UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA AGRÍCOLA

DETERMINACIÓN DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DEL USO DEL ADSORBENTE AMBERLITE XAD16 A TRAVÉS DE UN SISTEMA CONTINUO PARA TRATAR AGUA RESIDUAL SINTÉTICA CON FENOLES

TOMÁS ANDRÉS ARAYA LUZA

HABILITACIÓN PROFESIONAL PRESENTADA A LA FACULTAD DE INGENIERÍA AGRÍCOLA DE LA UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN, PARA OPTAR AL TITULO DE INGENIERO AMBIENTAL

CHILLÁN-CHILE

2024

DETERMINACIÓN DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DEL USO DEL ADSORBENTE AMBERLITE XAD16 A TRAVÉS DE UN SISTEMA CONTINUO PARA TRATAR AGUA RESIDUAL SINTÉTICA CON FENOLES

Aprobado por:

Johannes de Bruijn
Ingeniero en Alimentos, Dr.
Profesor Asociado

Profesor Guía

Gastón Ignacio Merlet Venturelli
Ingeniero Civil en Química, Dr.
Profesor Asociado

Profesor Asesor

César Alejandro Espinoza Pinochet
Químico Laboratorista, Mg.
Profesor Asistente

Profesor Asesor

Juan Antonio Cañumir Veas
Ingeniero Agrónomo, Ph.D.
Profesor Asociado

Director de Departamento

María Eugenia González Rodríguez
Ingeniero Agrónomo, Ph.D.
Profesor Asociado

Decana

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a mi mamá por todos los años que me ha apoyado incondicionalmente, a pesar de los altos y bajos es ella la que le ha dado sentido a mi sacrificio y esfuerzo, este título es tanto suyo como mío.

Agradezco al grupo de amigos que he podido conseguir a lo largo de los años en la universidad, en especial a Emilio, Tamarin, Patricio, Bastián, Francisco y Fonseca, ellos con su particular humor y manera de entregar su cariño me han dado ánimos para terminar la ingeniería.

Agradezco a los chicos de la discoteque Lab Music, quienes han hecho mucho más ameno todos estos años de trabajar de noche y estudiar de día, ellos me han ayudado más que nadie a crecer y desarrollarme como persona, al ampliar percepción y manera de afrontar la vida, más que colegas han terminado siendo grandes amigos, de entre ellos quiero destacar a David, Zurita y Benjamín.

Agradezco al profesor Johannes y a la profesora Victoria Mardones, quienes me han ayudado y apoyado incondicionalmente en el desarrollo de esta investigación. Su conocimiento y experiencia han servido de aprendizaje e inspiración.

Por último, me agradezco a mí mismo, por no darme vencido y continuar luchando, aun cuando la meta parecía lejana.

