a temperaturas de combustión son los factores críticos que deben ser considerados. El grado de tratamiento es del 100.00 % para la mayoría de los constituyentes orgánicos de interés.

1.4.4 Tratamientos Biológicos.

Los procesos de tratamiento biológico utilizan mecanismos bioquímicos y biológicos para llevar a cabo un cambio químico en las propiedades de los contaminantes de interés. Las propiedades químicas son alteradas bajo la acción de una amplia variedad de microorganismos para causar la descomposición del compuesto dentro de la corriente residual. El objetivo del tratamiento biológico es estabilizar las sustancias orgánicas en la corriente residual, así la degradación no ocurre en el sistema de distribución del agua residual o en el receptor principal de ésta. Los productos finales de la degradación microbiana son células nuevas, CO₂, H₂O, haluros, N₂ elemental y sulfuro, calor y energía en exceso. Frecuentemente, la descomposición de compuestos orgánicos no es completa, formándose compuestos de bajo peso molecular, tal como alcoholes, cetonas, y ácidos orgánicos.

Sin embargo, estos compuestos son de baja toxicidad para los microorganismos o vida acuática y son fácilmente biodegradados bajo condiciones apropiadas.

Los procesos de tratamiento biológico típicos son: (Ver tabla 1.6)

- ◇ **Lodos Activados:** este proceso se emplea cuando se dispone de un terreno de poca extensión y se desea reducir el tiempo de degradación de los residuos. Los lodos activados consisten de una mezcla líquida de microorganismos suspendidos, oxígeno disuelto, compuestos orgánicos y nutrientes continuamente agitados o aerados. La materia biológica esta en contacto con el oxígeno, nutrientes y materia orgánica para degradar los compuestos orgánicos a CO_2 y H_2O (idealmente), los cuales permanecen en la mezcla. (Ver figura 1.13)

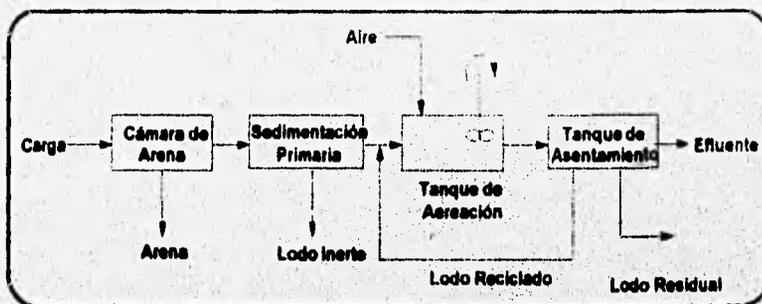


Figura 1.13 Proceso de Degradación Biológica de Residuos, Mediante el Sistema de Lodos Activados.

- ◇ **Estanque de Estabilización o Lagunas Aereadas:** estos procesos requieren de un terreno de gran extensión. El proceso de estabilización requiere de estanques grandes y poco profundos, que contienen bacterias y algas para estabilizar la materia orgánica presente en la corriente residual. Al ser poco profundos, la luz y el oxígeno penetran

Tabla 1.6 Tratamientos Biológicos para Aguas Residuales.

Lodos Activados	Bajas Concentraciones de Compuestos Orgánicos y algunos Inorgánicos	Remueve contaminantes disueltos Mantenimiento ocasional Proceso destructivo Relativamente seguro Bajos costos de capital Relativamente fácil de operar	Generación de emisiones contaminantes Apropiado manejo y almacenamiento de reactivos Eliminación de residuos lodosos Remoción selectiva Requiere de aditivos químicos
Lagunas Aereadas Estanques de Estabilización	Bajas Concentraciones de Compuestos Orgánicos y algunos Inorgánicos	Remueve contaminantes disueltos Mantenimiento ocasional Proceso destructivo Relativamente seguro Bajos costos de capital Bajos costos de energía Fácil de operar Ocasional generación de lodos residuales	Altos costos de capital y operación Remoción selectiva Mantenimiento complicado Altos costos de energía Susceptible a el ensuciamiento
Filtros por Goteo Reactores de Pelicula Fija	Bajas Concentraciones de Compuestos Orgánicos y algunos Inorgánicos	Remueve contaminantes disueltos Mantenimiento ocasional Proceso destructivo Relativamente seguro Baja generación de lodos residuales	Altos costos de capital y operación Remoción selectiva Mantenimiento dificultoso Altos costos de energía Susceptible al ensuciamiento
Degradación Anaerobia	Bajas Concentraciones de Compuestos Orgánicos y algunos Inorgánicos	Remueve contaminantes disueltos Proceso destructivo Tratamientos de residuos clorados Producción de metano Baja generación de lodos residuales	Altos costos de capital y operación Remoción selectiva Mantenimiento complicado Altos costos de energía Susceptible al ensuciamiento

Fuente: Choose Appropriate Wastewater Treatment Technologies.

hasta el fondo de los estanques. Las algas y bacterias están suspendidas y proliferadas en el estanque, para liberar oxígeno (proceso de fotosíntesis) que puede ser usado por las bacterias para la estabilización de la materia orgánica. Las lagunas aeradas son similares a los tanques de estabilización, excepto por el suministro constante de oxígeno, aereación o mezclado, manteniendo condiciones aerobias en el fondo. (Ver figura 1.14)

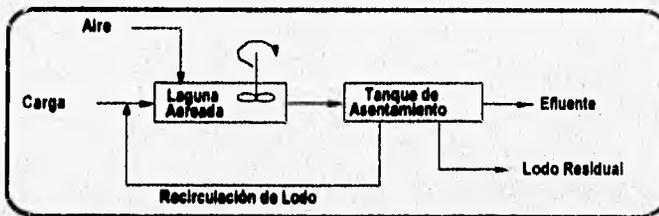


Figura 1.14 Sistema de Tratamiento Biológico Mediante una Laguna Aerada.

- ♦ **Reactores de Película Fija (Filtros de Goteo y Reactores de Lecho Empacado):** estos procesos son preferidos sobre los procesos de lodos activados por la baja demanda de equipo mecánico para lograr la aereación. En el proceso biológico de película firme, los microorganismos forman una capa firme en el fondo del reactor absorbiendo nutrientes al pasar los residuos a través de ellos. Las aguas turbulentas y flujos de aire pueden llegar a destruir la capa del fondo. En los filtros de goteo, las aguas residuales son distribuidas en la parte alta y se dejan gotear hacia al fondo del filtro. El término "filtro de goteo" describe el movimiento del agua a través del medio, el cual da el suficiente tiempo para que ocurra la difusión de los contaminantes en la película fija. En los reactores de lecho empacado, el medio está completamente sumergido en el agua y el reactor está diseñado para proporcionar el tiempo suficiente de retención hidráulica y ocurra la difusión de los contaminantes. (Ver figura 1.15)

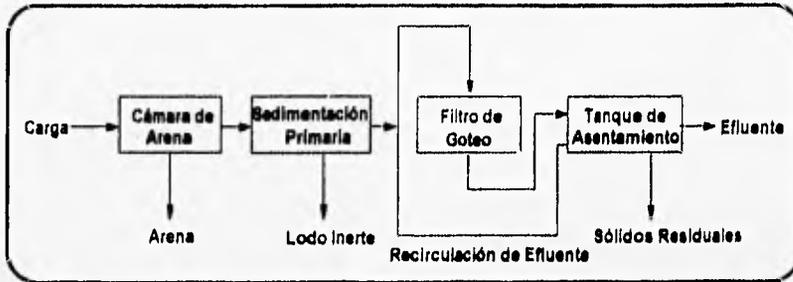


Figura 1.15 Proceso de Biodegradación con un Sistema de Filtración por Goteo.

- ✧ **Degradación Anaerobia:** este proceso es usado cuando se desea reducir la cantidad de lodos que deben ser eliminados posteriormente y en la degradación de residuos orgánicos clorados o halogenados. El proceso de degradación anaerobia es similar a un proceso aerobio, excepto que la degradación de contaminantes ocurre en ausencia de oxígeno. Los productos finales de este tipo de degradación son: metano, bióxido de carbono y una variedad de compuesto de bajo peso molecular. A diferencia del proceso aerobio, mediante este proceso no se obtiene mucho lodo o biomasa, dado que se obtiene menor energía durante el metabolismo anaerobio. La velocidad de reacción es menor que en el proceso aerobio, requiriendo tiempos de degradación del orden de meses para algunos constituyentes (tiempos de degradación del orden de días para un proceso aerobio).

CAPITULO 2

FUNDAMENTOS TEORICOS

GENERALIDADES.

En la Edad Media a las transformaciones químicas se les atribuía un origen sobrenatural. Los alquimistas, observaron que la presencia de algunos elementos extraños en una mezcla, hacían posible la obtención de productos útiles al hombre. Desconociendo la naturaleza del fenómeno, imaginaron la existencia de una sustancia (piedra filosofal) que transformaba metales como plomo y hierro en oro. Siglos pasaron en esta búsqueda sin que se lograra transformar más que el hierro en sulfuro de hierro (pirita) al que se conoce como "oro de los tontos". El desconocimiento de los principios de la termodinámica clásica impidió a los alquimistas saber que intentaban llevar a cabo un proceso imposible de realizar.

Después de tres a cuatro décadas de arduo trabajo, J.J. Berzelius, en 1835, realizó una serie de observaciones que demostraban que numerosas reacciones tenían un factor común: en cada caso, la reacción era influida por la presencia de una sustancia que permanecía inalterada durante el proceso. La asimilación de estos fenómenos llevó a una definición propuesta por Berzelius en 1836:

"Se ha probado que algunas sustancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad química. A través de este efecto ellas producen descomposición en los elementos de esas sustancias y diferentes recombinaciones de esos elementos, de los cuales ellas permanecen separadas. Esta nueva fuerza desconocida hasta hoy es común a la naturaleza orgánica e inorgánica y es una nueva manifestación de esa afinidad. Sin embargo, como no podemos ver su conexión y mutua dependencia es más conveniente dar a esta fuerza un nombre separado. La llamé fuerza catalítica y a la descomposición de sustancias por esta fuerza la llamé catalisis".

En contraste con la piedra filosofal, que fue el sueño de los alquimistas, los catalizadores no pueden convertir los metales baratos en oro, aún cuando se pueden producir materiales valiosos a partir de materia prima de poco valor.

La reacción catalítica más antigua promovida por el hombre es la fermentación del vino, la cual según análisis de textos antiguos debió haber empezado aproximadamente 5,000 años A. C. Esta reacción es una reacción de catálisis enzimática, en la cual la enzima zimasa transforma selectivamente los azúcares en alcohol.

Posteriormente siguió la hidrólisis de grasas animales para la manufactura de jabón, utilizando como catalizador las cenizas de madera (ricas en óxidos de potasio).

En la Edad Media, los alquimistas llevaban a cabo algunas reacciones catalíticas para producir compuestos como el ácido sulfúrico; sin embargo, fue hasta principios del siglo XX cuando se gestó una generalización de la catálisis aplicada:

- ◇ 1812: Thenara observó la descomposición espontánea del agua oxigenada (H_2O_2) al adicionar polvos metálicos.
- ◇ 1817: Sir Humphrey Davy reportó que un hilo de Platino (Pt) en contacto con alcohol se ponía incandescente, a la vez que aparecía simultáneamente ácido acético (CH_3COOH).
- ◇ 1825: Fumiseri sugirió que debía existir un lazo posible entre la adsorción y la reacción química, dando importancia a la heterogeneidad de las superficies.
- ◇ 1831: Se encuentra la primera patente para la oxidación del dióxido de azufre (SO_2) catalizada por esponja de Platino.
- ◇ 1834: Faraday hace mención al fenómeno de envenenamiento de los metales por ciertas impurezas.
- ◇ 1836: Berzelius agrupó todas esas observaciones atribuyéndolas a una fuerza misteriosa capaz de destruir las uniones moleculares.

- ◇ 1915: Empieza la explotación industrial del proceso de síntesis de amoníaco catalizado por Hierro (Fe) y descubierto por Haber.
- ◇ 1920: Aparece el primer libro de catálisis escrito por Paul Sabatier y que de alguna manera, fue el principio de la gran serie de conocimientos y aplicaciones futuras.

A partir de los años 1939-1940 con la segunda guerra mundial se produjo la explotación masiva de los recursos petroleros. El crecimiento de esta industria en esos años estuvo estrechamente ligado al desarrollo del catalizador de desintegración. En este proceso se produce la ruptura de moléculas pesadas del petróleo en moléculas o fracciones más ligeras de un mayor valor comercial, para su uso en gasolinas. A partir de mediados de los años setenta el estudio de los fenómenos catalíticos ha crecido fuertemente en grado tal que la catálisis se considera en la actualidad una rama de la ciencia, ya que de los procesos de transformación química del petróleo, el 90 % son catalíticos.

Entre los procesos catalíticos más importantes por su volumen de aplicación en estos momentos se pueden citar:

- ◇ Síntesis del amoníaco (NH_3).
- ◇ Síntesis del ácido sulfúrico (H_2SO_4).
- ◇ Hidrogenación de aceites y grasas vegetales para consumo humano.
- ◇ Desintegración catalítica que aumenta el rendimiento del petróleo en productos ligeros.
- ◇ Reformación de gasolinas para uso en automóviles y camiones.
- ◇ Los convertidores catalíticos en los escapes de los automóviles para disminuir la contaminación atmosférica.
- ◇ Procesos de hidrot ratamiento en el cual ocurren reacciones de hidrodesulfuración, hidrogenitrogenación e hidrodemetalización y se efectúa para disminuir las impurezas en los diferentes cortes del petróleo.

Actualmente casi el 80 % de los productos químicos son elaborados por este medio. Por lo que el progreso de la rama química depende del desarrollo de la catálisis.

En lo referente al tratamiento de las aguas residuales, en los últimos años se ha comprobado que un método eficiente y económicamente viable de depuración es la degradación catalítica.

Más de 750 millones de toneladas de residuos son clasificados como peligrosos; el 98 % de esos residuos se encuentran en las aguas residuales y la catálisis es una opción técnica y económica viable para convertir esos residuos en material reciclable. La catálisis es usada como unidad de tratamiento o como un método de pretratamiento de residuos.

Una limitante tecnológica es la amplia variación en la composición encontrada en el tratamiento de residuos. Por lo tanto, es necesario el diseño de un catalizador fuerte capaz de resistir el amplio rango de agentes desactivadores. La catálisis puede jugar un papel significante en la selectividad del sistema de reacción en grado tal que puede disminuir la producción de residuos altamente tóxicos. Los residuos altamente tóxicos presentes en la corriente residual pueden ser degradados mediante una reacción química selectiva.

2.1 REACCIONES QUIMICAS.

Una reacción química es la transformación de una o varias sustancias en otras; las sustancias que desaparecen se llaman *reaccionantes* o *reactivos* y las que aparecen, *productos de la reacción*. Las propiedades físicas y químicas de ambas sustancias son distintas; toda transformación va acompañada de algún cambio energético. En toda reacción química se rompe algún enlace entre los átomos de los compuestos reaccionantes y se forman otros nuevos que originan los productos de reacción. Tanto los compuestos iniciales como los finales no indican nada sobre la trayectoria de reacción; esta puede ocurrir en un solo paso o en varios, a través de algún producto intermedio.

2.1.1 CLASIFICACION DE LAS REACCIONES QUIMICAS.

Los criterios de clasificación de las reacciones químicas dependen de las características específicas de las mismas y pueden clasificarse de acuerdo a:

1. Estado físico de los componentes que participan en la reacción:
 - a) Reacciones Homogéneas.- se efectúan en una sola fase, por ejemplo reacciones entre gases y entre líquidos miscibles.
 - b) Heterogéneas.- se realizan entre dos ó más fases (sólido-líquido, gas-líquido, sólido-gas y sólido-líquido-gas).

2. Calor de reacción:
 - a) Reacciones Endotérmicas.- son aquellas que requieren de energía calorífica (absorben calor) para que los reactivos puedan reaccionar y por lo tanto, nunca se dan de forma espontánea.

- b) Reacciones Exotérmicas.- estas en su etapa inicial pueden requerir o no una cierta cantidad de energía calorífica para que comiencen a reaccionar los reactivos; pero al finalizar la reacción el balance global de energía resulta mayor al aplicado inicialmente, es decir, al irse formando los productos hay una generación de energía, la cual esta en función de la cantidad de reactivos involucrados en la reacción.
3. Estado de equilibrio alcanzado por la reacción, ya que muchas de las reacciones químicas no son totalmente unidireccionales:
- a) Reacciones Irreversibles.- o reacciones completas, son aquellas que terminan cuando se consume completamente alguno de los reactivos.
- b) Reacciones Reversibles.- o reacciones limitadas, son aquellas en las cuales las sustancias reaccionantes no se transforman por completo, ya que los productos formados tienden a reaccionar entre si para dar las sustancias iniciales; en estas reacciones, la transformación química es incompleta.
- c) Reacciones en Equilibrio.- se le llama así al sistema químico en el cual las cantidades de los diferentes componentes (reaccionantes y productos) permanecen constantes en el tiempo.
4. Orden de reacción:
- El orden de una reacción química puede ser cero, primero, segundo, tercero, pseudo-primer, pseudo-segundo, pseudo-tercero ó fraccionario de uno a tres.

2.2 DEFINICION DE CATALIZADOR.

- ❖ Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad con la que una reacción química se aproxima al equilibrio.

- ◇ Un catalizador es una sustancia que ofrece mecanismos de reacción alternos, de menor energía de activación, para la formación de productos.

Los catalizadores pueden contener elementos (generalmente metales de transición), sustancias compuestas e incluso mezclas y pueden presentarse en estado sólido, líquido o gas. A pesar de no contribuir en la composición de los productos y permanecer químicamente inalterados, es evidente que los catalizadores participan de algún modo en la reacción química. Es normal que se presenten cambios físicos en la estructura o superficie catalítica (deposición de carbón, por ejemplo), lo que hace que terminen "gastándose"; es decir, pierden reversiblemente su actividad, selectividad y estabilidad para el proceso. Otras veces, los catalizadores pierden su actividad como consecuencia de la adsorción de metales presentes en los reactivos, y en este caso, se dice que el catalizador está envenenado, desactivado irreversiblemente.

2.2.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES.

- a) Un catalizador no promueve reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G^{\circ} > 0$).
- b) Para una reacción en equilibrio, el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio $K_e = K_1/K_2$. Un aumento en la velocidad en una dirección (K_1) es acompañada por un aumento similar en la constante de velocidad de la reacción inversa (K_2). No altera la posición del equilibrio.



- c) El catalizador puede tener dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador y un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles.
- d) El catalizador tiene una vida limitada; sin embargo, en periodos cortos, se puede decir que su actividad, selectividad y estabilidad permanecen inalteradas.
- e) Un catalizador aumenta la velocidad de reacción.- existen algunas sustancias que tienden a "frenar" las reacciones a través de un efecto llamado "inhibición", estas especies cinéticamente activas no son especies catalíticas, no se trata de un fenómeno catalítico, ya que no se ponen en juego el mismo tipo de factores energéticos. Esto significa que no existe una catálisis negativa.
- f) El catalizador no participa estequiométricamente en la reacción, pero sí, cinéticamente.
- g) Es efectivo en pequeñas cantidades.

2.2.2 CONCEPTOS DE ACTIVIDAD, ESTABILIDAD y SELECTIVIDAD.

Para promover una transformación química (reacción química) puede emplearse más de un catalizador; debiéndose elegir al que posea las mejores características que a continuación se enlistan:

- a) **Actividad:** Se refiere al periodo de tiempo durante el cual el catalizador va a catalizar el proceso sin modificar el rendimiento ni la calidad de los productos obtenidos.

- b) **Estabilidad:** La estabilidad se refiere a la resistencia en las propiedades físicas, químicas, térmicas, abrasivas, etc., que debe poseer el catalizador para soportar los cambios en las condiciones de operación (severidad del proceso).
- c) **Selectividad:** La selectividad se refiere a la capacidad que posee el catalizador, para orientar la reacción hacia la formación de los productos de mayor interés.