ÍNDICE DE MATERIAS

RESUMEN 1

ABSTRACT 2

1. INTRODUCCIÓN 3

2. HIPÓTESIS 25

3. OBJETIVOS 26

3.1 Objetivo general 26

3.2 Objetivos específicos 26

4. METODOLOGÍA 27

4.1 Determinación de la composición de la solución de desorción 27

4.1.1 Adsorción batch 27

4.1.2 Desorción y regeneración de la resina 33

4.2 Sistema continuo de adsorción y desorción 36

4.2.1 Preparación del adsorbente 36

4.2.2 Empaquetamiento del adsorbente 37

4.2.3 Alimentación del RIL 39

4.2.4 Regeneración de la resina 41

4.3 Test de fenol 41

4.4 Elaboración de la curva de ruptura típica 45

4.5 Cálculo de masa de fenoles retenidos por adsorción en el lecho 46

4.6 Cálculo de masa de fenoles desorbidos en el sistema continuo 47

4.7 Cálculo del LUB (Longitud de lecho no utilizado) 48

4.7.1 Método de integración mediante la regla del trapecio 53

4.8 Extrapolación de datos con Python 54

4.9 Análisis de datos con RStudio 56

5. DISCUSIÓN Y RESULTADOS 58

5.1 Resultados 58

5.1.1. Adsorción batch 58

5.1.2 Desorción batch 59

5.1.3 Ensayos de adsorción continua 60

5.1.4 Resultados del LUB para $C/C_0 = 0,3$ 62

5.1.5 Resultados desorción continua 65

5.2 Discusión de resultados 68

5.2.1 Adsorción y desorción batch 68

5.2.2 Adsorción continua 69

5.2.3 Desorción continua 73

5.2.4 Ensayo con mejor eficiencia del lecho 73

6. CONCLUSIÓN 76

7. BIBLIOGRAFÍA 78

8. ANEXO Y APÉNDICES 83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Plantas productoras de pulpa de madera (celulosa) en las cuencas del rio Biobío e Itata (Memoria Instituto Forestal 2022, 2023)..... 3

Tabla 2. Fenol y sus derivados clorados provenientes del blanqueamiento de la pulpa (da Silva Júnior & Brito, 2008)..... 15

Tabla 3. Factor de toxicidad para organismos acuáticos (salmón) (da Silva Júnior & Brito, 2008)..... 16

Tabla 4. Clasificación de la EPA (1998) de la toxicidad de compuestos fenólicos (Del Real-Olvera et al., 2008)..... 17

Tabla 5. Desventajas de algunos tratamientos de agua en la remoción de fenoles y clorofenoles (Garba et al., 2019)..... 18

Tabla 6. Propiedades del Amberlite XAD16 (Rohm and Haas Company, 2003)..... 20

Tabla 7. Composición del agua residual artificial (Vashi et al., 2019)..... 30

Tabla 8. Parámetros operacionales utilizados para la alimentación del RIL en los distintos ensayos..... 40

Tabla 9. Concentración de fenol antes y después de la adsorción batch. 58

Tabla 10. Capacidad y porcentaje de adsorción de fenoles, obtenido en ensayo batch utilizando 5 g de Amberlite XAD16..... 59

Tabla 11. Desorción batch de fenol utilizando 50 mL de solución etanol-agua a distintas concentraciones. 59

Tabla 12. Condiciones del RIL en los distintos experimentos en continuo. 60

Tabla 13. Proceso de adsorción continua de fenoles, en los distintos ensayos experimentales. 61

Tabla 14. Resultados LUB para los distintos ensayos experimentales. 62

Tabla 15. Resultados del proceso de desorción continua para los distintos ensayos. 65

Tabla 16. Condiciones de operación sugeridas por el fabricante del Amberlite XAD16 (Rohm and Haas, 2003). 74

Tabla 17. Cálculos de las áreas para el método de integración mediante la regla del trapecio, ensayo de 2BV/h. 84

Tabla 18. Cálculos de las áreas para el método de integración mediante la regla del trapecio, ensayo de 4BV/h. 84

Tabla 19. Cálculos de las áreas para el método de integración mediante la regla del trapecio, ensayo de 6BV/h. 84

Tabla 20. Masa de fenoles adsorbidos por cada BV, ensayo de 2BV/h. 84

Tabla 21. Masa de fenoles desorbidos por cada BV, ensayo de 2BV/h. 84

Tabla 22. Masa de fenoles adsorbidos por cada BV, ensayo de 4BV/h. 84

Tabla 23. Masa de fenoles desorbidos por cada BV, ensayo de 4BV/h. 84

Tabla 24. Masa de fenoles adsorbidos por cada BV, ensayo de 6BV/h. 84

Tabla 25. Masa de fenoles desorbidos por cada BV, ensayo de 6BV/h. 84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura característica de los compuestos fenólicos. 5

Figura 2. Propuesta de modelo estructural de la lignina de madera aserrada. 6

Figura 3. Estructura de la madera. Lignina actuando como "adhesivo" natural 7

Figura 4. Pulpaje químico utilizado en el método Kraft. 9

Figura 5. Obtención del licor negro débil a partir de los procesos del lavado de la pulpa de celulosa Kraft. 10

Figura 6. Procesos de la pulpa Kraft. 11

Figura 7. Gama de colores de la pulpa de celulosa obtenida a partir de los distintos procesos. 13

Figura 8. Diagrama del proceso de producción de celulosa, previo al blanqueamiento. 14

Figura 9. Diagrama de secuencia de blanqueamiento ECF 14

Figura 10. "Perla" adsorbente Amberlite XAD16. 21

Figura 11. Diagrama descriptivo del proceso de difusión del adsorbato hacia la superficie del adsorbente. 21

Figura 12. Procesos de difusión del adsorbato dentro del espacio poroso del adsorbente 22

Figura 13. Estructura química del polímero adsorbente Amberlite XAD16 23

Figura 14. Procesos por los que se puede llevar una adsorción líquido-sólido 24

Figura 15. Equipo de laboratorio. 28

Figura 16. Equipo de filtración rápida. 29

Figura 17. Activación del adsorbente contenido en el frasco ámbar. 29

Figura 18. Equipo floculador..... 31

Figura 19. Muestras en triplicado del RIL tratado por adsorción batch. 32

Figura 20. Frascos rotulados para la desorción a distintas concentraciones de disolvente. 33

Figura 21. Amberlite XAD16 en suspensión dentro de 500 mL de agua desmineralizada. 37

Figura 22. Proceso de empaquetamiento por compresión axial. 39

Figura 23. Bomba peristáltica Masterflex 77250-82 L/S. 39

Figura 24. Condición del lecho una vez funcionando el sistema. 40

Figura 25. Espectrofotómetro Specord 200 Plus. 42

Figura 26. Reactivos del test de fenol. 42

Figura 27. Agitador vortex, para tubos de ensayo. 43

Figura 28. Muestras de desorción mezcladas con los reactivos del test de fenol. ... 44

Figura 29. Alícuotas (1 mL) a analizar mediante espectrofotometría. 44

Figura 30. Curva de calibración para la determinación de concentración de fenol en base a la absorbancia a 495 nm. 45

Figura 31. Curva de ruptura típica y saturación del adsorbente en función del tiempo (bed volumes). 45

Figura 32. Gráfico descriptivo de la zona de transferencia de masa y la zona de equilibrio, en un lecho de adsorbente..... 49

Figura 33. Curvas de ruptura..... 50

Figura 34. Comienzo del punto de ruptura una vez que la zona de transferencia de masa alcanza el final del lecho. 51

Figura 35. Gráfico descriptivo del método de integración basado en la regla del trapecio, para una curva de ruptura típica. 53

Figura 36. Mapa conceptual de los pasos realizados para la elaboración del script de extrapolación de datos experimentales, en Python. 55

Figura 37. Demostración de criterios de extrapolación..... 56

Figura 38. Mapa conceptual de pasos realizados en el desarrollo del ANOVA y test de Tukey. 57

Figura 39. Curvas de ruptura de los ensayos experimentales a distintos caudales. 61

Figura 40. Extrapolación polinómica para los distintos ensayos experimentales..... 64

Figura 41. Desorción continua a 2BV/h..... 66

Figura 42. Proceso de desorción continua a 6BV/h, desde diferentes ángulos. 66

Figura 43. Gráfico de desorción, masa de fenoles desorbidos versus bed volume. 67

Figura 44. Test de Tukey realizado al ANOVA para los resultados de desorción, a distintas concentraciones de etanol. 68

Figura 45. Modelo de Langmuir, para la adsorción de fenoles por el adsorbente Amberlite XAD16.. 70

Figura 46. Isoterma de adsorción (modelo de Langmuir) para el adsorbente Amberlite XAD16.. 70

Figura 47. Clasificación de las isoterma, según su capacidad de adsorción en función de la concentración (presión, para la adsorción gas-sólido) de adsorbato. . 71

Figura 48. Tasa de adsorción de fenoles y eficiencia en la utilización de la resina, en función de la longitud de la columna de adsorción. 75

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Capacidad de adsorción de fenoles por masa de adsorbente..... 32