2.3 MECANISMO DE REACCION.

Se da el nombre de mecanismo de reacción a la serie de etapas que describen con detalle el camino (trayectoria) que sigue una reacción química. Las ecuaciones químicas globales no muestran con exactitud el desarrollo de una reacción química; debido a su complejidad, el mecanismo de reacción se considera dividido en varias etapas intermedias consecutivas, cada una de las cuales recibe el nombre de *proceso elemental* o *reacción elemental*.

Para describir el mecanismo real de una reacción hay que conocer la posición exacta de cada átomo, tanto de las moléculas del solvente como las de los reactivos durante el tiempo que dura la reacción, así como, la naturaleza de las interacciones o uniones entre los átomos, la energía del sistema en todo momento y la velocidad con que ocurren los diversos cambios durante la reacción. Naturalmente, es muy difícil conocer todos estos datos, por lo que el estudio del mecanismo de una reacción presenta gran complejidad y en la mayoría de los casos sólo se consigue un conocimiento muy limitado de él.

En el estudio de los mecanismos de reacción hay que tener en cuenta una serie de criterios que lo sistematizan:

- 1) El mecanismo propuesto debe explicar como se obtienen los productos de reacción.

- 2) Hay que procurar aislar o detectar las sustancias intermediarias que aparecen en cada mecanismo o por lo menos, asegurarse de que si se añaden al proceso se obtengan los productos deseados.
- 3) El mecanismo debe explicar el comportamiento de la reacción al variar las condiciones de operación.
- 4) El mecanismo debe explicar la cinética de la reacción.

El mecanismo de la acción catalítica consiste en que el catalizador y una de las sustancias iniciales (reactivos) forman un compuesto intermedio, el cual reaccionando con otra sustancia inicial o compuesto intermedio forma los productos de la reacción y el catalizador recobra su estado inicial químicamente inalterado.

Independientemente del mecanismo en el que se efectúe la reacción química, el efecto de la catálisis es el aumento de la velocidad de reacción. El efecto de la selectividad del catalizador es de gran importancia, especialmente en la catálisis de sustancias orgánicas las cuales en ausencia del catalizador y en las mismas condiciones reaccionan en distintas direcciones, formándose una gran serie de sustancias.

Para la catálisis es de singular importancia la formación del compuesto intermedio, ya que es el que determina la dirección y velocidad de la reacción química.

El catalizador por medio del compuesto intermedio efectúa la reacción por otro camino más costeable (energéticamente) que el camino que seguiría la reacción en su ausencia.

Todos los compuestos intermediarios son menos estables que los productos de reacción y por esta razón siguen reaccionando hasta formar los productos de reacción.

2.3.1 ENERGIA DE ACTIVACION.

Para que exista una transformación química, es necesario que las moléculas o las especies existentes, choquen unas contra otras; no todos los choques entre las partículas reaccionantes dan lugar a un cambio químico, ya que algunas rebotan después del choque sin llegar a transformarse. Para que el choque sea eficaz y haya un cambio químico, es necesario que las partículas reaccionantes posean una energía superior a las que sólo chocan y rebotan; esta energía o contenido energético de las partículas, es denominado energía de activación.

Cuando chocan o colisionan dos moléculas con la energía necesaria para que haya un cambio químico, se forma el complejo activado; este es una substancia en un estado de transición entre el estado inicial de los reaccionantes y el estado final de los productos de reacción. El nivel de la energía de activación requerida por las moléculas está en función del tipo de energía involucrado en la reacción (Ver figura 2.1).

2.4 CATALISIS.

El concepto de una fuerza catalítica propuesto por Berzelius ha sido adaptado al término catálisis.

La catálisis se presenta generalmente en procesos químicos en los cuales las velocidades de reacción están sujetas a la influencia de substancias llamadas catalizadores. A pesar de que los cambios catalíticos son de tipo diferentes, hay ciertas características comunes a todos ellos.

La catálisis es una rama de la cinética química, que se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo de cambio en la estructura molecular de los reactivos.

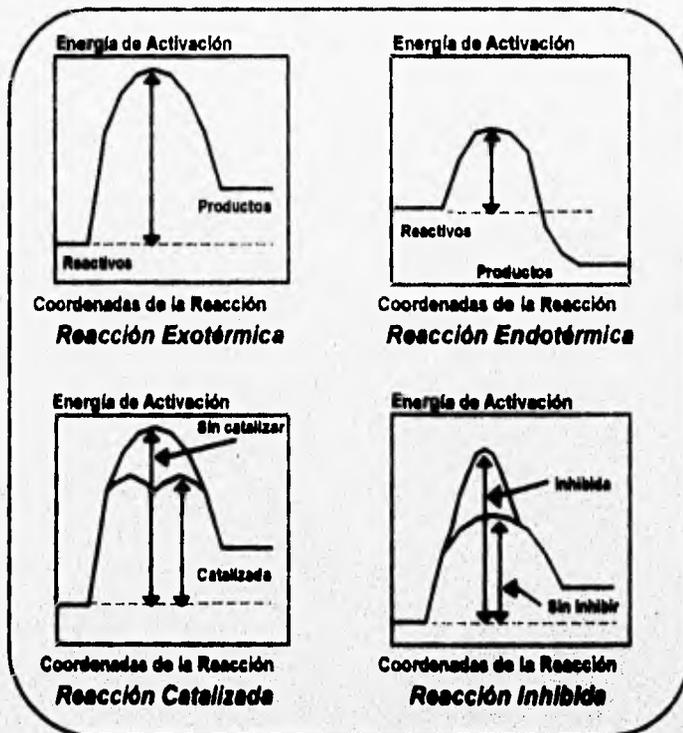


Figura 2.1 Energía de Activación Requerida por Diferentes Sistemas Reaccionantes.

2.4.1 CONCEPTOS BASICOS DE LA CATALISIS.

Las características básicas de la catálisis se resumen a continuación:

1. En una reacción catalítica, el catalizador no sufre ningún cambio químico en su estructura al concluir la reacción; participa en la reacción proponiendo caminos intermedios alternos para acelerar la velocidad de reacción.

2. Cuando la reacción puede darse por más de un mecanismo, el catalizador manifiesta cierta selectividad, favoreciendo un camino sobre los demás. Esta situación genera una distribución de productos diferente a la que se observa con otros mecanismos. La aplicación correcta de la selectividad de catalizadores permite acelerar la reacción deseada y demorar las reacciones indeseables.
3. La velocidad de reacción es proporcional a la concentración del catalizador. En el caso de una reacción catalizada con un sólido, el área superficial del catalizador y la concentración de los centros activos o sitios catalíticos (sitios de gran actividad química en la superficie) adquieren una importancia preponderante.
4. En una reacción reversible, el catalizador acelera la reacción inversa al igual que la directa en el equilibrio. Por lo tanto, la composición de equilibrio del sistema reaccionante catalizado será la misma que la del mismo sistema sin catalizar.
5. En una reacción autocatalítica, puede estar presente una cantidad pequeña del producto para iniciar la reacción.

2.6 CLASIFICACION DE LA CATALISIS.

De acuerdo con las condiciones a las que se llevan a cabo las reacciones, es posible separar el fenómeno catalítico en tres tipos:

- ◇ Catálisis Homogénea
- ◇ Catálisis Heterogénea
- ◇ Catálisis Enzimática

y uno, que no es completamente independiente de los tres anteriores:

◇ Autocatálisis

2.5.1 CATALISIS HOMOGENEA.

En el sentido más amplio del término, en la catálisis homogénea todos los compuestos, incluyendo el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Mediante estos sistemas de reacción, se entiende más fácil el mecanismo de reacción y por consecuencia, se puede dominar mejor el proceso catalítico. Otra ventaja es la ausencia de envenenamientos frecuentes del catalizador.

Los complejos organometálicos aplicados a la catálisis homogénea han sido decisivos en la aplicación industrial de ésta, ejemplo de ello son:

- 1) Proceso oxo o reppe de carbonilación de olefinas: ácido acético.
- 2) Polimerización de olefinas: polietileno.
- 3) Adición de olefinas: polibutadieno.
- 4) Oxidación de olefinas: óxido de propileno.
- 5) Oxidación de alcanos y arenos: ácido tereftálico, adipico.
- 6) Polimerización-condensación: fibra de poliéster.

Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad para separar el catalizador del medio reaccionante. La catálisis homogénea en fase líquida ha sido objeto de numerosos estudios y dentro de ella, la catálisis ácido-base [Fuentes et al, 1988].

La catálisis ácido-base fue de los primeros fenómenos catalíticos observados por investigadores como Ostwald, Arrhenius, Bronsted, Euler, etc.

2.5.2 CATALISIS HETEROGENEA.

Las reacciones de catálisis heterogénea comprenden sistemas con dos o más fases (gas, líquida y sólida). El catalizador es insoluble (el complejo metálico activo está fijo en un soporte de sílice, alúmina o carbón) en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta, a menudo sólida. En la catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades físicas y químicas de la superficie del catalizador.

Las reacciones heterogéneas juegan un papel importante en muchos procesos industriales, como en la producción de:

- ◇ Gasolina
- ◇ Metanol (CH_2OH)
- ◇ Amoníaco (NH_3)
- ◇ Acido sulfúrico (H_2SO_4)
- ◇ Acido nítrico (HNO_3)
- ◇ Hidrógeno (H_2)

entre otros muchos.

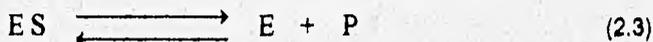
2.5.3 CATALISIS ENZIMATICA.

El catalizador es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína de alto peso molecular que forma un coloide liofílico. La catálisis enzimática se caracteriza por que los catalizadores asociados con las reacciones químicas en los organismos vivos tienden a ser sumamente específicos, ésto es que muchas de las enzimas catalizan exclusivamente una reacción determinada.

Sin la catálisis enzimática no sería posible la vida, ejemplo de ello es el que ocurre en la asimilación del CO_2 por las plantas (proceso fotoquímico y catalítico).

La actividad catalítica de las enzimas es mayor que los de los catalizadores inorgánicos.

El mecanismo más sencillo de la reacción enzimática, conocido como el mecanismo Michaelis-Meten, involucra una especie reaccionante, llamada sustrato (S), que se une a un "sitio activo" de la enzima (E), con lo que resulta un complejo (ES). Este complejo se disocia para generar un producto (P) y la enzima (E) original, de modo que es posible escribir un mecanismo de dos etapas, cada una de las cuales es reversible:



La reacción (2.2) es de primer orden respecto a S.

$$\text{Rapidez de desaparición de S} = -R_a = k[\text{S}] \quad (2.4)$$

A concentraciones elevadas, la velocidad de desaparición de S es constante, de modo que el orden de reacción es cero.

$$\text{Rapidez de desaparición de S} = -R_a = k'[\text{S}]^0 = k' \quad (2.5)$$

2.5.4 AUTOCATALISIS.

La autocatálisis es un tipo especial de catálisis que bien puede presentarse en sistemas homogéneos, heterogéneos o enzimáticos y que como su nombre lo indica, alguno de los productos formados en la reacción actúa como catalizador.

2.6 ORDEN DE REACCION.

El orden de una reacción química se define como el número mínimo de moléculas que reaccionan simultáneamente según la ecuación cinética que describe su mecanismo.

El orden de reacción es la suma de todos los exponentes a los cuales están elevadas las concentraciones en la ecuación de la velocidad de reacción.

Los órdenes de reacción de los componentes individuales son a, b, ..., etc., y el orden de reacción es:

$$n = a + b + \dots \quad (2.6)$$

Una reacción de primer orden es aquella que muestra una velocidad directamente proporcional a la concentración de una sola sustancia reaccionante. La ecuación característica correspondiente a un reactor de flujo tapón para una reacción en la que se encuentra reaccionando la sustancia A es:

$$- \frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad (2.7)$$

Existen dos tipos de reacciones de segundo orden:



Las ecuaciones correspondientes:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 \quad (2.10)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B \quad (2.11)$$

Las reacciones de orden tres se definen de modo similar. También se encuentran reacciones de orden cero y de orden fraccionario.

2.7 VELOCIDAD DE REACCION.

Las reacciones siempre necesitan un cierto intervalo de tiempo para verificarse este tiempo varía ampliamente; unas reacciones se realizan en unas fracciones de segundo, otras duran horas, días e incluso años. La velocidad con que se verifica una reacción química se mide por la razón entre la cantidad transformada en la unidad de volumen y tiempo.

La expresión matemática de la velocidad de reacción es :

$$-\frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \text{o bien} \quad -\frac{dC}{dt} \quad (2.12)$$

en donde:

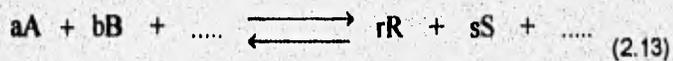
C = es la concentración del compuesto de interés.

t = tiempo.

Δ = un incremento finito

d = un incremento infinitamente pequeño

Según la ley de la acción de masas, la velocidad de una reacción es a cada instante proporcional a las concentraciones de los reactivos, estando cada una de las concentraciones elevada a una potencia igual al número de moléculas de cada especie que participa en el proceso.



Ecuación de Velocidad de Reacción:

$$\frac{dC_R}{dt} = k C_A^a C_B^b = \frac{dC_S}{dt} \quad (2.14)$$

La velocidad de reacción es afectada por diversos factores:

- a) **Naturaleza de los reactivos:** Los reactivos influyen en la velocidad de reacción. La neutralización de un ácido con una base, y en general, las reacciones entre iones son muy rápidas, casi instantáneas. Las velocidades de reacción entre moléculas son muy variadas, estas diferencias se explican en base a la electronegatividad de las moléculas, entre más electronegativas, más rápida es la reacción.
- b) **Temperatura:** En una reacción en estado de equilibrio la velocidad de reacción endotérmica es mayor (se establece la regla de que por cada 10 ° de aumento de temperatura se dobla y a veces triplica la velocidad de reacción) que la velocidad de reacción exotérmica. Es decir, la velocidad de descomposición de los productos es mayor que su formación. Al elevar la temperatura se origina una disminución de la concentración de los productos.
- c) **Concentración de los reactivos:** La concentración de los reactivos sigue La ley de acción de masas.
- d) **Catálisis:** con este fenómeno se aumenta la velocidad de reacción (ya que se facilita el rompimiento de enlaces y movimiento de electrones) mediante la adición de alguna sustancia (catalizador).
- e) **Estado de división:** en las reacciones heterogéneas la velocidad de reacción es proporcional a la superficie de contacto. Por lo tanto, si algún reactante es sólido, cuanto más finamente dividido esté, más rápidamente reaccionara.

CAPITULO 3

PROCESO CATALITICO

GENERALIDADES.

El mayor porcentaje de las aguas residuales es originado durante los procesos industriales químicos conteniendo altas concentraciones de compuestos orgánicos, los cuales son difíciles de oxidar biológicamente; un ejemplo de estos compuestos son los compuestos fenólicos.

La oxidación catalítica en fase líquida tiene una gran importancia dentro del campo del tratamiento de las aguas residuales, debido a que es un método muy eficaz (remociones superiores al 99 %) para la eliminación de compuestos orgánicos no-volátiles extremadamente tóxicos que no pueden ser eliminados utilizando métodos convencionales y que se encuentran presentes en la corriente residual en grandes concentraciones. La clave en este tipo de procesos, consiste en la selección del catalizador, el cual debe garantizar el mayor grado de oxidación del compuesto a eliminar.

Mediante la oxidación catalítica, los compuestos tóxicos son degradados a compuestos que pueden ser eliminados de la corriente residual mediante otros mecanismos más sencillos tales como: filtración, sedimentación, intercambio iónico, coagulación, entre otros.

Los métodos utilizados con mayor frecuencia para la degradación de compuestos tóxicos o desfenolización de las aguas residuales industriales son:

- ◆ Extracción con solvente
- ◆ Degradación microbial
- ◆ Adsorción sobre carbón activado

- ✦ Oxidación química
 - Autoxidación
 - Oxidación catalítica
 - Oxidación supercrítica
- ✦ Tratamientos térmicos

Algunos de estos métodos, aunque efectivos y útiles presentan serias desventajas en comparación con la oxidación catalítica (ver tabla 3.1), tales como:

- ✦ Bajos niveles de degradación del compuesto tóxico.
- ✦ Formación de compuestos peligrosos (de igual o mayor toxicidad que la del compuesto a partir del que se originaron).
- ✦ Aplicables sólo en un determinado rango de concentraciones del compuesto tóxico.
- ✦ Periodos bastante prolongados para que ocurra la degradación.
- ✦ Compuestos tóxicos resistentes a la degradación microbial.
- ✦ Altos costos de operación y mantenimiento.

De aquí que resulte indispensable resaltar la importancia de la oxidación catalítica, como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos difíciles de eliminar (como ejemplos de estos podemos citar los clorofenoles, nitrofenoles, etc.) y que es necesario degradarlos por su alta toxicidad para evitar daños al medio ambiente.

Tabla 3.1 Comparación de las Tecnologías Mediante las Cuales Puede Ser Eliminado el Fenol de la Corriente de Agua Residual.

<p>Autooxidación</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✦ Alto grado de tratamiento. ✦ No se requiere utilizar catalizador. 	<ul style="list-style-type: none"> ✦ Formación de compuestos peligrosos, cuando el compuesto tóxico contiene átomos de cloro. ✦ Cuando se utiliza cloro como agente oxidante se forman compuestos muy peligrosos. ✦ Cuando se usa permanganato de potasio (KMnO₄) como agente oxidante, el tiempo de oxidación es muy prolongado (2 horas para una eficiencia del 90 %). ✦ Cuando se utiliza ozono (O₃) como agente oxidante, se requieren grandes cantidades de éste (7.2 mg O₃ por 1 mg de fenol).
<p>Degradación Microbial</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✦ Alta selectividad. ✦ Proceso destructivo. 	<ul style="list-style-type: none"> ✦ Generación de emisiones tóxicas. ✦ Se requiere eliminar o dar un tratamiento adicional a los lodos residuales generados. ✦ Tiempo de tratamiento muy prolongado (aproximadamente periodos desde 8 horas hasta 6 meses, el cual depende de la concentración del compuesto a biodegradar, temperatura, pH y presencia de un catalizador). ✦ Compuestos tóxicos resistentes a la biodegradación (ver tabla 3.2). ✦ Sensible a cambios climatológicos, pH de la solución, nutrientes, temperatura y composición de la carga. ✦ Limitado a bajas concentraciones del compuesto tóxico (concentraciones < 500 mg/l), ya que a concentraciones mayores, mueren los microorganismos que llevan a cabo la degradación. ✦ Algunos de los procesos requieren una perfecta aereación e iluminación del estanque de tratamiento.

Fuentes: Choose Appropriate Wastewater Treatment Technologies, Reducing Wastewater Toxicity y Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions

Tabla 3.1 Comparación de las Tecnologías Mediante las Cuales Puede Ser Eliminado el Fenol de la Corriente de Agua Residual. (Continúa)

<p>Extracción Líquido-Líquido</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✦ Tiempo de tratamiento corto. 	<ul style="list-style-type: none"> ✦ El contaminante no es degradado, sólo es transferido de una fase a otra. ✦ Generación de emisiones tóxicas. ✦ Se requiere de un tratamiento adicional para el flujo residual generado (refinado). ✦ El nivel de remoción depende de la solubilidad del contaminante en el solvente puro (extrayente). ✦ Sólo es aplicable a corrientes residuales con bajas concentraciones del compuesto tóxico (la transferencia del contaminante de la fase acuosa a la fase extrayente depende de la solubilidad de éste). ✦ La selectividad depende de la polaridad de los demás contaminantes presentes.
<p>Oxidación Catalítica</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✦ Tiempo de tratamiento corto. ✦ Los compuestos generados no son tóxicos. ✦ Alto grado de tratamiento, (hasta del 100 %). ✦ Altamente selectivo. ✦ Se requieren pequeñas cantidades de catalizador. ✦ El catalizador se regenera fácilmente. 	<ul style="list-style-type: none"> ✦ Se requiere de un tratamiento físico posterior para la eliminación del compuesto sólido formado.