Ecuación 2. Porcentaje de adsorción..... 33

Ecuación 3. Solución de desorción 34

Ecuación 4. Porcentaje de desorción..... 35

Ecuación 5. Volumen del lecho de adsorción..... 38

Ecuación 6. Masa de fenoles retenidos en un bed volume..... 46

Ecuación 7. Acumulación del adsorbente..... 46

Ecuación 8. Masa de fenoles retenidos en todo el lecho 47

Ecuación 9. Masa de fenoles desorbidos 47

Ecuación 10. LUB 51

Ecuación 11. Tiempo de ruptura..... 52

Ecuación 12. Tiempo estequiométrico 52

Ecuación 13. Regla del trapecio 53

GLOSARIO

Bed Volume	Volumen del lecho del adsorbente empaquetado.
Adsorción	Fenómeno en el que moléculas se adhieren a la superficie de un adsorbente.
Fenol	Molécula formada por un anillo aromático unido a un grupo hidroxilo.
Clorofenol	Molécula de fenol con átomos de cloro unidos al anillo aromático.
Desorción	Proceso inverso a la adsorción, en el que se rompe la fuerza que mantiene a las moléculas adheridas a la superficie de un adsorbente.
RIL	Residuo industrial líquido.
Hidrofóbico	Característica que describe que algo es repelente al agua.
Compresión axial	Proceso donde se ejerce presión a lo largo de un eje principal

DETERMINACIÓN DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DEL USO DEL ADSORBENTE AMBERLITE XAD16 A TRAVÉS DE UN SISTEMA CONTINUO PARA TRATAR AGUA RESIDUAL SINTÉTICA CON FENOLES

DETERMINATION OF THE TECHNICAL FEASIBILITY OF USING AMBERLITE XAD16 ADSORBENT IN A CONTINUOUS SYSTEM TO TREAT SYNTHETIC WASTEWATER WITH PHENOLS

Palabras claves: agua residual, adsorción, adsorbente, desorción, fenoles.

RESUMEN

El presente trabajo de investigación se centra en abordar el desafío contemporáneo relacionado con los contaminantes yacentes en efluentes ricos en fenoles, particularmente de la industria de celulosa Kraft. Se propone explorar la factibilidad técnica del adsorbente AmberliteXAD16, que, mediante un proceso físico de adsorción, separó compuestos fenólicos presentes en agua residual sintética de laboratorio que simula a la de la industria de celulosa. Se obtuvieron resultados positivos para dos de los tres ensayos de adsorción continua que se realizaron, en los que se obtuvo por encima de un 53% de adsorción de la masa de fenoles presentes en diez volúmenes de lecho de RIL artificial. Además, se realizaron procesos de desorción continua post adsorción, logrando en dos de los tres ensayos un 100% de desorción del fenol retenido en el lecho, demostrando así la factibilidad del uso de Amberlite XAD16 para retener fenoles, y la excelente regeneración del lecho utilizando una solución de desorción de etanol al 50% (v/v), lo que da pie al reúso del sistema de adsorción para nuevos ciclos.

DETERMINATION OF THE TECHNICAL FEASIBILITY OF USING AMBERLITE XAD16 ADSORBENT IN A CONTINUOUS SYSTEM TO TREAT SYNTHETIC WASTEWATER WITH PHENOLS

Keywords: wastewater, adsorption, adsorbent, desorption, phenols.

ABSTRACT

The present research work is focused on addressing the contemporary challenge related to remove contaminants from phenol-rich effluents, particularly from the Kraft pulp industry. The technical feasibility of the adsorbent Amberlite XAD16 was explored to separate by a physical adsorption process, phenolic compounds from a synthetic laboratory wastewater that simulates phenols from the cellulose industry. Positive results were obtained in two out of three continuous adsorption tests that were carried out, in which over 53% of adsorption of the mass of phenols present in ten bed volumes of artificial wastewater was achieved. In addition, post-adsorption continuous desorption processes were performed, with 100% desorption in two out of three trials of phenol retained in the bed, thus demonstrating the feasibility of Amberlite XAD16 for phenol removal, and its excellent bed regeneration using a 50% (v/v) ethanol-water solution for desorption, which gives rise to the reuse of the adsorption system in new cycles.