Fuentes: Choose Appropriate Wastewater Treatment Technologies, Reducing Wastewater Toxicity y Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions

Tabla 3.1 Comparación de las Tecnologías Mediante las Cuales Puede Ser Eliminado el Fenol de la Corriente de Agua Residual. (Continúa)

Tratamientos Térmicos	<ul style="list-style-type: none"> ✦ Proceso destructivo ✦ No se requiere aplicar un tratamiento posterior a la corriente residual para la completa eliminación del fenol. 	<ul style="list-style-type: none"> ✦ Las condiciones de operación (temperatura y presión) son muy altas (alta severidad). ✦ Eficiencia de remoción del 85 %. ✦ Aplicable a concentraciones de 1 a 20 % peso de compuestos orgánicos. ✦ Formación de dímeros (compuestos difíciles de destruir).
Adsorción sobre Carbón Activado	<ul style="list-style-type: none"> ✦ Tiempo de tratamiento corto (el cual depende de la concentración del compuesto tóxico). ✦ No se forman compuestos peligrosos 	<ul style="list-style-type: none"> ✦ Baja selectividad. ✦ Se requiere desorber el compuesto tóxico del carbón activado. ✦ Es necesaria una posterior regeneración del carbón activado. ✦ El nivel de remoción del compuesto tóxico depende de su peso molecular, solubilidad, polaridad, localización del grupo funcional y de su configuración molecular. ✦ Susceptible al ensuciamiento

Fuentes: Choose Appropriate Wastewater Treatment Technologies, Reducing Wastewater Toxicity y Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions

3.1 Selección del Agua Residual Industrial y Compuesto Tóxico.

Existen muchos compuestos tóxicos que pueden ser eliminados de las aguas residuales industriales mediante la oxidación catalítica, por ejemplo: nitrofenoles, alcohol butílico o terciario, metil-vinil-cetona, naftaleno sulfonado, clorobencenos, ácido acético, ácido fórmico, etc. El compuesto elegido para su estudio dentro de este trabajo fue el **FENOL**, que al igual que muchos otros compuestos orgánicos contenidos en los efluentes de aguas residuales, al ser ingerido aún en pequeñas cantidades produce náuseas, diarrea, vómitos, colapsos circulatorios, parálisis, convulsiones, coma, orina de color verde difuso y necrosis bucal. El fenol en pequeñas cantidades no permanece por largo tiempo en el aire (usualmente sigue el modelo de vida media por día), tampoco esta en el suelo por mucho tiempo (por lo general se degrada completamente de 2 a 5 días), pero puede seguir en el agua por periodos mayores a 9 días. El fenol permanecerá en el aire, el suelo y el agua por tiempos más prolongados si las descargas contienen mayores cantidades de éste o si el efluente es descargado durante largos periodos de tiempo. Experimentos en animales de laboratorio mostraron que cuando éstos tomaron agua con grandes cantidades de fenol, éste les produjo temblores musculares y pérdida de la coordinación. La dosis mortal para un adulto varía de 8 a 15 gramos, pero se han producido fallecimientos incluso con 1.5 gramos; la muerte sobreviene por asfixia o por colapso cardíaco. El envenenamiento puede producirse incluso por adsorción dérmica en pequeñas cantidades, cuando este se colocó sobre la piel de animales les causo ampollas y quemaduras en el área expuesta. Los efectos de la exposición del fenol durante la reproducción humana y el desarrollo del feto se desconocen, pero cuando los animales preñados beben agua que contiene altas concentraciones de fenol resultan en nacimientos prematuros de bajo peso y con malformaciones. No se sabe a ciencia cierta si el fenol produce cáncer en los seres humanos (cuando se colocó fenol en la piel de un ratón este contrajo cáncer), pero es sabido que cuando este se pone en la piel combinado con otro compuesto químico cancerígeno, la posibilidad de contraer cáncer es mayor a que si estuviera sólo el otro compuesto químico.

Los compuestos fenólicos provocan color y sabor aún en pequeñas concentraciones (0.0005 - 0.001 mg/l), y particularmente cuando las aguas son desinfectadas con cloro. El rango de toxicidad del fenol para los peces de río o mar y vida acuática menor se ha encontrado que es de 0.10 a 50 mg/l, por lo cual es considerado como un residuo altamente tóxico tanto para el hombre como para la vida acuática y resulta indispensable aplicar un tratamiento al agua residual en cuestión a fin de eliminar el fenol en el mayor porcentaje posible.

Otro punto importante que fue considerado, es el hecho de que el fenol es un compuesto empleado en:

◇ La manufactura de:

- Resinas
- Plásticos
- Colorantes
- Hormonas vegetales
- Herbicidas
- Agentes sintéticos curtientes
- Materiales fotográficos
- Perfumes
- Productos medicinales

◇ y como:

- Intermediario en la fabricación de ácido pícrico, salicílico y fenolftaleína.
- Desinfectante, antiséptico y germicida.
- Reactivo para análisis

En la tabla 3.2 se enlistan algunos de los compuestos químicos orgánicos que no son biodegradables (por tanto, estos no pueden ser eliminados del efluente residual mediante tratamientos biológicos).

Tabla 3.2 Biodegradabilidad de Ciertos Compuestos Orgánicos.

<p> Acido acrílico Acidos alifáticos Alcoholes alifáticos (normal, iso y secundario) Aldehídos alifáticos Esteres alifáticos Alquilbencenos sulfonados (excepto benzaldehído base propileno) Aminas aromáticas Diclorofenoles Etanolaminas Glicoles Cetonas Acidos metacrílico Metil metacrilato Monoclorofenoles Nitrilos Fenoles (C₁ < 500 mg/l) Aminas alifáticas primarias Estireno Acetato de vinilo </p>	<p> Eteres Clorohidrin etileno Isopreno Metil vinil cetona Morfolina Aceites Compuestos poliméricos Polipropileno benceno sulfonatos Alcoholes alifáticos terciarios Sulfonatos alifáticos terciarios Triclorofenoles Otros hidrocarburos (Alifáticos, aromáticos y aquellos que contienen grupos alquil-aril) Fenoles (Altas concentraciones) </p>
---	---

- * Algunos compuestos se degradan sólo después de prolongados períodos de aclimatación.
 - C₁ = concentración de fenol en el agua residual.
- Fuente: Reducing Wastewater Toxicity.

El agua residual se eligió considerando el tipo de industria que genera aguas residuales con las más altas concentraciones de fenol (esto para justificar el uso de un tratamiento químico o térmico, en lugar de uno biológico); dicha industria es la de los **PLAGUICIDAS**, la cual descarga agua residual con un contenido de fenol de entre 100 a 800 mg/lit. (Ver tabla 3.3)

Tabla 3.3 Principales Industrias que Descargan Aguas Residuales con Alto Contenido de Fenol.

Industria	Contenido de Fenol mg/l
Industria Química Inorgánica ⁽¹⁾	0 - 50
Industria Petroquímica Básica ⁽¹⁾	0 - 200
Industria Petroquímica Secundaria ⁽¹⁾	*
Resinas Sintéticas ⁽¹⁾	10 - 50
Hule Sintético y Hulequímicos ⁽¹⁾	*
Plaguicidas y Fertilizantes ⁽¹⁾	100 - 800
Pinturas ⁽²⁾	17.7 - 45.2
Colorantes y Pigmentos ⁽¹⁾	*
Curtiduría ⁽¹⁾	*

* No se cuenta con la información

(1) Fuente: SEDESOL

(2) Fuente: Hazardous Waste.

3.2 Selección del Catalizador.

El catalizador seleccionado para el proceso de la oxidación catalítica del fenol, debe garantizar el mayor porcentaje de eliminación del fenol, así como, su degradación a compuestos no-tóxicos; ésto se lograra mediante el balance adecuado de las siguientes propiedades catalíticas:

- ✧ **Actividad:** Es el efecto que tiene el catalizador sobre el fenol para oxidarlo fácilmente (mayor porcentaje de oxidación) y en período de tiempo corto.
- ✧ **Selectividad:** Es la capacidad que posee el catalizador para orientar el proceso hacia reacciones de degradación del fenol que generen productos no-tóxicos.

- ◇ Estabilidad: Es el período de vida del catalizador, en el cual se mantiene la proporción de fenol oxidado sin necesidad de modificar las condiciones de operación.

En el presente trabajo se analizaron los tres catalizadores sólidos que se muestran en la tabla 3.4, habiendo seleccionado al de mayor actividad catalítica mediante el análisis de la figura 3.1; el catalizador que ofrece una mayor actividad para el proceso de la oxidación catalítica del fenol es el catalizador identificado como CAT-1.

Tabla 3.4 Composición de los Catalizadores Analizados.

Catalizador	Compuesto	Cantidad % peso
CAT-1	CuO	42
	ZnO	47
	γ -Al ₂ O ₃	10
CAT-2	CuO	55
	γ -Al ₂ O ₃	45
CAT-3	CuO	4
	Mn	2
	La	1
	ZnAl ₂ O ₄	93

Fuente: Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions y Catalytic Liquid-Phase of Refractory Organics in Wastewater.

No se analizaron la estabilidad ni la selectividad de dicho catalizador, ya que en la información bibliográfica disponible consultada no se analizan estas propiedades; pero de forma general se sabe que los catalizadores utilizados para la oxidación catalítica de compuestos específicos tienen una alta selectividad, dado que éstos son diseñados, estudiados y seleccionados específicamente para la oxidación de un determinado contaminante. Acerca de su estabilidad se sabe que es alta, a pesar de que su vida es corta, por ejemplo: la vida del ciclo del catalizador analizado es de 2 batches (0.4 l de agua/gr. catalizador.).

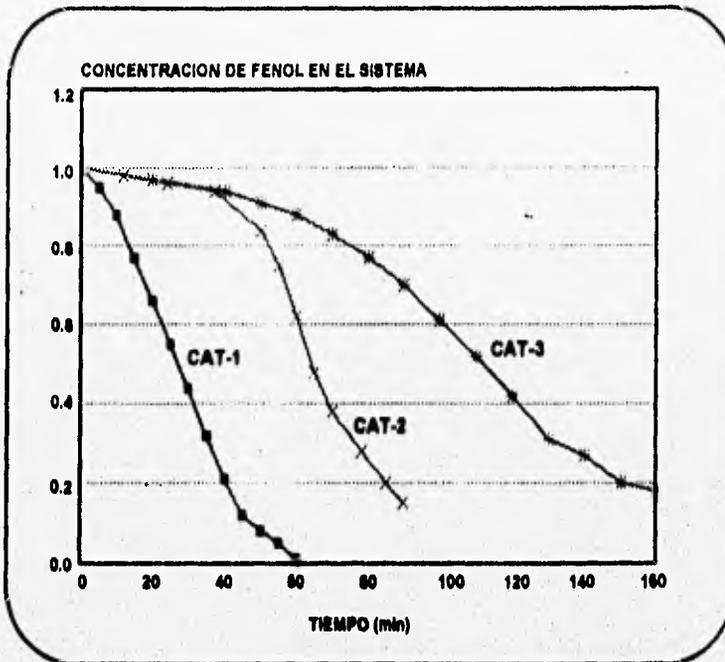


Figura 3.1 Actividad de los Catalizadores Considerados.
Fuente: Catalytic Liquid-Phase of Refractory Organics in Wastewater

La actividad del catalizador CAT-1 varía en función de la temperatura de reacción y presión parcial de oxígeno.

- ✦ Conforme aumenta la temperatura de reacción del proceso a presión parcial constante del oxígeno se incrementa la actividad del catalizador CAT-1 de acuerdo a la figura 3.2.
- ✦ De igual manera podemos observar que para una misma temperatura a altas presiones parciales de oxígeno aumenta la actividad del catalizador CAT-1, según se muestra en la figura 3.3.

El polímero producido durante la oxidación catalítica del fenol desactiva reversiblemente al catalizador, al depositarse en la superficie de este; sin embargo el catalizador puede ser regenerado fácilmente por calentamiento (combustión controlada del compuesto polimérico en presencia de oxígeno), eliminando así el polímero absorbido.

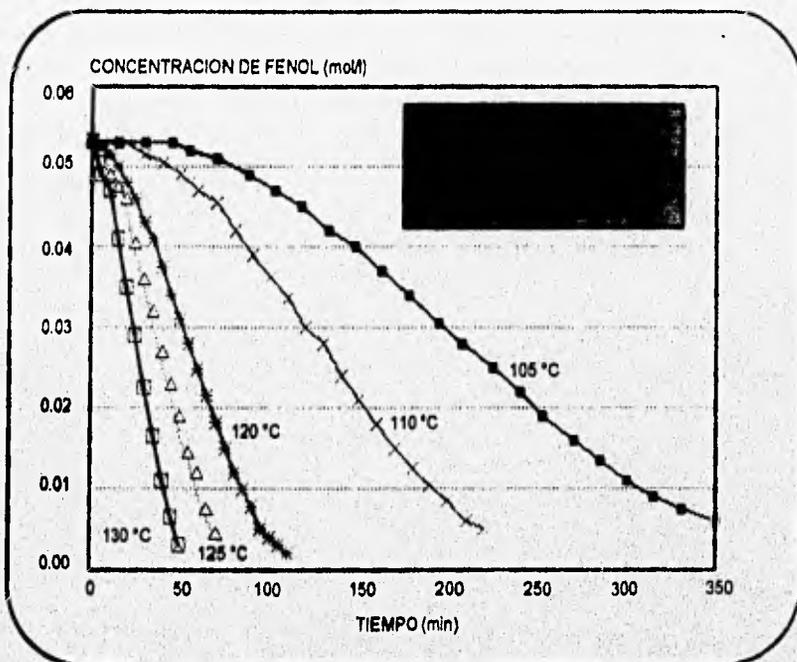


Figura 3.2 Concentración Residual de Fenol en Función del Tiempo a Diferentes Temperaturas de Reacción.

Fuente: Catalytic Liquo-Phase of Refractory Organics In Wastewater

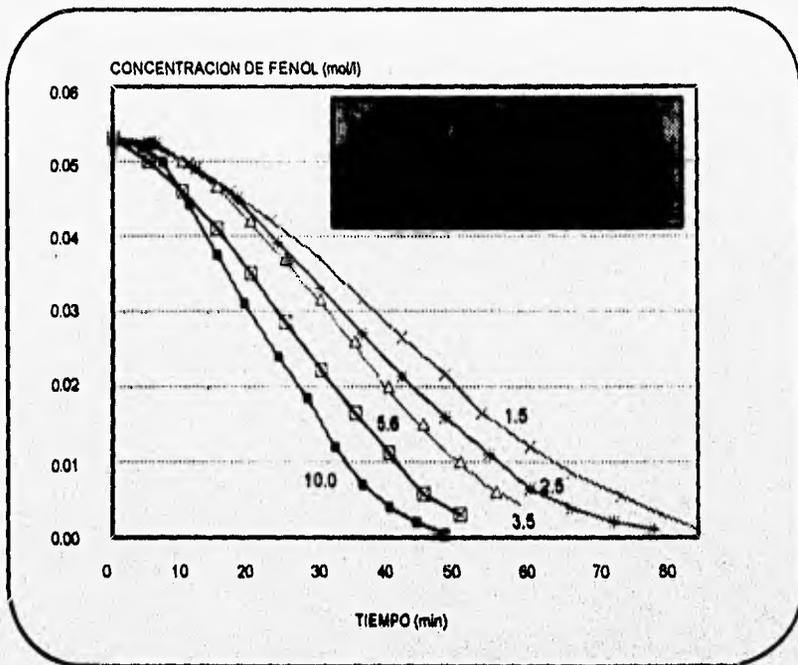


Figura 3.3 Concentración Residual de Fenol en Función del Tiempo a Diferentes Presiones Parciales de O₂ (Bars)

Fuente: Catalytic Liquid-Phase of Refractory Organics in Wastewater

3.3 Descripción del Proceso.

El proceso de oxidación catalítica del fenol consiste en colocar en un reactor tipo batch (intermitente) con agitación mecánica, el agua residual a tratar. Posteriormente, se adiciona la cantidad de catalizador fresco necesaria. Cuando se alcanzan las condiciones de temperatura y presión específicas del proceso se comienza la inyección de aire.

Las condiciones de operación para el caso analizado son:

◇ Temperatura	=	130 °C
◇ P^{O_2}	=	5.6 bar
◇ P_{Total}	=	13.1 bar
◇ η	=	1,000 rpm
◇ Flujo de aire	=	1 l/min.
◇ pH	=	5.5 - 7.5

a estas condiciones la oxidación del 99.88 % del fenol, se lleva a cabo en un tiempo aproximado de 50 minutos [Pintar y Levec, 1992].

Un esquema propuesto para el tratamiento de las aguas residuales provenientes de la industria de los plaguicidas, antes de aplicar un tratamiento de oxidación catalítica se muestra en la figura 3.4.

3.4 Balances de Materia y Energía.

Para efecto de este estudio, los balances de materia y energía, se realizaron únicamente para el reactor en donde se lleva a cabo la oxidación catalítica (Ver figura 3.5). El balance de materia se reporta en la tabla 3.5 y el balance de energía en la tabla 3.6.

La secuencia de operaciones realizadas para efectuar los balances de materia y energía se reportan en el quinto capítulo de este trabajo.

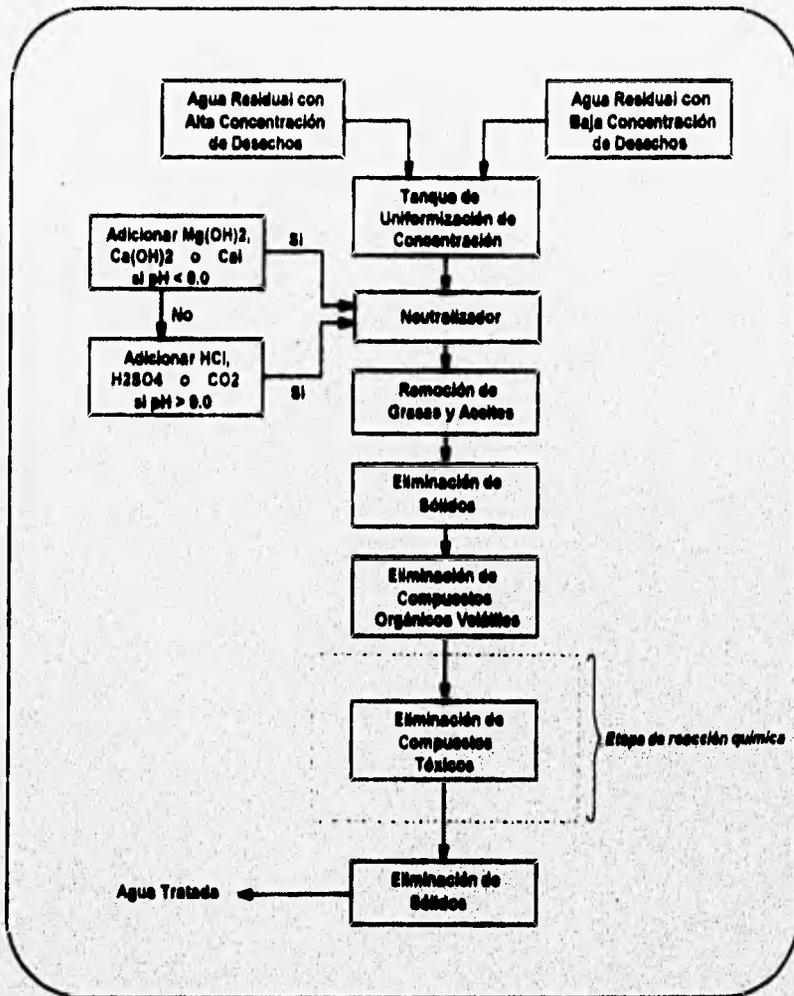


Figura 3.4 Esquema Propuesto para el Tratamiento de las Aguas Residuales Proveniente de la Industria de los Plaguicidas.

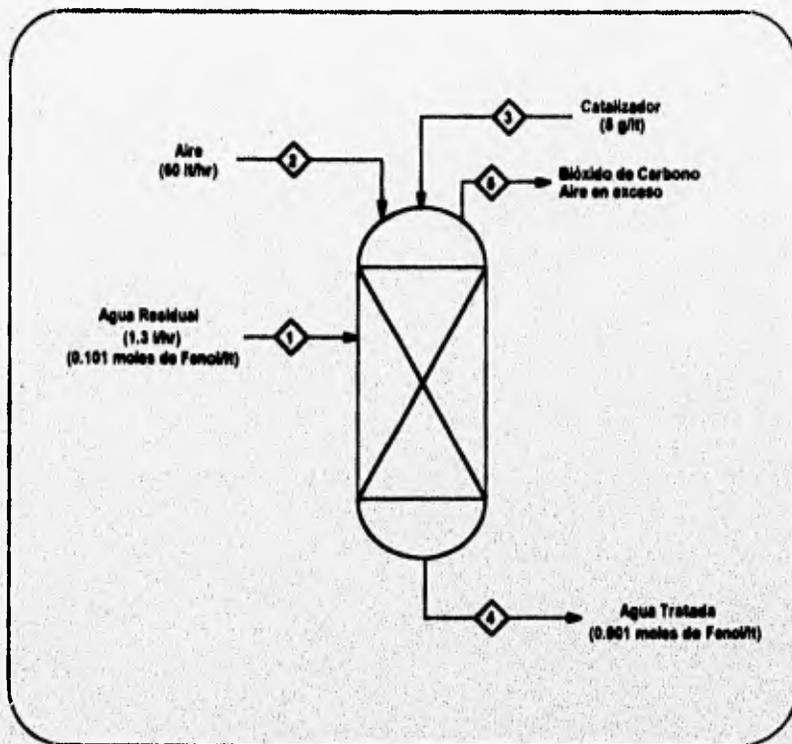


Figura 3.5 Esquema del Reactor Intermitente en el que se Lleva a Cabo la Oxidación Catalítica del Fenol.

Tabla 3.5 Balance de Materia, Correspondiente al Proceso de Oxidación Catalítica del Fenol.

Compuesto de Interés	Agua Residual	Aire	Catalizador	Agua Tratada	Bióxido de Carbono
Flujo volumétrico, cm³/h	1,300	60,000	-	1,300	-
Flujo másico, g/h	1,216.02	70,620	6.5	1,216.02	1.1616
Peso molecular, g/mol	18.0	28.84	81.8470	18.0	44.0
Densidad, g/cm³	0.9354	1.1770	-	0.9354	-
Fracción molar					
CO₂	-	-	-	-	1.08 x 10 ⁻⁵
O₂	-	0.1667	-	0.2046	0.1840
H₂O	0.9998	-	-	0.7944	-
N₂	-	0.8113	-	-	0.8160
Fenol	0.0002	-	-	2 x 10 ⁻⁷	-
Pelímero	-	-	-	2 x 10 ⁻⁶	-
Catalizador	-	-	1.0	0.0009	-
Contaminante	Fenol	-	-	-	Fenol
Flujo volumétrico, cm³/h	0.9821	-	-	-	Trazas
Flujo másico, g/h	1.040	-	-	-	Trazas
Peso molecular, g/mol	94.0	-	-	-	94.0
Densidad, g/cm³	1.059	-	-	-	1.059

Tabla 3.6 Balance de Energía, Correspondiente al Proceso de Oxidación Catalítica del Fenol.

	Cantidad
Energía liberada por la reacción, cal/mol	- 3,022.8966
Energía requerida por el agitador, KW	0.0148

3.5 Propuesta Matemática de Modelos para la Oxidación del Fenol.

3.5.1 Balance de Materia.

Realizando un balance de materia en un elemento diferencial de volumen tenemos:

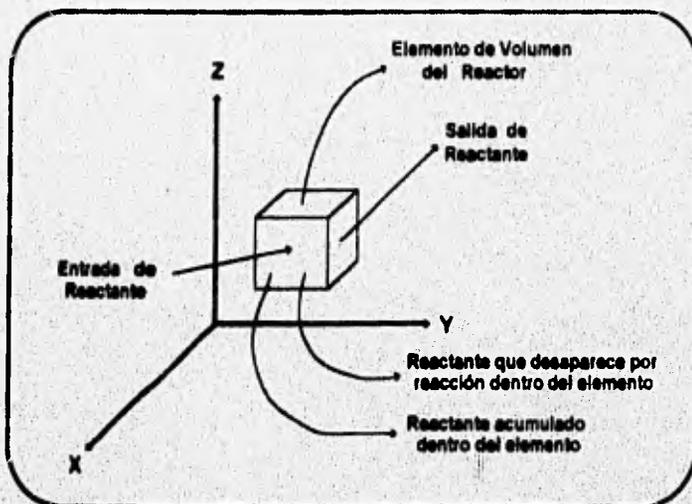


Figura 3.6 Balance de Materia para un Elemento de Volumen del Reactor.

$$\left(\begin{array}{c} \text{Materia} \\ \text{que entra} \\ \text{al sistema} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Materia} \\ \text{que sale} \\ \text{del sistema} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Generación} \\ \text{o consumo} \\ \text{del reactante} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Materia} \\ \text{acumulada} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right) \quad 3.1$$

en términos del tiempo:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Rapidez de} \\ \text{entrada de} \\ \text{Materia al} \\ \text{al sistema} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Rapidez de} \\ \text{salida de} \\ \text{Materia del} \\ \text{del sistema} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Rapidez de} \\ \text{Generación} \\ \text{o consumo} \\ \text{del reactante} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Rapidez de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de Materia} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right) \quad 3.2$$

El signo correspondiente al término de generación o consumo del reactante puede ser considerado como:

- ◇ Positivo (+): si el compuesto de interés, con respecto al cual se esta realizando el balance de materia es generado por reacción química.
- ◇ Negativo (-): si dicho compuesto desaparece del sistema (es consumido) mediante una reacción química.

Partiendo de la ecuación 3.2 para realizar el balance de materia referido al consumo del fenol (A) en un reactor Batch y bajo las siguientes consideraciones:

- ◇ El mezclado del sistema es perfecto, por lo tanto las propiedades (como concentración y temperatura) de la mezcla reaccionante son uniformes en todas las secciones del reactor. (Ver figura 3.7)
- ◇ Durante la reacción no entra ni sale fluido del sistema.

La ecuación 3.2 referida al fenol es:

$$\cancel{\text{Entradas}} - \cancel{\text{Salidas}} - \text{Desaparición} = \text{Acumulación} \quad 3.2'$$

o bien:

$$-R_A V = \frac{dC_A}{dt} V \quad 3.3$$

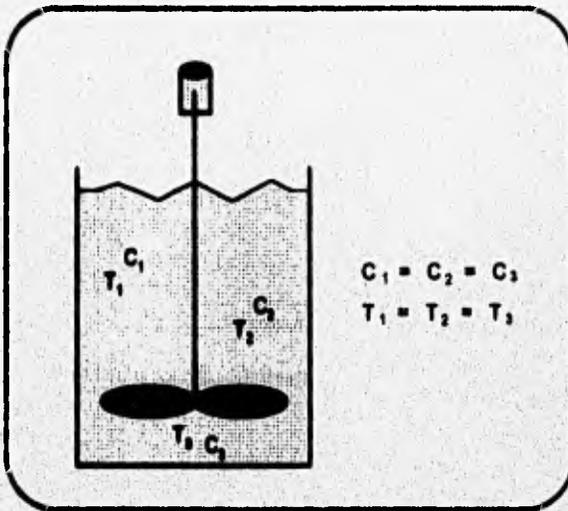


Figura 3.7 Reactor de Tanque con Agitación (RTA) por Lotes o Batch.

Como el volumen del reactor es constante, la ecuación 3.3 queda como:

$$-R_A = \frac{dC_A}{dt} \quad 3.4$$

rearrreglando la ecuación 3.4 para resolverla por integración:

$$- R_A dt = dC_A \quad 3.5$$

$$- R_A \int dt = \int dC_A \quad 3.6$$

$$- R_A t = C_A + C_1 \quad 3.7$$

las condiciones a la frontera de sistema son:

$$\textcircled{a} \quad t_0 = 0 \quad ; \quad C_0 = C_i = 0.0111 \text{ mol/lit}$$

substituyendo las condiciones a la frontera en la ecuación 3.7, para obtener el valor de la constante de integración C_1 , tenemos:

$$- R_A (0) = 0.0111 + C_1$$

despejando C_1 :

$$C_1 = -0.0111 \text{ mol/lit}$$

substituyendo el valor de la constante de integración (C_1) en la ecuación 3.7:

$$- R_A t = C_A - 0.0111 \text{ mol/lit}$$

Despejando la concentración de fenol (C_A) obtenemos:

$$C_A = - R_A t + 0.0111 \text{ mol/lit} \quad 3.8$$

En donde a R_A le corresponde el valor de 0.0002 mol/lit, evaluada a la temperatura de 130 °C y a una presión de 13.1 bar.

Substituyendo el valor de R_A en la ecuación 3.8:

$$C_A = - 0.0002 t + 0.0111 \text{ mol/lit} \quad 3.9$$

Evaluando la ecuación anterior a diferentes tiempos, para obtener el perfil de concentraciones del reactor en función del tiempo tenemos: (Ver tabla 3.7)

Tabla 3.7 Perfil de Concentración del Fenol en el Reactor como una Función del Tiempo.

0	0.0111	0.0111
10	0.0091	0.0098
20	0.0071	0.0073
30	0.0051	0.0047
40	0.0031	0.0023
50	0.0011	0.0006

3.5.2 Balance de Energía.

3.5.2.1 Perfil de la Energía Desprendida por la Reacción.

El balance de energía en un elemento de volumen del reactor es:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Flujo de entrada} \\ \text{de energía} \\ \text{calorífica al} \\ \text{sistema} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Flujo de salida} \\ \text{de energía} \\ \text{calorífica del} \\ \text{sistema} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Generación o} \\ \text{desaparición de} \\ \text{energía calorífica} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{Energía calorífica} \\ \text{de intercambio} \\ \text{entre el sistema} \\ \text{y los alrededores} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Acumulación de} \\ \text{energía calorífica} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right) \quad 3.10$$

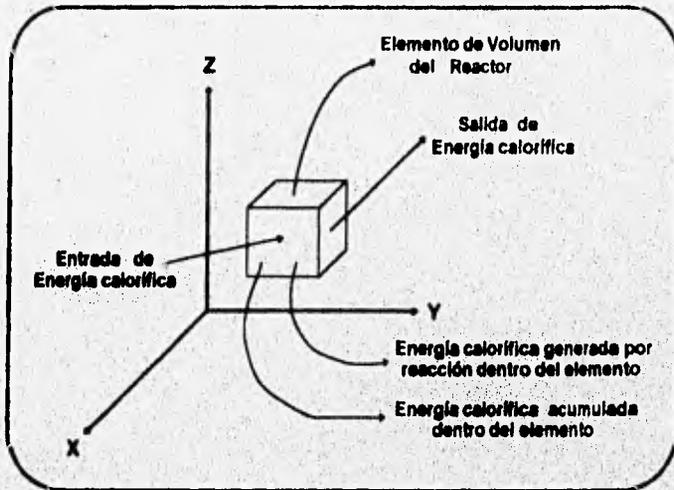


Figura 3.8 Balance de Energía para un Elemento de Volumen del Reactor.

Considerando que:

- ◇ El sistema es adiabático (no hay intercambio de energía calorífica entre el sistema y los alrededores) por lo tanto $Q = 0$.
- ◇ El mezclado es perfecto, es decir, las propiedades en el sistema son homogéneas en todos los puntos de éste.

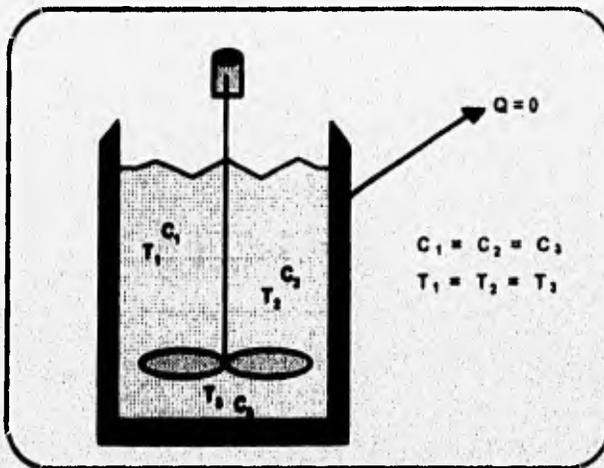


Figura 3.9 Esquema del Reactor Adiabático RTA por lotes.

Realizando un balance de energía en nuestro sistema a partir de la ecuación 3.10 el igual que en el balance de materia los dos primeros términos son cero, por lo tanto dicha ecuación queda como:

$$\frac{dq}{dt} = \underbrace{U A_o (T_c - T_1)}_{Q=0} - R_A \Delta H, V \quad 3.11$$

como el proceso es adiabático $Q = 0$, por lo que la ecuación 3.11 queda como:

$$\frac{dq}{dt} = R_A \Delta H_r V \quad 3.12$$

rearrreglando la ecuación anterior y resolviéndola por integración tenemos:

$$dq = R_A \Delta H_r V dt$$

$$\int dq R_A \Delta H_r V \int dt$$

$$q = R_A \Delta H_r V t + C_2 \quad 3.13$$

las condiciones a la frontera del sistema son:

$$\text{@ } t_0 = 0 \quad ; \quad q_0 = 0$$

substituyendo las condiciones a la frontera en la ecuación 3.13:

$$q(0) = R_A \Delta H_r V (0) + C_2$$

despejando la constante de integración (C_2), tenemos que:

$$C_2 = 0.0$$

substituyendo el valor de la constante de integración (C_2) en la ecuación anterior:

$$q = R_A \Delta H_r V t + 0$$

$$q = R_A \Delta H_r V t$$

3.14

donde:

$$R_A = 0.0002 \text{ mol/min}$$

$$\Delta H_r = -3,022 \text{ cal/mol}$$

$$V = 1.3 \text{ lt}$$

substituyendo los valores correspondientes en la ecuación anterior:

$$q = (0.0002) (-3,022) (1.3) t$$

$$q = -0.7857 t$$

evaluando a diferentes tiempos el calor liberado por la reacción, para obtener así el perfil calorífico del reactor tenemos: (Ver tabla 3.8)

3.5.2.2 Perfil de Temperatura.

Para el caso de la temperatura tenemos la siguiente ecuación.

$$-R_A \Delta H_r = \delta C_p V \frac{dT}{dt} \quad 3.15$$

Tabla 3.8 Perfil de Calor Liberado por la Reacción de Oxidación del Fenol, como una Función del Tiempo.

Time (min)	Calor Liberado
0	- 0.0000
10	- 7.8572
20	- 15.7144
30	- 23.5716
40	- 31.4288
50	- 39.2860

rearrreglando la ecuación anterior y resolviendo por integración:

$$- R_A \Delta H_r dt = \delta C_p V dT$$

$$- R_A \Delta H_r \int dt = \delta C_p V \int dT$$

$$- R_A \Delta H_r t = \delta C_p V T + C_1 \quad 3.16$$

las condiciones a la frontera del sistema son:

$$\text{@ } t_0 = 0 \quad : \quad T_0 = 130^\circ\text{C}$$

substituyendo las condiciones a la frontera en la ecuación 3.16:

$$- Q_A \Delta H_f (0) = \left(51.97 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \right) \left(33.35 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \right) (403 \text{ } ^\circ\text{K})(1.3 \text{ lt}) + C_3$$

$$0 = 908,023.2181 \text{ cal} + C_3$$

$$C_3 = -908,023.2181 \text{ cal}$$

Despejando la temperatura de la ecuación 3.16

$$T = \frac{- Q_A \Delta H_f t - C_3}{\delta C_p V}$$

3.17

substituyendo el valor de la constante de integración (C_3) en la ecuación anterior:

$$T = \frac{- \left(0.0002 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \right) \left(- 3,022 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right) t + 908,023.2181 \text{ cal}}{\left(51.97 \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \right) \left(33.35 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \right) (1.3 \text{ lt})}$$

$$T = \frac{- \left(0.0044 \frac{\text{cal}}{\text{min}} \right) t + 908,023.2181 \text{ cal}}{\left(2,263.1584 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K}} \right)}$$

Evaluando a diferentes intervalos de tiempo, para obtener el perfil de temperaturas del reactor a lo largo del tiempo de reacción tenemos: (Ver tabla 3.9)

Tabla 3.9 Perfil de Temperatura como una Función del Tiempo.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)
0	403.0000	130.0000
10	403.0027	130.0027
20	403.0054	130.0054
30	403.0080	130.0080
40	403.0107	130.0107
50	403.0134	130.0134

Nota: Los incrementos en la temperatura del sistema son mínimos, debido a que la cantidad de fenol oxidada es pequeña (0.0110 moles), por lo que la energía liberada no se refleja en un incremento notable en la temperatura, tal y como puede observarse en el perfil de temperaturas de la tabla 3.9.

CAPITULO 4

CINETICA DEL PROCESO CATALITICO

GENERALIDADES.

Para un Ingeniero Químico, es muy importante conocer la velocidad a la que proceden las reacciones químicas, la conversión obtenida y las variables de las cuales dependen para seleccionar de este modo el tipo y tamaño de reactor más adecuado y especificar las condiciones de operación.

A diferencia de las velocidades de los procesos físicos, que pueden ser estimadas en muchos casos tomando como base las propiedades de las sustancias que participan en el proceso, la velocidad de los procesos químicos relacionados con la mayoría de los procesos industriales importantes se basan en la investigación experimental de las reacciones químicas en cuestión.

La velocidad de reacción es un aspecto muy importante en el Tratamiento de Aguas Residuales. Los procesos de tratamiento se proyectan en base a dicha velocidad más que al estado de equilibrio de la reacción, ya que éste tarda demasiado en completarse.

Resultados a nivel laboratorio [Pintar y Levec, 1992] indican que la oxidación catalítica del fenol en aguas residuales, sigue una cinética de primer orden con respecto a la degradación del fenol. La oxidación de compuestos como el ácido acético y fórmico también siguen modelos cinéticos de primer orden.

4.1 Mecanismo de Reacción.

Mecanismo de Reacción de la Oxidación del Fenol.

La oxidación catalítica del fenol procede por un mecanismo de radicales libres, desde su iniciación sobre la superficie del catalizador, pasando por una etapa de propagación homogénea y hasta su terminación homogénea o heterogénea, dependiendo de la concentración del catalizador [Pintar y Levec, 1992].

- ◇ Los radicales son generados sobre la superficie del catalizador, ya que éste activa directamente a las moléculas del fenol, facilitando de esta manera la descomposición a radicales fenoxil. (Ver figura 4.1)

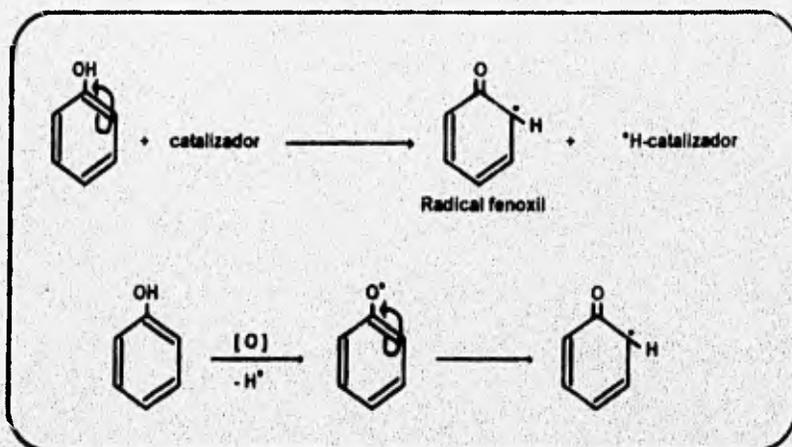


Figura 4.1: Etapa Inicial de la Reacción de Oxidación Catalítica del Fenol.