1. INTRODUCCIÓN

La producción de celulosa Kraft ha sido totalmente trascendental en el desarrollo económico chileno, proporcionando un negocio de gran rentabilidad y una materia prima esencial para diversos materiales, entre los cuales el más famoso es el papel. El papel es uno de los productos más utilizados en el mundo; su solo uso mundial creció un 454% entre los años 1961 y 2005 (Altesor et al., 2008). Por otro lado, se destaca que, el mercado mundial de celulosa, es decir el componente principal del papel, fue de 40,56 mil millones de dólares en el año 2022, y para el año 2029 se pronostica que será de 93,1 mil millones de dólares. (Data Bridge Market Research, 2024).

En Chile, las cuencas del río Biobío y del río Itata son sumamente importantes en términos ecológicos y socioeconómicos, albergando una concentración significativa de plantas de producción de celulosa (Tabla 1).

Tabla 1. Plantas productoras de pulpa de madera (celulosa) en las cuencas del rio Biobío e Itata (Memoria Instituto Forestal 2022, 2023).

Región del Ñuble	**Comuna**	**Tipo de Pulpa**	**Capacidad de producción (t)**
Celulosa Arauco (Nueva Aldea)	Ránquil	Blanqueada	1.070.00
Región del Biobío			
Celulosa Arauco (Arauco)	Arauco	Blanqueada	790.000
CMPC Pulp SPA (Laja)	Laja	Blanqueada	330.000
CMPC PULP SPA (Santa Fé)	Nacimiento	Blanqueada	1.500.000

En el trimestre abril-junio de 2023, las exportaciones forestales representaron el 63,1% del total de las exportaciones de la Región del Biobío, alcanzando US$ 993,5 millones. La principal participación en este periodo corresponde a la mercancía de celulosa que representó un 55,2% (Instituto Nacional de Estadísticas, 2023), además solo en ese año 102 mil personas estuvieron ocupadas a modo de empleo en la actividad forestal (Instituto Forestal, 2024).

Dado lo anterior, es razonable entender que la producción de celulosa y su sector en particular cumple un rol clave en la economía del país y de las regiones en que se desarrolla. Sin embargo, este progreso no está exento de consecuencias ambientales.

Los residuos líquidos provenientes de la producción de celulosa poseen una carga de contaminantes basada en el contenido de sólidos suspendidos provenientes de la materia orgánica biodegradable, y aunque han introducido mejoras para reducir las tasas de DBO_5, integrando tratamientos físico-químicos y tratamientos biológicos para reducir la cantidad de materia orgánica, existen ciertos compuestos que resisten al tratamiento biológico y están presentes en las aguas residuales que terminan en cuerpos receptores de agua, interviniendo en la fisiología y el metabolismo de diversos organismos (Chamorro et al., 2012). Estos residuos líquidos provenientes de la producción de celulosa son problemáticos ya que constituyen una matriz compleja de compuestos orgánicos. Algunos de los compuestos orgánicos generados en la producción de la celulosa se encuentran presentes en la naturaleza, como

taninos, ácidos resínicos, lignina y fitohormonas, pero, simultáneamente tenemos compuestos que se originan en el proceso de producción y entran al ambiente como elementos exógenos conocidos como xenobióticos (Singh & Chandra, 2019). Entre los xenobióticos que podemos encontrar en los residuos del proceso de producción de celulosa están las ligninas cloradas, las dioxinas, los fenoles, y otros hidrocarburos aromáticos policíclicos (González et al., 2021).

En el presente trabajo, los contaminantes que se abordarán serán los fenoles y sus derivados clorados (clorofenoles), pero primeramente se deben comprender qué son, de dónde vienen y cómo nacen en la producción de la celulosa Kraft.

Los compuestos fenólicos son un grupo muy diverso de metabolitos secundarios (es decir, que son sintetizados por plantas) y se caracterizan por poseer uno o más grupos hidroxilos (-OH) unidos a un anillo aromático; esta característica química se le denomina como “grupo fenol” (Bowsher et al., 2008) (Figura 1).

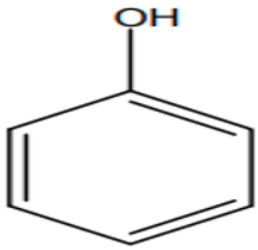


Figura 1. *Grupo fenol,* estructura característica de los compuestos fenólicos.