- ❖ Los radicales fenoxil formados, reaccionan posteriormente con el oxígeno que se encuentra difundido en la fase líquida produciendo subsecuentemente radicales peroxi. (Ver figura 4.2)

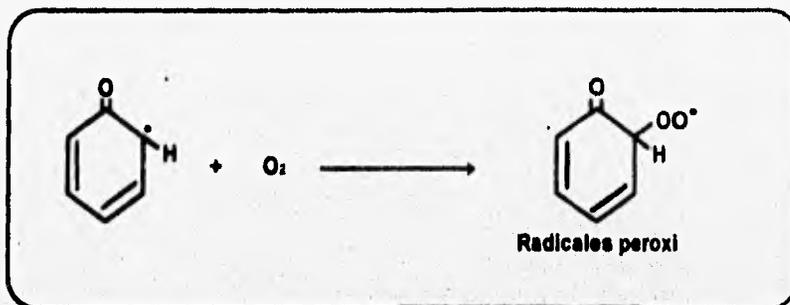


Figura 4.2 Etapa de Propagación de la Reacción de Oxidación Catalítica del Fenol.

- ❖ A continuación los radicales peroxi reaccionan con las moléculas de fenol que se encuentra en la fase líquida aún sin reaccionar y forman hidroperóxidos, los cuales son oxidados a bencenodiolos y otros productos (ácido acético, glioxal, bióxido de carbono), los cuales se encuentra un pequeñas cantidades. (Ver figura 4.3)

El fenol desaparece por dos rutas de reacción [Pintar y Levec, 1992]:

1. Es catalíticamente oxidado a glioxal vía compuestos intermedios
2. Es consumido por la adición polimérica en la etapa limitante de reacción en la fase líquida.

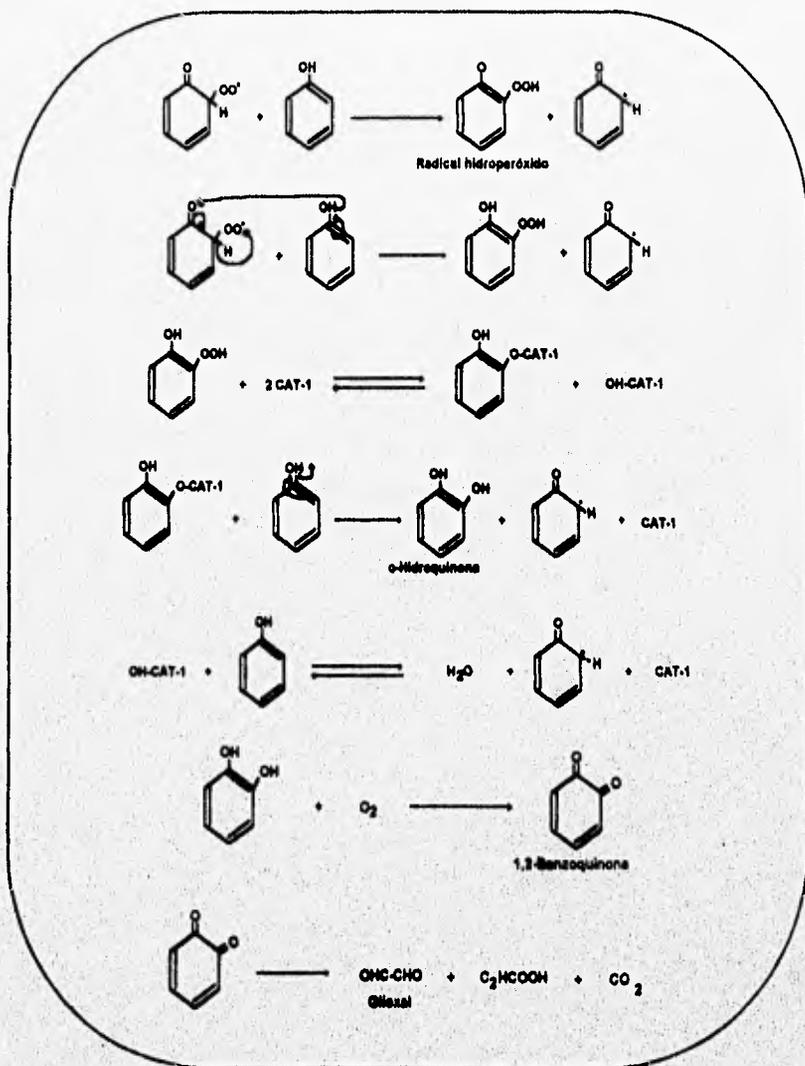


Figura 4.3 Etapa Final de la Reacción de Oxidación Catalítica del Fenol.

Las sustituciones de los radicales se llevan a cabo en las posiciones "orto" y "para".

El producto polimérico absorbido es formado mediante dos reacciones en la fase líquida:

1. Adición de polimerización C-2 aldehído (glioxal).
2. Polimerización del C-2 aldehído. El polímero es el derivado principal de la primera reacción.

El polímero se inicia por la reacción entre glioxal y fenol. Se cree que el glioxal es oxidado a bióxido de carbono mediante una reacción heterogénea [Pintar y Levec, 1992].

4.2 Cinética de Reacción.

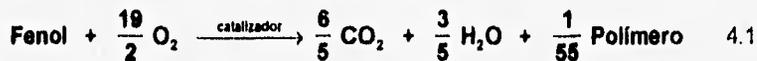
La expresión de rapidez de reacción para la oxidación catalítica en fase líquida de compuestos orgánicos tóxicos tiene que ser planteada específicamente para el contaminante existente en el sistema.

Así, la reacción de oxidación catalítica del fenol se ajusta al modelo cinético de primer orden, con respecto a la desaparición del fenol en el sistema. Y cuya expresión matemática es del tipo lineal.

4.2.1 Orden de Reacción.

Dado que en el caso elemental el orden de una reacción química, se determina a partir del coeficiente estequiométrico, en la ecuación 4.1 observamos que el coeficiente del fenol es uno.

Por lo tanto, el modelo cinético seguido por la reacción de oxidación catalítica para el tratamiento de aguas residuales con respecto al fenol es de primer orden.



4.2.2 Constante de Rapidez de Reacción.

Caso 1.

Para la determinación de la constante de velocidad de reacción (K), dado que no se cuenta con datos experimentales de degradación del fenol a una concentración inicial de 0.0111 moles; se obtuvo una correlación en base al porcentaje de fenol degradado en un caso experimental [Pintar y Levec, 1992], bajo las mismas condiciones de operación que en el caso aquí estudiado con una concentración inicial de fenol de 0.0532 moles/l (Ver tabla 4.1).

Dado que la cinética de la reacción estudiada es de primer orden, el modelo puede ser representado en la figura 4.4.

Del análisis estadístico de los datos reportados en la tabla 4.2 (Ver figura 4.5) encontramos que el modelo matemático que mejor describe los puntos obtenidos experimentalmente es uno cuadrático, según puede observarse en la tabla 4.3.

Derivando la ecuación cuadrática obtenida, para determinar la pendiente de la recta tangente y así poder determinar el valor de la constante de velocidad de reacción (K) tenemos:

Tabla 4.1 Porcentaje de Fenol Degradado en Función del Tiempo.

		Concentración de Paracetamol)	
		Concentración	Cambio de Estado
0	00.00	0.0532	0.0111
5	92.11	0.0490	0.0102
10	88.35	0.0470	0.0098
15	77.07	0.0410	0.0086
20	65.79	0.0350	0.0073
25	54.51	0.0290	0.0061
30	42.29	0.0225	0.0047
35	31.02	0.0165	0.0034
40	20.68	0.0110	0.0023
45	12.22	0.0065	0.0014
50	5.64	0.0030	0.0006

Fuente: Catalytic Oxidation Organics in Aqueous Solutions.

Tabla 4.2 Ajuste Estadístico para la Reacción de Oxidación Catalítica del Fenol de Primer Orden.

0	0.0111	- 4.5008
5	0.0102	- 4.5854
10	0.0098	- 4.6254
15	0.0086	- 4.7560
20	0.0073	- 4.9199
25	0.0061	- 5.0995
30	0.0047	- 5.3602
35	0.0034	- 5.6840
40	0.0023	- 6.0748
45	0.0014	- 6.5713
50	0.0006	- 7.3761

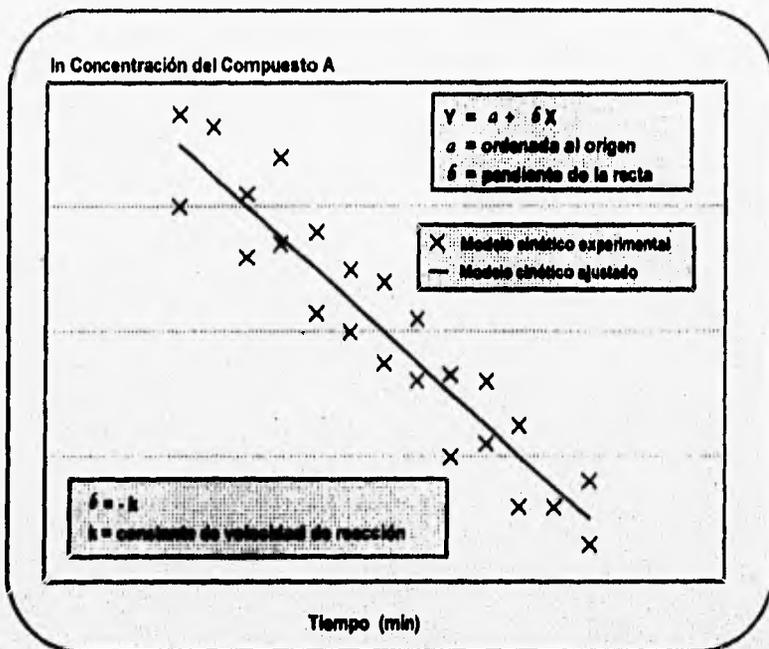


Figura 4.4 Modelo Cinético Seguido por Una Reacción Química de Primer Orden.

Tabla 4.3 Resultados Obtenidos del Análisis Estadístico de los Resultados Experimentales.

$Y = a + \delta X$	-4.0974	-0.0527	-	0.9406	0.3322
$Y = a + \delta X + cX^2$	-4.5910	0.0132	-0.0013	0.9963	0.0894

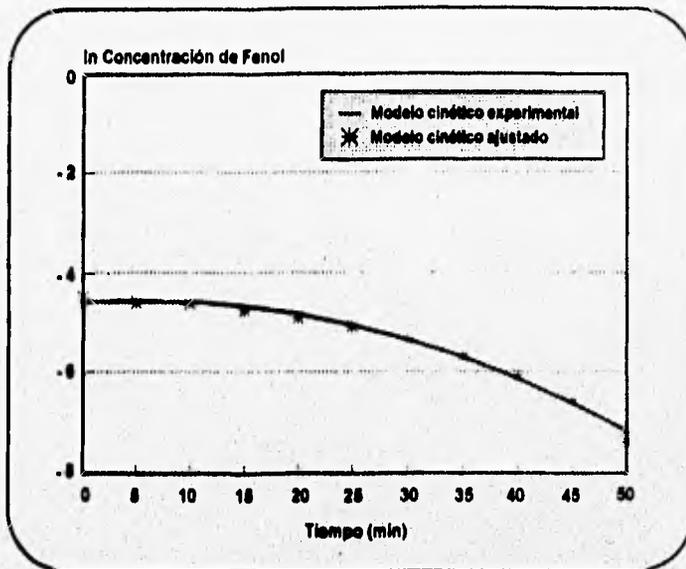


Figura 4.5 Modelo Cinético Seguido por la Reacción de Oxidación Química del Fenol (Primer Orden).

$$Y = - 4.8910 + 0.0132 t - 0.0013 t^2 \quad 4.2$$

donde:

Y = concentración de fenol (moles/l)

t = tiempo (min.)

$$Y = \frac{d}{dt} (- 4.8910 + 0.0132 t - 0.0013 t^2) \quad 4.3$$

$$Y = 0.0132 - 0.0026 t \quad 4.4$$

de la ecuación 4.4:

$$a = 0.0132 \quad (\text{ordenada al origen})$$

$$b = -0.0026 \quad (\text{pendiente de la recta})$$

obteniendo que el valor de la pendiente de la recta tangente del polinomio cuadrático correspondiente y por lo tanto el valor de la constante de velocidad de reacción es de:

$$K = -m; \quad m = -0.0026; \quad K = -(-0.0026)$$

$$\therefore K = 0.0026 \frac{\text{lt}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ min}}$$

Aplicando el modelo cinético correspondiente a primer orden (ver ecuación 4.5), para hacer una evaluación de los resultados obtenidos experimentalmente contra los resultados obtenidos con el modelo cinético correspondiente, y poder determinar el % de error de la ecuación aplicada tenemos (ver tabla 4.4):

$$C_A = C_{A0} e^{-K M_{\text{cat}} t}$$

4.5

donde:

C_A = concentración de fenol al tiempo t , (moles/l)

C_{A0} = concentración inicial de fenol, (moles/l)

K = constante de velocidad de reacción, (l/g_{cat} min.)

t = tiempo, (min.)

M_{cat} = masa del catalizador (g)

En la ecuación 4.5 se incluye el término correspondiente a la cantidad de catalizador en el sistema (M_{cat}), dado que en trabajos recientes [Pintar y Levec, 1992] se ha encontrado que la concentración de éste si afecta la constante de velocidad de reacción según se muestra en la figura 4.6.

De la tabla 4.4 se observa que el modelo cinético obtenido sólo predice el 45 % de los puntos obtenidos experimentalmente, por lo que se realizó un análisis estadístico de los puntos para una velocidad de reacción de orden cero.

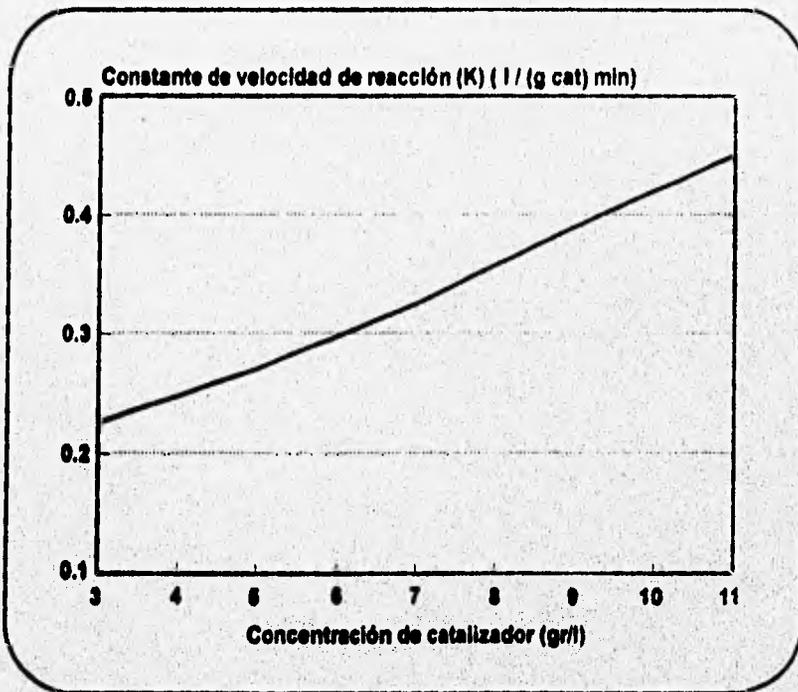


Figura 4.6 Constante de Velocidad de Reacción (K) Como Una Función de la Cantidad de Catalizador.

**Tabla 4.4 Comparación de los Datos del Caso de Estudio
Contra los Resultados Obtenidos Mediante el Modelo Cinético.**

Tiempo (min.)	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)	Concentración (g/L)
0	0.0111	0.0111	0
5	0.0102	0.0102	0
10	0.0098	0.0094	4
15	0.0086	0.0086	0
20	0.0073	0.0079	8
25	0.0061	0.0073	19
30	0.0047	0.0067	43
35	0.0034	0.0061	79
40	0.0023	0.0056	59
45	0.0014	0.0052	271
50	0.0006	0.0048	700

Caso 2.

Realizando un análisis estadístico similar al que se realizó para una reacción de primer orden, pero ahora para una reacción de orden cero tenemos (Ver figura 4.7):

Tabla 4.5 Modelo Cinético Obtenido del Análisis Estadístico de la Cantidad de Fenol Remanente en el Sistema Como Una Función del Tiempo para una Reacción de Orden Cero.

Modelo cinético:	$Y = 0.0116 - 0.0002 X$
	$a = 0.0116$ (ordenada al origen)
	$b = - 0.0002$ (pendiente de la recta)

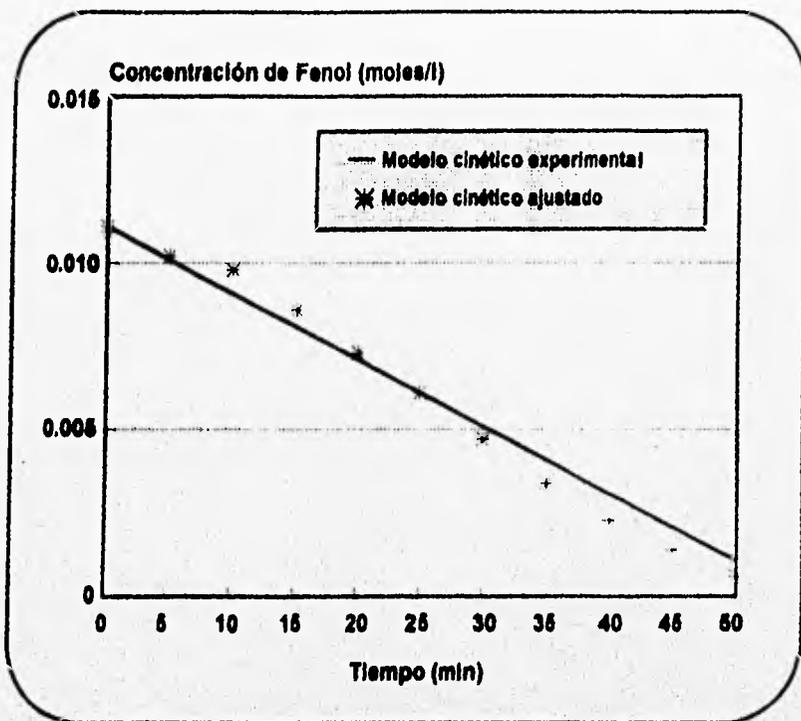


Figura 4.7 Modelo Cinético Seguido por la Reacción de Oxidación Química del Fenol (Orden Cero).

de donde:

$$K = -m; \quad m = -0.0002; \quad K = -(-0.0002)$$

$$\therefore K = 0.0002 \frac{\text{mol}}{\text{l min}}$$

Haciendo una comparación entre los datos del caso de estudio y los datos obtenidos al aplicar el modelo cinético correspondiente a una reacción de orden cero (ver ecuación 4.6) tenemos: (Ver tabla 4.8)

$$C_A = C_{A0} - K t$$

4.6

**Tabla 4.6 Comparación de los Datos del Caso de Estudio
Contra los Resultados Obtenidos Mediante el Modelo Cinético.**

0	0.0111	0.0111	0
5	0.0102	0.0101	1
10	0.0098	0.0091	7
15	0.0088	0.0081	6
20	0.0073	0.0071	3
25	0.0061	0.0061	0
30	0.0047	0.0051	9
35	0.0034	0.0041	21
40	0.0023	0.0031	35
45	0.0014	0.0021	50
50	0.0006	0.0011	83

Del análisis de la tabla 4.6 obtenemos que el modelo cinético correspondiente a una reacción de orden cero predice un mayor número de datos experimentales (72 %).

Las incongruencias entre los resultados reportados a nivel laboratorio (reacción de oxidación del fenol de primer orden) y el análisis realizado en el presente trabajo (reacción de oxidación del fenol de orden cero) se pueden deber a:

- ◇ La correlación matemática que se empleo para ajustar el caso de estudio, a una concentración diferente a la estudiada en trabajos experimentales anteriores [Pintar, 1992 y Sadana, 1974].
- ◇ No se pudo evaluar el efecto de la concentración del catalizador, para el caso analizado.
- ◇ Errores de lectura en las escalas de las gráficas, en las cuales se baso el estudio.

4.2.3 Rapidez de Reacción.

La velocidad de reacción para la oxidación catalítica del fenol, para los dos casos analizados, está dada por las siguientes expresiones:

$$- R_s = \frac{dC}{dt} = K \quad \text{Orden cero} \quad 4.7$$

$$- R_s = \frac{dC}{dt} = K M_{cat} C_{HNO_2} \quad \text{Primer orden} \quad 4.8$$

donde:

M_{cat} = cantidad de catalizador g/l

K = constante de reacción (l/ min.)

C_{fenol} = concentración de fenol (mol/l)

$-R_s = dC/dt$ = velocidad de reacción (mol/min.)

Caso 1.

Para el caso en el que la reacción de oxidación del fenol es de primer orden, se deben substituir los valores correspondientes en la ecuación 4.8 para obtener el valor de la velocidad de reacción correspondiente:

$$-R_s = 0.0026 \frac{l}{g_{cat} \min} \left(0.0111 \frac{\text{mol}}{l} \right) 6.5 g_{cat}$$

$$-R_s = 0.00019 \frac{\text{mol}}{\min}$$

Caso 2.

Para el caso de la reacción de oxidación del fenol de orden cero substituir los valores correspondientes en la ecuación 4.7 para obtener el valor de la velocidad de reacción correspondiente:

$$-R_s = 0.0002 \frac{\text{moles}}{\min}$$

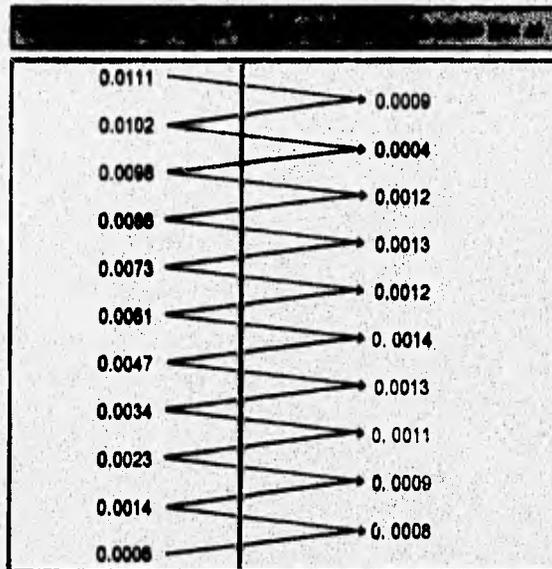
$$-R_s = 0.0002 \frac{\text{mol}}{\min}$$

Tabla 4.7 Resumen de los Resultados Obtenidos.

	Concentración de Fenol	Velocidad de reacción	n
Cero	0.0002	0.0002	27
Primero	0.0026	0.00019	55

Del análisis de la tabla anterior se deduce que la reacción es de orden cero, lo cual se comprueba al analizar cuidadosamente la tabla 4.1, la cual reporta que cada 5 minutos se degradan un promedio de 0.0011 moles (0.0002 moles/min).

Tabla 4.8 Moles de Fenol Oxidadas Cada 5 Minutos.



$\Delta t = 5$ minutos.

CAPITULO 5

ANALISIS DE DATOS

MEMORIA DE CALCULO

GENERALIDADES.

En este capítulo se describen las secuencias seguidas para:

- ◇ El cálculo de las dimensiones del reactor considerando un volumen determinado y una relación $L/D_r = 3$.
- ◇ El cálculo y consideraciones planteadas para el desarrollo del balance de masa.
- ◇ El cálculo del balance de energía de la reacción y la energía consumida por el agitador.

5.1 Dimensiones del Reactor.

Los cálculos se efectuaron considerando un reactor tipo batch (1 batch tiene una duración de 50 minutos) de 2 litros de volumen, utilizando una relación $L_r/D_r = 3$; para determinar su altura (L_r) y diámetro (D_r). (Figura 5.1)

$V_r =$ volumen del reactor = 2.0 l (2,000 cm³)

$$\frac{L_r}{D_r} = 3.0 \quad 5.1$$

el volumen del reactor está definido por:

$$V_r = \pi \frac{D_r^2}{4} L_r \quad 5.2$$

despejando L_r de la ecuación 5.1, tenemos:

$$L_r = 3.0 D_r \quad 5.3$$

sustituyendo la ecuación 5.3 en 5.2, y despejando D_r :

$$V_r = \pi \frac{D_r^2}{4} (3.0 D_r) = \pi \frac{3}{4} D_r^3 \quad 5.4$$

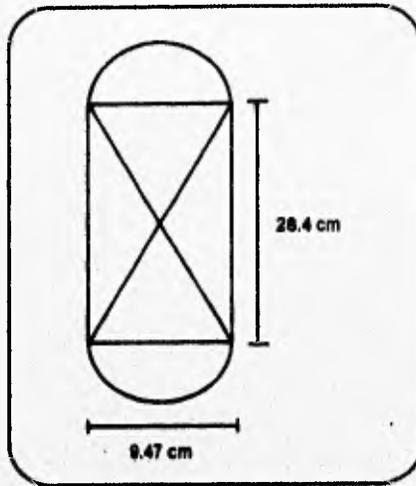


Figura 5.1 Dimensiones del Reactor.

$$D_r = \sqrt[3]{\frac{4 V_r}{3 \pi}}$$

5.5

substituyendo los valores correspondientes en la ecuación 5.5

$$D_r = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 2,000 \text{ cm}^3}{3 \cdot 3.1416}}$$

$$D_r = 9.47 \text{ cm}$$

substituyendo el valor de D_r en la ecuación 5.3

$$L_r = 3.0 \text{ (9.47 cm)}$$

$$L_r = 28.40 \text{ cm}$$

5.2 Fase del Agua Residual.

Para conocer la fase en la que se encuentra el agua a las condiciones de operación de la oxidación catalítica, en el diagrama Presión-Entalpía (Figura 5.2) localizamos la temperatura (130 °C) y la presión (13.1 bar), interceptando tales puntos, encontramos que el agua se encuentra en estado líquido (ya que el punto está ubicado del lado izquierdo de la campana).

5.3 Consideraciones para el Balance de Materia.

En la literatura [Pinter y Levec, 1992], se reporta que el 22 % de fenol inicial es oxidado a CO₂ en una sexta parte del tiempo (8.3 min.); el 40 % del fenol (inicial) es oxidado a CO₂ en cinco sextas partes del tiempo (41.5 min.) de acuerdo a la figura 5.3, y el 60 % del fenol restante es oxidado al compuesto polimérico.

Mediante lo cual se deduce básicamente que el fenol es oxidado de acuerdo a las siguientes reacciones parciales, las cuales se llevan a cabo simultáneamente (es una sola reacción, que para fines de facilitar el balance de materia se dividió en dos partes):



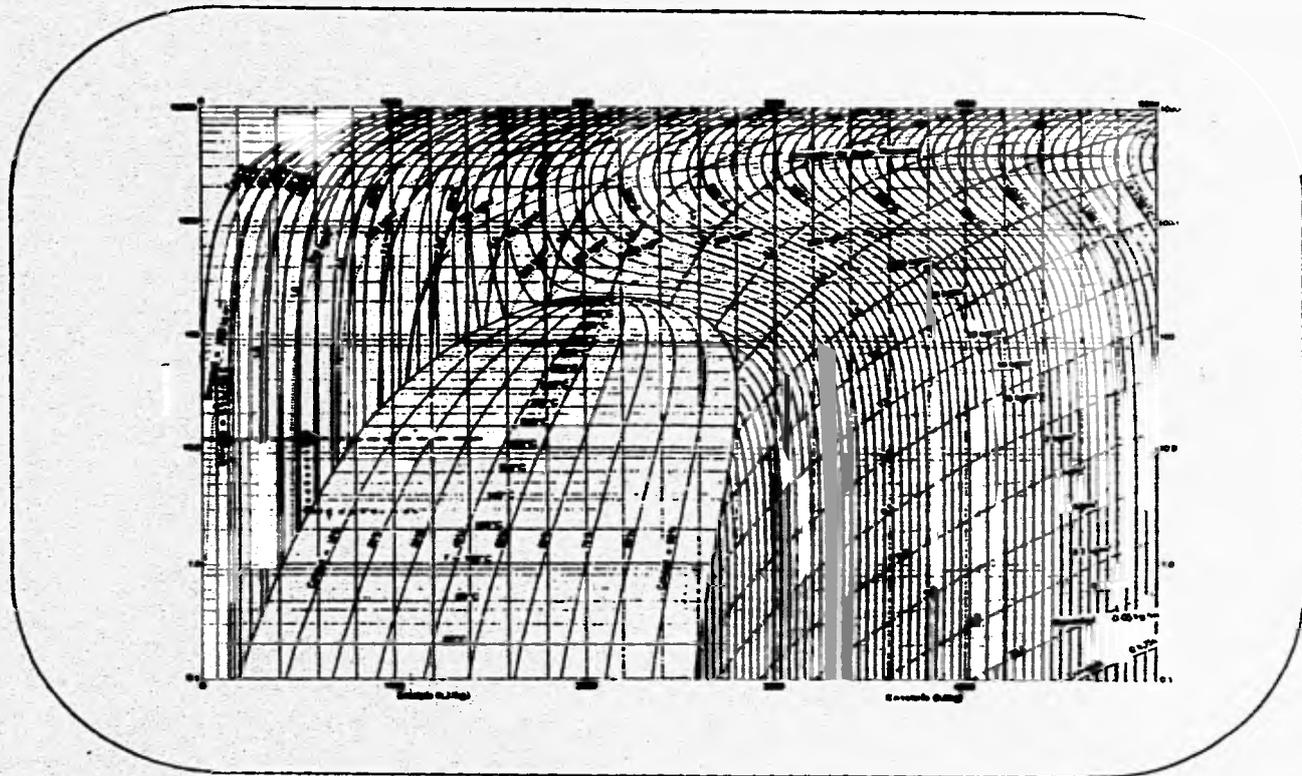


Figura 5.2 Diagrama Presión-Entalpía del Agua.

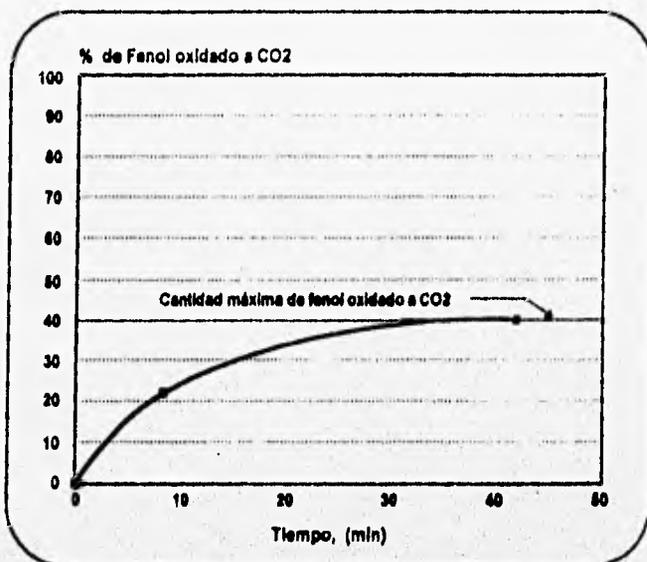
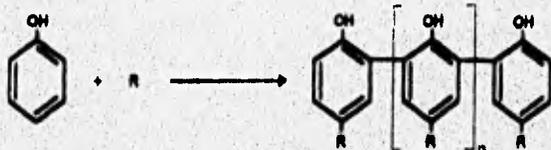


Figura 5.3 Porcentaje de Fenol Oxidado a Bióxido de Carbón como Función del Tiempo.

Fuente: Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solution.



5.7

Partiendo del hecho de que la concentración de fenol en el agua residual proveniente de la industria de los plaguicidas es de 800 mg/l y que en un lote se va a tratar 1.3 l de agua residual (según como lo proponen Pintar y Levec).

Las ecuaciones que se utilizaron son:

1. Moles totales:

$$N_{\text{Tot.}} = \sum_i^n N_i \quad 5.8$$

2. Fracción molar:

$$X_i = \frac{N_i}{N_{\text{Tot.}}} \quad 5.9$$

3. Peso Molecular (promedio):

$$PM_{\text{Prom.}} = \sum_i^n X_i PM_i \quad 5.10$$

Corriente 1.

Calculando en primer lugar las moles de fenol:

$$800 \text{ mg fenol} \left(\frac{1 \text{ g fenol}}{1,000 \text{ mg fenol}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de fenol}}{94 \text{ g fenol}} \right) 1.3 \text{ l agua residual}$$

$$N_{\text{Fenol}} = 0.0111 \text{ moles de fenol/l agua residual}$$

calculando las moles de agua:

$$1.3 \text{ l agua} \left(\frac{1,000 \text{ cm}^3 \text{ agua}}{1 \text{ l agua}} \right) \left(\frac{0.9354 \text{ g agua}}{1 \text{ cm}^3 \text{ agua}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol agua}}{18 \text{ g agua}} \right)$$

$$\mathcal{N}_{\text{Agua}} = 67.5567 \text{ moles de agua residual}$$

substituyendo valores en la ecuación 5.8 para obtener las moles totales del sistema:

$$\mathcal{N}_{\text{Tot. 1}} = 0.0111 \text{ moles de fenol} + 67.5567 \text{ moles de agua}$$

$$\mathcal{N}_{\text{Tot. 1}} = 67.5678 \text{ moles totales}$$

substituyendo valores en la ecuación 5.9 para calcular la fracción molar de los componentes de la corriente 1:

$$X_{\text{Fenol}} = \frac{0.0111 \text{ moles de fenol}}{67.5678 \text{ moles Tot.}} \quad ; \quad X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{67.5567 \text{ moles de agua}}{67.5678 \text{ moles Tot.}}$$

$$X_{\text{Fenol}} = 0.0002 \quad ; \quad X_{\text{Agua}} = 0.9998$$

Corriente 2.

Se inyecta al sistema 1 l de aire por minuto, con una composición de 21 % de oxígeno y 79 % de nitrógeno (componente inerte)

$$1 \frac{\text{l aire}}{\text{min}} \left(\frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hr}} \right) \left(\frac{1,000 \text{ cm}^3 \text{ aire}}{1 \text{ l aire}} \right) \left(\frac{1,1770 \text{ g aire}}{1 \text{ cm}^3 \text{ aire}} \right)$$

$$G_{\text{Aire}} = 70,620 \text{ g aire/hr}$$

$$\begin{array}{l} 70,620 \text{ g aire} \xrightarrow{\text{son el}} 100 \% \\ X \text{ g aire} \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} 21 \% \end{array} \quad X = 14,830.2 \text{ g O}_2 \text{ (463.4438 moles O}_2\text{)}$$

$$\begin{array}{l} 70,620 \text{ g aire} \xrightarrow{\text{son el}} 100 \% \\ X \text{ g aire} \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} 79 \% \end{array} \quad X = 55,789.8 \text{ g N}_2 \text{ (1,992.4929 moles N}_2\text{)}$$

de la ecuación 5.8

$$N_{\text{Tot. 2}} = 463.4438 \text{ moles de oxígeno} + 1,992.4929 \text{ moles de nitrógeno}$$

$$N_{\text{Tot. 2}} = 2,455.9367 \text{ moles totales}$$

calculando las fracciones molares correspondientes con la ecuación 5.9, tenemos:

$$X_{O_2} = \frac{463.4438 \text{ moles de } O_2}{2,455.9367 \text{ moles Tot.}} \quad ; \quad X_{N_2} = \frac{1,992.4929 \text{ moles de } N_2}{2,455.9367 \text{ moles Tot.}}$$

$$X_{\text{Oxígeno}} = 0.1887 \quad ; \quad X_{\text{Nitrógeno}} = 0.8113$$

Corriente 3.

La cantidad de catalizador empleada para tratar un litro de agua es de 5 g/l haciendo el ajuste para 1.3 litros de agua residual tenemos:

$$5 \frac{\text{g catalizador}}{\text{l agua residual}} (1.3 \text{ l agua residual})$$

$$M_{\text{cat.}} = 6.5 \text{ g catalizador}$$

De la tabla 3.4

Tabla 5.1 Composición del Catalizador "CAT-1".

1	0.10	Al ₂ O ₃	101.963
2	0.42	CuO	79.54
3	0.47	Zn	81.37

substituyendo los valores correspondientes en la ecuación 5.10 para obtener el peso molecular promedio del catalizador tenemos:

$$PM_{\text{Catalizador}} = 101.9630 (0.10) + 79.54 (0.42) + 81.37 (0.47)$$

$$PM_{\text{Catalizador}} = 81.847 \text{ g/mol}$$

calculando ahora las moles de catalizador:

$$6.5 \text{ g catalizador} \left(\frac{1 \text{ mol catalizador}}{81.847 \text{ g catalizador}} \right)$$

$$N_{\text{Catalizador}} = 0.0794 \text{ moles de catalizador}$$

Corriente 4.

En la corriente número cuatro, están presentes: agua producida de acuerdo a la reacción 5.6, el catalizador adicionado al sistema, el compuesto polimérico formado de acuerdo a la ecuación 5.7, trazas de fenol, oxígeno disuelto y el agua residual tratada.

El grado de oxidación del fenol es del 99.88 %, esto para garantizar que la concentración remanente del compuesto tóxico en el agua residual sea máximo de 1.0 mg/l (acorde con las normas ecológicas citadas en el primer capítulo).

Partiendo del hecho de que del fenol total se oxida:

- ◇ Un 40 % a bióxido de carbono (CO_2)
- ◇ Y el 60 % restante es oxidado a el compuesto polimérico.

a) Agua generada durante la reacción.

0.0111 moles de fenol $\xrightarrow{\text{son el}}$ 100 %

X moles de fenol \longrightarrow 40 %

$$X = 0.0044 \text{ moles de fenol oxidadas a CO}_2$$

La cantidad de fenol oxidada para formar el compuesto polimérico esta dada por la siguiente ecuación:

$$N_{\text{fenol ox. a polimero}} = N_{\text{fenol total}} - N_{\text{fenol ox. a CO}_2} \quad 5.11$$

substituyendo los valores correspondientes en la ecuación anterior, para obtener la cantidad de fenol que se oxida para obtener el compuesto polimérico, tenemos:

$$N_{\text{fenol ox. a polimero}} = 0.0111 - 0.0044$$

$$N_{\text{fenol ox. a polimero}} = 0.0067 \text{ moles de fenol oxidadas a Compuesto polimérico}$$

de la ecuación 5.6:

1 mol de fenol $\xrightarrow{\text{produce}}$ 3 moles de H₂O

0.0444 moles de fenol \longrightarrow X moles de H₂O

$$X = N_{\text{Agua}} = 0.0132 \text{ moles de H}_2\text{O producidas}$$

b) *Catalizador.*

Dado que el catalizador al finalizar la reacción no es consumido, la masa alimentada de este, es igual a la masa que sale.

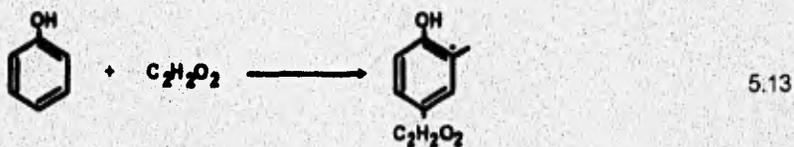
$$\therefore N_{\text{Catalizador}} = 0.0794 \text{ moles de catalizador}$$

c) *Compuesto polimérico formado.*

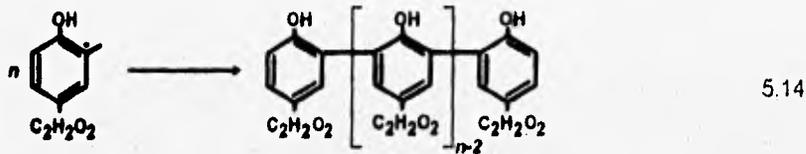
De las 0.0067 moles de fenol restantes una cantidad es oxidada para formar los radicales glioxa ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2^-$), de acuerdo a la siguiente reacción:



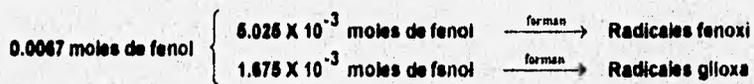
y dichos radicales formados se unen al fenol que ha sido oxidado a radicales fenoxil, de acuerdo a la reacción 5.13.



el producto de la reacción 5.13 (radicales 4-etanodial-1-hidroxi-2-fenilo) se va adicionando con moléculas de su misma especie hasta agotarse, formando así la cadena polimérica.