En el caso de la producción de la celulosa, los compuestos fenólicos se encuentran yacentes en la composición de la madera, más en específico forman parte de la estructura química de la lignina (Fig. 2). La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en las plantas, y junto a la celulosa y hemicelulosa conforman la pared celular de las mismas, dando la rigidez y dureza peculiar a la madera. La composición de estos tres componentes va variando dependiendo del tipo de planta. En el caso de la composición de la madera como tal, los rangos más comúnmente encontrados son: celulosa entre 38-50%; hemicelulosa entre 23-32% y lignina entre 15-25%, en donde los fenoles son parte de la lignina como compuestos fenólicos complejos llamados fenilpropanoides, los cuales forman parte de la estructura del polímero de la lignina (Chávez-Sifontes & Domine, 2013).

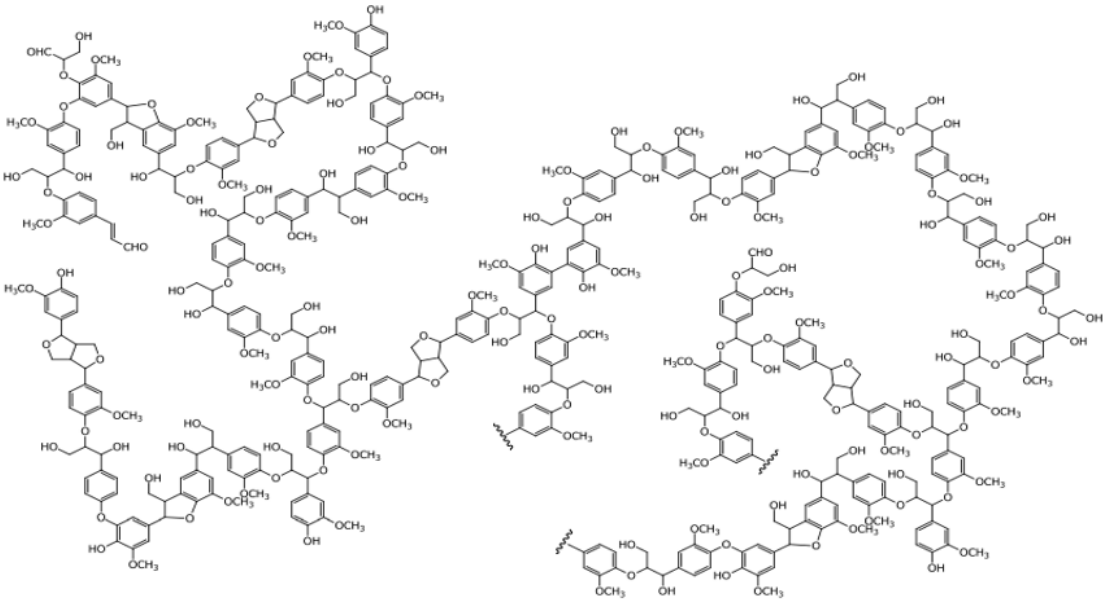


Figura 2. Propuesta de modelo estructural de la lignina de madera aserrada (Brauns, 1952).

Para extraer la pulpa de celulosa de la madera es necesario aislar y remover la lignina pues esta funciona como un pegamento natural que mantiene unidas a las fibras de celulosa y hemicelulosa, debido a que cuenta con una disposición regulada a nivel nano-estructural (Fig.3), dando como resultado redes de lignina-hidratos de carbono que funcionan como “adhesivo” para las fibras de celulosas y hemicelulosas, manteniéndolas unidas y otorgando, como anteriormente se mencionó, rigidez y dureza a la madera (Chávez-Sifontes & Domine, 2013).