De acuerdo a las reacciones 5.12 y 5.13 por cada mol de fenol oxidada a radicales glicoxa se requieren 3 moles de fenol oxidadas a radicales fenoxil, por lo tanto de las 0.0067 moles de fenol, una cuarta parte se oxida a glicoxa y las tres cuartas partes restantes a radicales fenoxil.



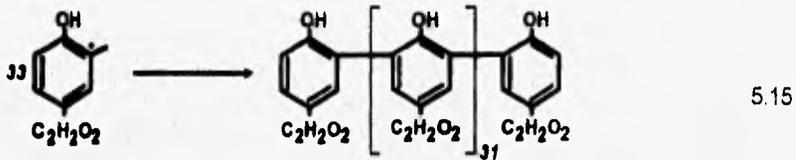
Ya que los polimeros formados por adición tienen pesos moleculares que oscilan de 5,000 a 30,000 g/mol [Kirk Othmer], y dado que no conocemos el peso molecular del polímero formado, consideramos que el peso molecular de éste en el caso estudiado es de 5,000 g/mol.

Con el peso molecular del polímero y el peso molecular de el último radical formado, obtenemos el número de radicales que se adicionaron para formar la cadena polimérica es:

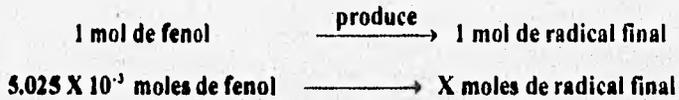
$$nr = \frac{PM_{\text{polímero}}}{PM_{\text{radical}}} = \frac{5,000 \text{ g/mol}}{151 \text{ g/mol}}$$

nr = 33 radicales adicionados

sustituyendo el valor de n en la reacción 5.14, tenemos:

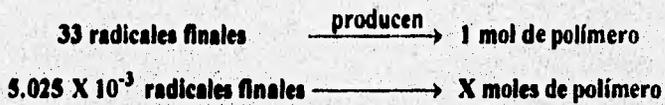


de la ecuación 5.13



$$X = 5.025 \times 10^{-3} \text{ moles de radical final formadas}$$

ahora de la ecuación 5.15



$$X = N_{\text{polímero}} = 1.5227 \times 10^{-4} \text{ moles de polímero}$$

d) Trazas de fenol.

Como ha sido mencionado anteriormente, la eficiencia del proceso es del 99.88 %, el fenol remanente en el agua residual es:

$$\begin{array}{l} 0.0111 \text{ mol de fenol} \xrightarrow{\text{son el}} 100 \% \\ X \text{ moles de fenol} \longrightarrow 99.88 \% \end{array}$$

$$X = N_{\text{Fenol oxidadas}} = 0.01108 \text{ moles totales de fenol oxidadas}$$

la cantidad de fenol remanente en el agua residual, esta definida por la siguiente expresión:

$$N_{\text{fenol remanentes}} = N_{\text{fenol tot.}} - N_{\text{fenol oxidadas}} \quad 5.16$$

substituyendo valores en la ecuación 5.16:

$$N_{\text{fenol remanentes}} = 0.0111 - 0.01108$$

$$N_{\text{fenol remanentes}} = 0.00002 \text{ moles de fenol sin oxidar.}$$

e) Oxígeno disuelto.

1) Oxígeno consumido para la oxidación del fenol a bióxido de carbono.

Conociendo que del fenol inicial un 40 % es oxidado a bióxido de carbono:

$$\begin{array}{l} 0.0111 \text{ mol de fenol} \xrightarrow{\text{son el}} 100 \% \\ X \text{ moles de fenol} \longrightarrow 40 \% \end{array}$$

$$X = N_{\text{Fenol oxidadas a CO}_2} = 0.0044 \text{ moles totales de fenol oxidadas a CO}_2$$

La cantidad de moles de fenol oxidadas a compuesto polimérico esta definida por:

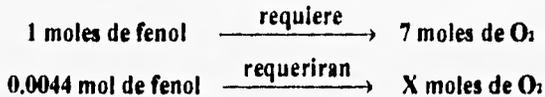
$$N_{\text{Fenol oxidadas a pol.}} = N_{\text{Fenol tot.}} - N_{\text{Fenol oxidadas a CO}_2} \quad 5.16$$

substituyendo valores en la ecuación anterior tenemos:

$$N_{\text{Fenol oxidadas a pol.}} = 0.0111 - 0.0044$$

$$N_{\text{Fenol oxidadas a pol.}} = 0.0067 \text{ moles totales de fenol oxidadas a Polimero}$$

Calculando el oxígeno consumido para la formación de CO₂ a partir de la ecuación 5.6, y dado que el fenol es el reactivo limitante en esta reacción:



$$X = N_{\text{O}_2 \text{ requeridas}} = 0.0308 \text{ moles de O}_2 \text{ requeridas}$$

Como se puede observar en los cálculos anteriores la cantidad estequiométrica requerida de oxígeno, para la oxidación de fenol es pequeña comparada con la cantidad que se suministra al sistema. Esto se debe a que el oxígeno es muy poco soluble en el agua (25 °C y 1 atm la solubilidad del oxígeno es de 0.004 gr/l) a mayor presión y temperatura la solubilidad es menor.

El fenómeno que ocurre en la oxidación catalítica del fenol es la siguiente:

El oxígeno gaseoso se difunde en el líquido hasta que se alcanza la concentración de saturación (oxígeno en agua), al mismo tiempo que se va difundiendo el oxígeno este reacciona con el fenol (siendo una reacción química irreversible de primer orden). La difusividad del oxígeno se promueve reduciendo el espesor de la película del gas mediante la agitación del gas y el líquido. (Ver figura 5.4)

La solubilidad de la fase gaseosa depende de:

1. La presión parcial de la atmósfera en que se encuentra en contacto el agua.
2. La temperatura del agua.
3. La concentración de las impurezas presentes en el agua.

El coeficiente de difusividad de un gas en un líquido este definido por:

$$D_{AB} = 4.3 \times 10^{-9} \frac{T^{3/2}}{P_T (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^3} \left(\frac{1}{PM_A} + \frac{1}{PM_B} \right)^{1/2} \quad 5.18$$

donde:

T = temperatura = 130 °C = 403 °K

PM_A = peso molecular del oxígeno = 32 g/mol

PM_B = peso molecular de agua = 18 g/mol

V_A = volumen molar del oxígeno = 29.9 g/mol cm³

V_B = volumen molar del agua = 18.9 g/mol cm³

P_T = presión total del sistema = 13.1 bar = 12.9284 atm.

Substituyendo valores en la ecuación anterior tenemos:

$$D_{AB} = 4.3 \times 10^{-9} \frac{(403)^{3/2}}{12.9284 ((29.9)^{1/3} + (18.9)^{1/3})^3} \left(\frac{1}{29} + \frac{1}{18} \right)^{1/2}$$

El coeficiente de difusividad del oxígeno en el agua residual a las condiciones de operación es:

$$D_{AB} = 2.4273 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} = 2.4273 \text{ cm}^2/\text{s}$$

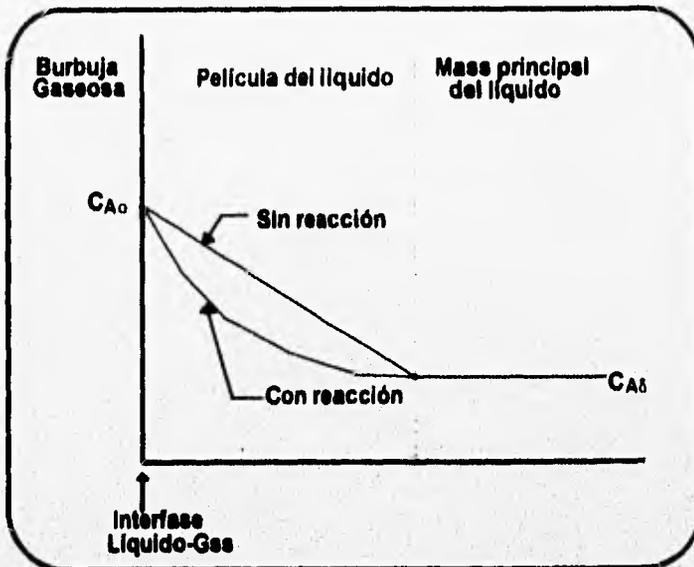


Figura 5.4 Fenómeno de Difusión Gas-Líquido (Oxígeno-Agua)

Fenómeno de absorción física.

Datos a utilizar:

- densidad = $\delta = 0.9354 \text{ g/cm}^3$
- viscosidad = $\mu = 0.20 \text{ cp}$
- tensión superficial = $\sigma = 52.94 \text{ g/s}^2$
- aceleración de la gravedad = $g = 981 \text{ cm/s}^2$
- velocidad de agitación = $\eta = 16.6667 \text{ rps}$
- diámetro de las burbujas = $d_b = 0.10 \text{ cm}$
- D_r = diámetro del reactor = 9.47 cm
- H_l = altura del líquido = 18.46 cm
- D_i = diámetro de las propelas = 5.47 cm

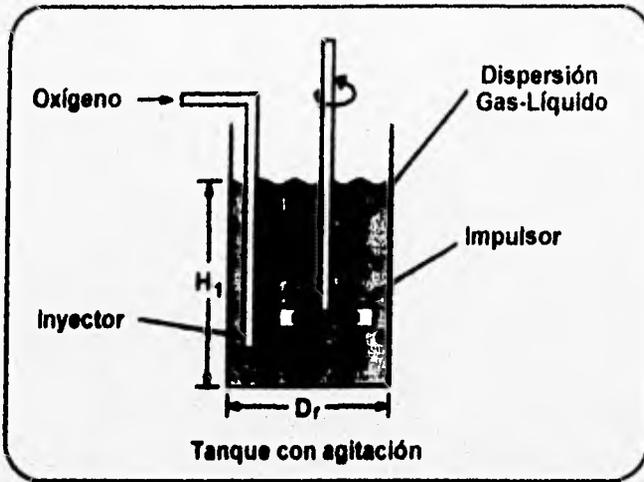


Figura 5.5 Análisis Físico del Sistema Oxígeno-Agua.

Las revoluciones iniciales (η_0) están definidas por la ecuación 5.19:

$$\eta_0 = \left(\frac{1.22}{D_i} + 1.25 \frac{D_r}{D_i^2} \right) \left(\frac{\delta g}{\sigma} \right)^{1/4} \quad 5.19$$

substituyendo los valores correspondientes en la ecuación anterior:

$$\eta_0 = \left(\frac{1.22}{5.47} + 1.25 \frac{9.47}{(5.47)^2} \right) \left(\frac{52.94 (981)}{0.9354} \right)^{1/4}$$

$$\eta_0 = 9.4966 \text{ rps}$$

El área interfacial (A) esta definida por las siguientes expresiones:

$$\frac{A H_1}{1 - t} = 0.79 \mu (\eta - \eta_0) D_1 \left(\frac{\delta D_1}{\sigma} \right)^{1/2} \quad 5.20$$

$$A = \frac{6 t}{d_b} \quad 5.21$$

donde:

A = área interfacial, cm²

ε = volumen de líquido, cm³

substituyendo valores en la ecuación 5.21:

$$\frac{A}{1 - \varepsilon} = 0.79 \left(\frac{0.20}{18.46} \right) (16.6667 - 9.4966) 5.47 \left(\frac{0.9354 (9.47)}{52.94} \right)^{1/2}$$

como desconocemos el valor de ε, la ecuación 5.20 la expresión queda como:

$$\frac{A}{1 - \varepsilon} = 0.1328 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3 \text{ de líquido} \quad 5.22$$

despejando el área interfacial (A) de la ecuación 5.23 obtenemos:

$$A = 0.1328 (1 - \varepsilon) \quad 5.23$$

substituyendo la ecuación 5.23 en la ecuación 5.21:

$$0.1328 (1 - \varepsilon) = \frac{6 \varepsilon}{d_b} \quad 5.24$$

resolviendo la ecuación 5.24 con respecto a ε :

$$\varepsilon = 0.0022 \text{ cm}^3$$

substituyendo ahora el valor de ε en la ecuación 5.21 ó 5.23:

$$A = 0.1320 \text{ cm}^2$$

El coeficiente de transferencia (K_L) de masa del lado del líquido, se define como:

$$K_L = 0.31 \left(\frac{\Delta \delta \mu g}{g^2} \right)^{1/3} Sc^{-1/3} \quad 5.25$$

donde:

$$Sc = \text{número de Schmidt} = \mu / \delta D_{AB}$$

substituyendo valores en la ecuación anterior:

$$K_L = 0.31 \left(\frac{0.9354 (0.20) (981)}{(0.9354)^3} \right)^{1/3} \left(\frac{0.20}{0.9354 (2.4273 \times 10^{-4})} \right)^{-2/3}$$

$$K_L = 0.0200 \text{ cm/s}$$

El volumen de la dispersión esta definido por:

$$V_D = \frac{\pi/4 (H_1)^3}{1 - \varepsilon} \quad 5.26$$

substituyendo los valores correspondientes en la ecuación anterior:

$$V_D = \frac{\pi/4 (18.46)^3}{1 - 0.0022}$$

$$V_D = 4,951.5535 \text{ cm}^3$$

La velocidad total de absorción esta definida por:

$$V_{TA} = K_L A V_D C_1 \quad 5.27$$

donde:

C_1 = coeficiente de la Ley de Henry para el oxígeno en agua.

substituyendo valores en la ecuación anterior:

$$V_{TA} = (0.02) (0.1320) (4,951.5535) (0.1328)$$

La velocidad total es:

$$V_{TA} = 7.19 \text{ mol O}_2/\text{hr} = 0.1198 \text{ mol O}_2/\text{min.} = 0.0019 \text{ mol O}_2/\text{seg.}$$

f) *Agua residual tratada.*

El flujo de agua a la salida del reactor, es el mismo que a la entrada.

$$N_{\text{Agua}} = 67.5567 \text{ moles de H}_2\text{O que entran al reactor}$$

Las moles totales presentes en esta corriente es la suma de las moles de: agua generada, catalizador, polímero, trazas de fenol, oxígeno disuelto y agua residual tratada. Sustituyendo en la ecuación 5.8:

$$N_{\text{Tot}} = 0.0132 + 0.0794 + 1.5227 \times 10^{-4} + 0.00002 + 7.1900 + 67.5567$$

$$N_{\text{Tot. s}} = 74.8395 \text{ moles totales}$$

calculando las fracciones molares de cada componente en la corriente a partir de la ecuación 5.9:

$$X_{\text{Agua gen.}} = \frac{0.0132 \text{ moles de Agua gen.}}{74.8395 \text{ moles Tot.}} ; X_{\text{Cat.}} = \frac{0.07949 \text{ moles de Cat.}}{74.83952,455.9367 \text{ moles Tot.}}$$

$$X_{\text{Agua gen.}} = 0.0002 ; X_{\text{Agua}} = 0.0011$$

$$X_{\text{Polimero}} = \frac{1.5217 \times 10^{-4} \text{ moles de Polimero}}{2,455.9367 \text{ moles Tot.}} ; X_{\text{Trazas de fenol}} = \frac{2 \times 10^{-4} \text{ moles de Fenol}}{74.8395 \text{ moles Tot.}}$$

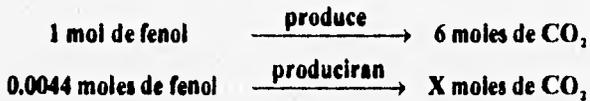
$$X_{\text{Polimero}} = 2.0346 \times 10^{-6} ; X_{\text{Trazas de fenol}} = 2.6724 \times 10^{-7}$$

$$X_{\text{O}_2 \text{ disuelto}} = \frac{7.1900 \text{ moles de O}_2}{74.8395 \text{ moles Tot.}} ; X_{\text{Agua res. trat.}} = \frac{67.5567 \text{ moles de Agua res. trat.}}{74.8395 \text{ moles Tot.}}$$

$$X_{\text{O}_2 \text{ disuelto}} = 0.0961 ; X_{\text{Agua res. Trat.}} = 0.9027$$

Corriente 5.

De la ecuación 5.6 para calcular el CO₂ generado:



$$X = N_{\text{CO}_2 \text{ producidas}} = 0.0264 \text{ moles de CO}_2 \text{ producidas}$$

La corriente 5, aparte del CO₂ generado lleva el nitrógeno del aire suministrado y el oxígeno en exceso.

La cantidad de nitrógeno que entra es igual a la cantidad de nitrógeno a la salida del reactor:

$$\therefore N_{\text{nitrógeno}} = 1,992.4929 \text{ moles de nitrógeno}$$

La cantidad de oxígeno en exceso es:

$$N_{\text{Exceso}} = N_{\text{Entra}} - N_{\text{Consumido por la reaccion}} - N_{\text{Disuelto}} \quad 5.28$$

pero:

$$N_{\text{Consumido por la reaccion}} = N_{\text{Requerido por el CO}_2} + N_{\text{Requerido por el polimero}} \quad 5.29$$

resolviendo la ecuación 5.29

$$N_{\text{Consumido por la reacción}} = 0.0308 \text{ mol O}_2 + 4.1875 \times 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

$$N_{\text{Consumido por la reacción}} = 0.0350 \text{ moles de O}_2 \text{ totales}$$

sustituyendo todos los valores en la ecuación 5.28:

$$N_{\text{Exceso}} = 456.4438 - 0.0350 - 7.19$$

$$N_{\text{Exceso}} = 449.2188 \text{ moles de O}_2$$

empleando la ecuación 5.8 para calcular las moles totales:

$$N_{\text{Tot. 1}} = 449.2188 \text{ moles de oxígeno} + 1,992.4929 \text{ moles de nitrógeno}$$

$$N_{\text{Tot. 1}} = 2,441.7381 \text{ moles totales}$$

calculando las fracciones molares de los componentes con la ecuación 5.9:

$$x_{\text{O}_2} = \frac{449.2188 \text{ moles de O}_2}{2,441.7381 \text{ moles Tot.}} ; \quad x_{\text{N}_2} = \frac{1,992.4929 \text{ moles de N}_2}{2,441.7381 \text{ moles Tot.}}$$

$$X_{O_2} = 0.1840 \quad ; \quad X_{N_2} = 0.8160$$

$$X_{CO_2} = \frac{0.0264 \text{ moles de } CO_2}{2,441.7381 \text{ moles Tot.}}$$

$$X_{CO_2} = 1.0812 \times 10^{-5}$$

5.3 Consideraciones para el Balance de Energía.

a) Se realizó el balance de energía requerida por el agitador, de acuerdo a la siguiente definición de potencia:

$$P_w = \frac{N_{Pr} \delta \eta^3 D_1}{g} \quad 5.30$$

$$N_{Re} = \frac{D_1^2 \eta \delta}{\mu} \quad 5.31$$

Calculando el No. de Reynolds con la ecuación 5.31 tenemos:

$$N_{Re} = \frac{(0.1795)^2 (16.6667) (58,3421)}{(0.0001)}$$

$$N_{Re} = 407,289.9869$$

Ahora con el No. de Reynolds y la figura 5.6 se obtiene el valor de el Número de Potencia (N_{Po}):

$$N_{Po} = 6$$

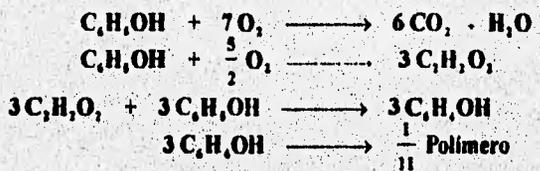
substituyendo todos los valores correspondientes en la ecuación 5.30, para obtener la potencia consumida por el agitador tenemos:

$$P_w = \frac{(6) (58.3421) (16.6667)^3 (0.1795)^5}{32.2}$$

$$P_w = 10.9420 \text{ ft lb}_f / \text{s} = 0.0199 \text{ cv} = 0.0148 \text{ kw}$$

b) Y la energía liberada por la reacción exotérmica de la oxidación catalítica del fenol, la cual se calculó de acuerdo a los tres pasos mostrados en la figura 5.7.