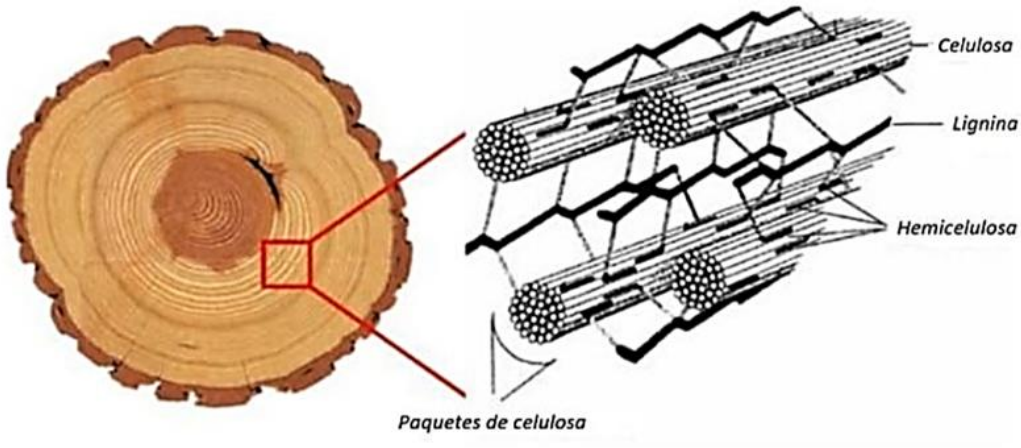


Figura 3. Estructura de la madera. Lignina actuando como "adhesivo" natural.

Considerando lo anterior, en la producción de la pulpa de la celulosa existen dos métodos que son los más conocidos para remover a la lignina y producir pulpa de celulosa, el pulpaje mecánico y el pulpaje químico.

El pulpaje mecánico es el método más antiguo que se conoce, implica el uso de fuerzas mecánicas para separar las fibras de celulosa en conjunto a altas

temperaturas y presiones utilizando vapor de agua a 140°C aproximadamente, con la que la lignina comienza a desprenderse de diminutos cortes de madera llamados “chips”, al transitar desde su forma estable y rígida, a una más flexible y gomosa. Este método se ha dejado a utilizar a escala industrial debido a que es muy intensiva en el uso de energía, además de que no se pueden reutilizar sus reactivos. Además, la pulpa de celulosa obtenida posee una gran cantidad de lignina residual que aún queda impregnada en ella, es por eso que los papeles que se fabricaban antiguamente mediante pulpaje mecánico se iban tornando de color amarillo, debido a la lignina residual que se iba oxidando a medida que pasaba el tiempo, debido a la fotolisis por la exposición de la luz y a la presencia de oxígeno (Akhtar et al., 1997).

El pulpaje químico por otra parte, incluye métodos que implican la disolución directa de la lignina, dejando como residuos insolubles a la celulosa y la hemicelulosa (es decir, la pulpa de celulosa). Entre los métodos más conocidos para la realización del pulpaje químico está el método Kraft.

El proceso Kraft para la fabricación de pulpa de celulosa es uno de los métodos más predominantes en el mundo, con un aproximado del 85% de la producción mundial (Chávez-Sifontes & Domine, 2013). En el caso de este método en particular, la materia prima (es decir, madera recortada en diminutos cortes) se somete a una digestión mediante una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, conocido como licor blanco; a altas presiones, 245 kPa aproximadamente, y a una temperatura aproximada de 170 ºC. Durante este

proceso, varias reacciones tienen lugar, incluyendo la ruptura de los enlaces entre la lignina y los carbohidratos, pero por sobre todo la despolimerización de la lignina, que termina solubilizada en el licor blanco, transformándolo en licor negro. Estas reacciones generan fragmentos con grupos fenólicos solubles en el medio alcalino predominante durante la digestión (Chávez-Sifontes & Domine, 2013) (Fig.4).