Sumando las ecuaciones 5.6, 5.12, 5.13, y 5.15 tenemos:



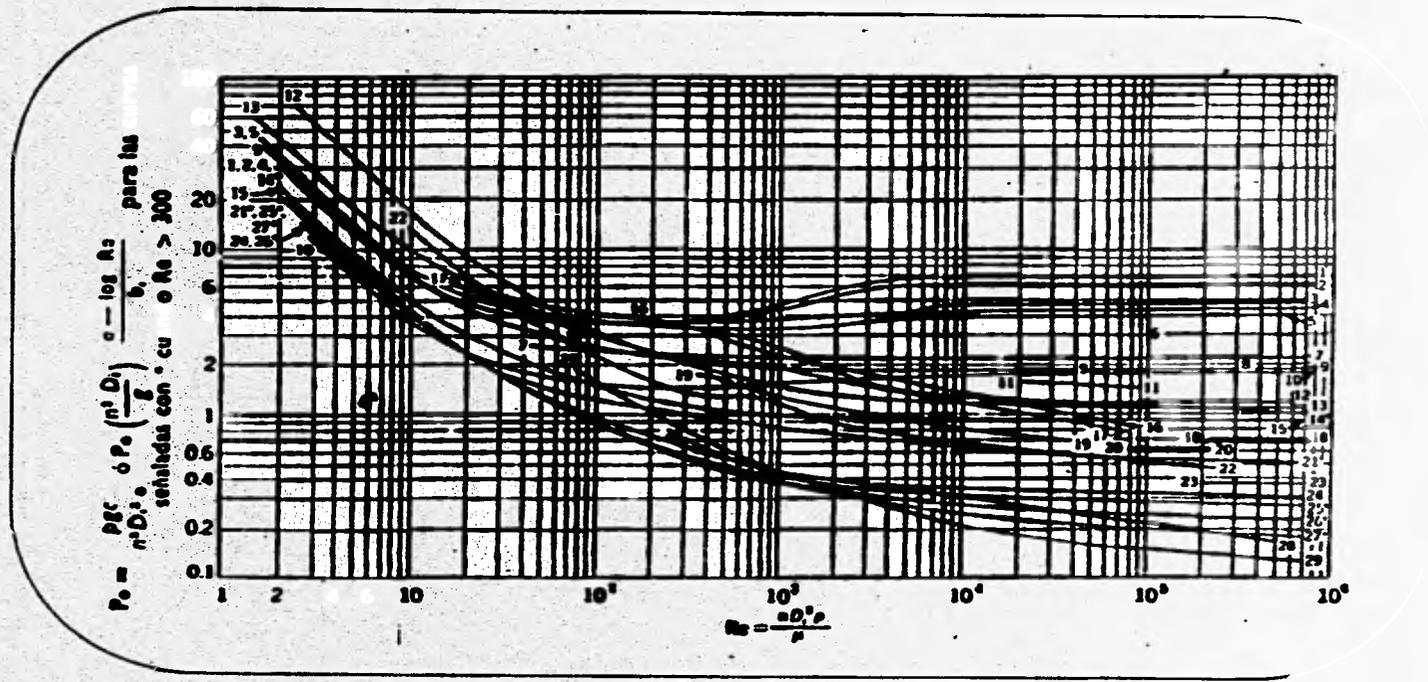


Figura 5.6 Consumo de Energía de Diversos Agitadores, Expresado por el Parámetro de Potencia y el Número de Reynolds (N_{Re}).

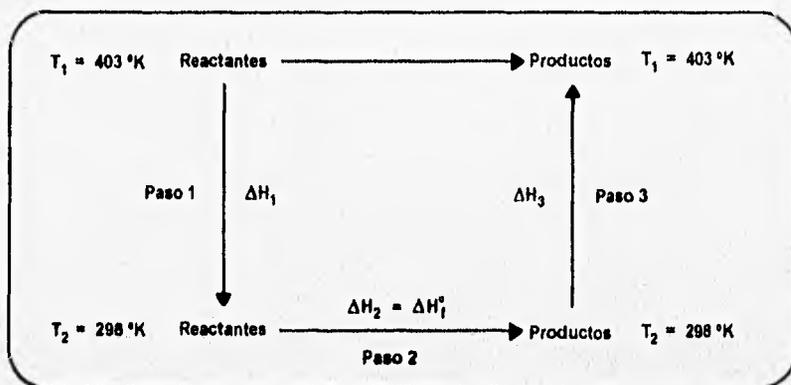


Figura 5.7 Secuencia de Calculo para el Balance de Energía

Ecuaciones utilizadas:

$$\omega_{\text{prom.}} = \sum_i^n \omega_i \quad 5.32$$

donde:

ω = es cada uno de los coeficientes (a, b, c y d) para evaluar el Cp.

$$\Delta H_{\text{react.}} = \sum_i^n n_i \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{\text{react.}}} dT \quad 5.33$$

donde:

n = número de moles de los reactivos o de los productos según corresponda

C_p = capacidad calorífica de los reactivos o productos

$$\Delta H = \sum_i^n n_i \Delta H_{f, \text{prod}}^\circ - \sum_j^n n_j \Delta H_{f, \text{reac}}^\circ \quad 5.34$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad 5.35$$

Paso 1)

Calculando los coeficientes a , b , c y d para la fórmula de capacidad calorífica mediante la ecuación 5.32

$$a_{\text{prom.}} = (-8.561) 0.2408 + (6.713) 0.7592 = 3.0350$$

$$b_{\text{prom.}} = (1.429 \times 10^{-1}) 0.2408 + (-0.879 \times 10^{-6}) 0.7592 = 0.0344$$

$$c_{\text{prom.}} = (-1.153 \times 10^{-4}) 0.2408 + (4.170 \times 10^{-6}) 0.7592 = -2.4598 \times 10^{-5}$$

$$d_{\text{prom.}} = (3.647 \times 10^{-9}) 0.2408 + (-2.544 \times 10^{-9}) 0.7592 = 6.8506 \times 10^{-9}$$

substituyendo los coeficientes en la ecuación 5.35:

$$C_{p \text{ reacción}} = 3.0350 + 0.0344 T - 2.4598 \times 10^{-5} T^2 + 6.8506 \times 10^{-9} T^3$$

substituyendo la expresión de C_p anterior en la ecuación 5.33, e integrando de 403 °K (T_1) a 298 °K (T_2) y resolviendo la integral, obtenemos:

$$\Delta H_{r \text{ reacción}} = \Delta H_1 = -59.7769 \text{ cal/mol}$$

Paso 2.

Tabla 5.2 ΔH_f° de Formación (Kcal) de los Reactivos y Productos que Intervienen en la Reacción.

Reactivos (Kcal)		Productos (Kcal)	
Fenol	-23.03	Agua	-57.80
Oxígeno	0.00	Dióxido de carbono	-94.05
		Polímero	-60.68

Substituyendo los valores correspondientes en la ecuación 5.34 obtenemos:

$$\Delta H_f^\circ \text{ reacción} = \Delta H_2 = -2,999.4867 \text{ cal/mol}$$

Paso 3.

Calculando los coeficientes a, b, c y d para la fórmula de capacidad calorífica mediante la ecuación 5.

$$\begin{aligned}
 a_{\text{prom.}} &= (-7.701) 0.6641 + (4.728) 0.3321 + (-5.066) 0.0038 = 6.6652 \\
 b_{\text{prom.}} &= (4.6 \times 10^{-4}) 0.6641 + (1.8 \times 10^{-2}) 0.3321 + (1.3 \times 10^{-1}) 0.0038 = 0.0066 \\
 c_{\text{prom.}} &= (2.5 \times 10^{-6}) 0.6641 + (-1.3 \times 10^{-5}) 0.331 + (4.2 \times 10^{-5}) 0.0038 = -2.9 \times 10^{-6} \\
 d_{\text{prom.}} &= (0.9 \times 10^{-9}) 0.6641 + (4.1 \times 10^{-9}) 0.3321 + (1.1 \times 10^{-8}) 0.0038 = 2.0 \times 10^{-9}
 \end{aligned}$$

substituyendo los coeficientes en la ecuación 5.35:

$$C_{p \text{ reaccion}} = 6.6652 + 0.0066 T - 2.9326 \times 10^{-6} T^2 + 1.9712 \times 10^{-9} T^3$$

substituyendo la expresión de C_p anterior en la ecuación 5.33, e integrando de 298 °K (T_1) a 403 °K (T_2) y resolviendo la integral, obtenemos:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_3 = -36.3670 \text{ cal/mol}$$

sumando las deltas de entalpía de los tres pasos anteriores para de esta forma obtener la entalpía total de la reacción tenemos:

$$\Delta H_{R \text{ Total}}^{403 \text{ °K}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad 5.36$$

$$\Delta H_{R \text{ Total}}^{403 \text{ °K}} = -59.7769 + 36.3670 - 2,999.4867$$

$$\Delta H_{R \text{ Total}} = -3,022.8966 \text{ cal/mol}$$

El resultado anterior indica la magnitud del calor liberado por la reacción de oxidación catalítica fenol.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

Y

RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones.

En base al análisis de la información obtenida durante el proceso de investigación del presente trabajo, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- ✧ El campo de aplicación del proceso de oxidación catalítica para el tratamiento de las aguas residuales es muy amplio, dado que la mayoría de los efluentes industriales contienen compuestos orgánicos (llamados también refractarios) los cuales no pueden ser tratados mediante otras técnicas, ya sea por sus altas concentraciones en el flujo residual o por sus resistencia a la biodegradación. Mediante la oxidación catalítica pueden tratarse aguas residuales provenientes de:

- Química básica
- Petroquímica básica
- Petroquímica secundaria
- Resinas sintéticas
- Hules sintéticos
- Hulequímicos
- Adhesivos
- Plaguicidas
- Fertilizantes
- Colorantes y pigmentos
- Jabones y detergentes
- Fermoquímica
- Farmaceutica
- Galvanoplastia

- ◇ La oxidación catalítica es la mejor alternativa para el tratamiento de las aguas contaminadas con compuestos refractarios ya que en comparación con los tratamientos térmicos (oxidación con aire húmedo, oxidación supercrítica e incineración) las condiciones de operación (temperatura y presión) son menores (proceso menos severo), los costos de energía disminuyen y se logran remociones cercanas al 100%.
- ◇ El mejor agente oxidante para los tratamientos de oxidación catalítica es el oxígeno debido a que no hay formación de compuestos tóxicos y los tiempos de oxidación son menores. La cantidad requerida de oxígeno para lograr la oxidación es pequeña y al tomarse del ambiente no implica un costo alto.
- ◇ El catalizador más efectivo para la oxidación catalítica del fenol es el denominado CAT-1, ya que presenta una mayor actividad, la cual se manifiesta en un tiempo de oxidación menor.
- ◇ Todas las reacciones de oxidación son exotérmicas en mayor o en menor grado. Del balance de energía de la reacción estudiada se obtuvo que la cantidad de energía calorífica liberada es de 3,022.8966 cal/mol, energía que puede ser utilizada para sustentar parte de la energía requerida por el proceso; por ejemplo, empleándola para precalentar la alimentación al reactor.
- ◇ De forma general, se reporta que el orden de reacción de las oxidaciones catalíticas de los compuestos refractarios es de uno [Pintar y Levec, 1992], a diferencia de esto, en el presente trabajo se obtuvo que el orden de la reacción es de cero. Ya que el modelo cinético correspondiente a primer orden únicamente representa el 50 % de los puntos obtenidos mediante experimentación, contrariamente el modelo cinético de orden cero ajusta al 73 % de dichos puntos. Las incongruencias entre la información bibliográfica y los resultados de esta investigación pueden deberse factores como:

- ◆ El uso de correlaciones matemáticas, para la obtención de las cantidades de fenol degradadas a diferentes intervalos de tiempo a partir de datos experimentales de trabajos anteriores a una diferente concentración inicial a la aquí estudiada.
 - ◆ Los puntos del caso base se leyeron de gráficas, las cuales al tener escalas muy cerradas aportan un mayor porcentaje de error.
 - ◆ El efecto de la concentración del catalizador en el sistema, la cual no pudo evaluarse para el caso estudiado.
 - ◆ El porcentaje de error de los resultados experimentales debidos a la calibración y precisión del equipo empleado así como el factor humano que todo ello involucra.
- ◇ Así que, considerando todos los puntos anteriores, se deduce que la contribución de errores del análisis aquí realizado es mayor al obtenido experimentalmente, razón por la cual los ordenes de reacción obtenidos en los diferentes trabajos difieran entre ellos.

6.2 Recomendaciones.

En base a la revisión bibliográfica realizada se recomienda realizar más trabajos experimentales a nivel laboratorio a fin de poder estudiar con mayor detalle los siguientes puntos:

- ❖ Realizar un seguimiento por etapas del mecanismo de la reacción identificando los compuestos intermediarios.
- ❖ Estudiar el catalizador empleado: geometría, área superficial, volumen de poro, dispersión metálica, resistencia a la fractura, estabilidad, selectividad y métodos de regeneración.
- ❖ Realizar corridas a otras condiciones de operación, analizando la influencia de la concentración inicial del fenol, presión parcial de oxígeno, y presión total del sistema.
- ❖ Extrapolar el análisis a otros contaminantes como: clorofenoles, nitrofenoles, ácido acético y fórmico entre otros.
- ❖ Determinar experimentalmente la cinética de reacción y obtener el modelo cinético correspondiente.
- ❖ Hacer estudios en otros tipos de reactores; por ejemplo, en un reactor de lecho empacado. Analizar sus ventajas y desventajas respecto al caso analizado en el presente trabajo.
- ❖ Estudiar la influencia de la concentración del catalizador, dado que se informa [Pintar y Levec, 1992] que esta sí afecta el valor de la constante de velocidad de reacción.

CAPITULO 7

BIBLIOGRAFIA

7.1 Listado Bibliográfico Utilizado.

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
Phenol.
Public Health Statement.
Diciembre, 1989.

- [2] American Society for Testing and Materials.
Manual de Aguas para Usos Industriales.
Edit. Limusa.
México 1991.

- [3] Belhatche Dannelle H.
Choose Appropriate Waste Water Treatment Technologies.
Chemical Engineering Progress.
August, 1995.

- [4] Chettiar M. and Watkinson A. P.
Anodic Oxidation of Phenolics Found in Coal Conversion Effluents.
Journal of Chemical Engineering.
August 1983, Vol. 61.

- [5] Chon Samuel and David T. Allen.
Catalytic Hydroprocessing of Chlorophenols.
AIChE Journal
Vol. 37, No. 11, 1991
- [6] Fair.
Purificación de Aguas y Tratamiento y Remoción de Aguas Residuales.
Edit. Limusa.
México, 1971.
- [7] Farha, Jr. E. F., E. O. Box, Jr. R. O. Dun and R. D. Kuerston.
Liquid Phase Catalytic Oxidation of Waste Water.
American Chemical Society.
March, 1978.
- [8] Farkas Adalbert.
Know Homogeneous catalysis? (Part 2)
Hydrocarbon Processing.
June 1971.
- [9] Farkas Adalbert.
Know Homogeneous catalysis? (Part 1)
Hydrocarbon Processing.
May 1971.

- [10] **Febrer Canals M. A.**
Atlas de Química.
Edic. Jover.
Barcelona, España 1992.
- [11] **Fuentes Sergio y Díaz Gabriela.**
Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?
La ciencia desde México.
Edit. Fondo de Cultura Económico.
México, D.F. julio de 1988.
- [12] **Gopolam Sudhama and Savage Phillip E.**
A Reaction Network Model for Phenolic Supercritical Water.
AIChE Journal.
August 1995. Vol. 41, No 8.
- [13] **Hernández Muñoz Aurelio.**
Saneamiento y Alcantarillado.
Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos.
3a. Edición.
Madrid, España 1992.
- [14] **Higgins Thomas E.**
Hazardous Waste Minimization Handbook.
Edit. Lewis.
Mexico, 1989.

- [15] Hines Anthony L. and Maddox Robert N.
Transferencia de Masa.
Edit, Prentice Hall S. A.
Mexico, 1987.
- [16] Juárez Carrejo Roberto y Avila Sanchez.
El Hombre y la Geografía.
Edit. Patria, 2a. edición.
México, D.F. 1994.
- [17] Kal C. Chin, John A. Cha, and Phool K. Lim
A Novel Coupling-Dephenolization Scheme for full-strength Coal-Conversion
Wastewaters: Results of Wastewater Study and a Cost Analysis.
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.
Vol. 24, No. 2, 1985
- [18] Kemmer Frank N.
Manual del Agua, su Naturaleza, Tratamiento y Aplicaciones.
Edit. Mc Graw-Hill.
México, 1992.
- [19] Kirk Othmer.
Enciclopedia de Tecnología Química.
Edit. Hispano-Americana.
México.
Vol. 7, 12 y 13.

- [20] Levec Janez and Pintar A.
Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Refractory Organics in Waster Water.
Chemical Engineering Science.
Vol. 47, No. 9 - 11, 1992.
- [21] Levec Janez and Pintar A.
Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solution.
I. Kinetics Phenol Oxidation.
Journal of Catalysis 135. (1992)
- [22] Levec Janez.
Catalytic Oxidation of Toxics Organics in Aqueous Solution.
Appl. Catalysis.
63, L1 - L5, 1990.
- [23] Levec Janez and J. M. Smith.
Oxidation of Acetic Acid Solutions in a Trickle-Bed Reactor.
AIChE Journal.
Vol. 22, No. 1, 1976.
- [24] Levenspiel Octave.
Ingeniería de las Reacciones Químicas.
Edit. Reverté.
México, 1987.

- [25] Mervyn C. Goronszy, W. Wesley Eckenfelder and Emery Froelich.
A Guide to Industrial Pretreatment.
Chemical Engineering.
June 1992.
- [26] Midlan and Michigan.
Industrial Process Design for Pollution Control.
AIChE.
Nov. 1972. Vol. 5.
- [27] Noriega.
Manual de Tratamiento de Aguas Negras.
Ed. Limusa.
México, D.F., 1989, 9a. reimpresión (1a. edición 1964).
- [28] Ohta H., S. Goto and H. Teshima.
Liquid-Phase Oxidation of Phenol In a Rotating Catalytic Basket Reactor.
Ind. Eng. Chem., Fund.
Vol. 19 No. 2. (1980)
- [29] Perry W. Lankford, W. Wesley Eckenfelder Jr. and Kevin D. Torrens.
Reducing Wastewater Toxicity
Chemical Engineering.
November, 1988.

- [30] Perry H. Robert.
Biblioteca del Ingeniero Químico.
Edit. Mc Graw-Hill.
México, D.F., 1987.
- [31] Ramalho S. R.
Tratamiento de Aguas Residuales.
Edit. Reverté.
México, D.F., 1991.
- [32] Richardson James T.
Applications of Heterogeneous Catalysis.
University of Houston.
Chemical Engineering Department, 1990.
- [33] Rivas Mijares G.
Aguas Residuales.
Edit. Vega. 2a. edición.
México, 1978.
- [34] Rivas Montes Jorge, et al.
Manual de Laboratorio de Ciencia Básica II.
México, 1988.
ENEP-Zaragoza.

- [35] Sadana, A. and J. R. Katzer
Catalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Solution Over Copper Oxide.
Ind. Eng. Chemical Fundam.
Vol. 13, No. 2. (1974 a)
- [36] Sadana, A. and J. R. Katzer.
Involvement of Free Radicals in the Aqueous-Phase Catalytic Oxidation of
Phenol Over Copper Oxide.
Journal of Catalysis.
Vol. 35. (1974 b)
- [37] Sawyers Martell.
Industrial Environmental Chemistry.
New York, 1992.
- [38] SEDESOL.
Proyecto de Norma Oficial Mexicana. NOM-000-ECOL-1994.
Diario Oficial.
Viernes 10 de Junio de 1994.
- [39] Sheppard T. Powell.
Acondicionamiento de Aguas para la Industria.
Ed. Limusa
México, D.F., 1986, 5a. reimpression (1a. edición 1966).

[40] Smith J. M.

Ingeniería de la Cinética Química.

Edic. CECSA. 3a. edic.

México, 1986.

[41] Yang H. Helen and Charles A. Eckert.

Homogeneous Catalysis in the Oxidation of p-Chlorophenol in Supercritical Water.

Ind. Eng. Chem. Res.

Vol. 27, No. 11, 1988