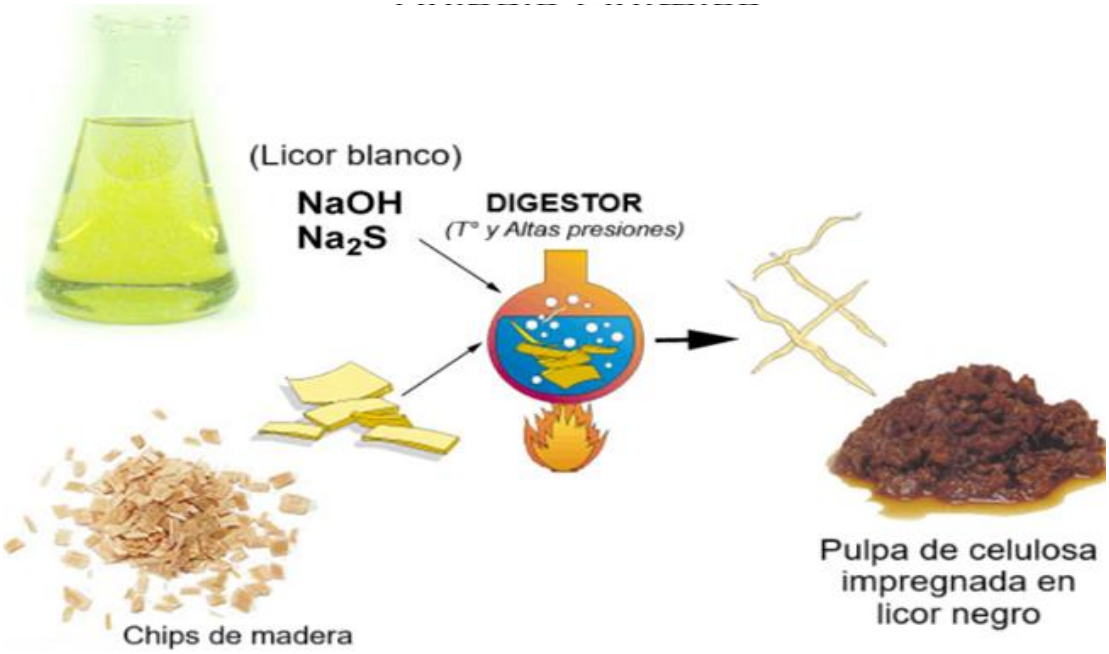


Figura 4. Pulpaje químico utilizado en el método Kraft.

Posterior a la digestión, se le realizan ciclos de lavado a la pulpa de celulosa obtenida utilizando agua, consiguiendo así un fluido viscoso llamado licor negro, de composición orgánica (lignina, principalmente) e inorgánica (sulfato y sulfuro de sodio, entre otras sales) (Yáñez Salazar, 2017) (Fig.5).

Figura 5. Obtención del licor negro débil a partir de los procesos del lavado de la pulpa de celulosa Kraft.

El licor negro obtenido después de los procesos de lavado se denomina como “licor negro débil” debido a que posee una baja concentración de sólidos secos (16 a 19% de sólidos) (Yáñez Salazar, 2017), por lo que se somete a evaporadores que remueven el agua que contiene y aumentan la concentración de sólidos en el licor negro débil, en la que al obtener una mayor concentración de sólidos secos, el “licor negro débil” se vuelve apto para la combustión en la “caldera recuperadora” que quema los materiales orgánicos disueltos en el licor negro y reduce las sales que este contiene, dando como resultado una masa de químicos digestores compuestos por carbonato de sodio y sulfuro de sodio, que precipitan en la caldera y se les denomina como “fundidos” (Yáñez Salazar, 2017). Estos “fundidos” al mezclarse con agua se convierten en lo que se conoce como licor verde, para posteriormente ser

tratado mediante caustificación, y así recuperar el licor blanco utilizado para la despolimerización de la lignina en el digestor (Suhr et al., 2015). Es debido a este “ciclo del licor”, que la producción de celulosa Kraft presenta una alta rentabilidad y es preferida a nivel industrial (Yáñez Salazar, 2017).

Si bien en los procesos de lavado post cocción, parte del licor negro obtenido se reintegra a este “ciclo del licor”, también se producen fracciones de agua que se consideran como parte del efluente general de la planta, y que contienen fenoles debido a la lignina residual que yace en el licor negro impregnado en la pulpa a la salida de la cocción. Sin embargo, la mayor parte de los RILES producidos en una planta de celulosa provienen de la etapa de blanqueo (Fig.6) (Brunaud, 2018).

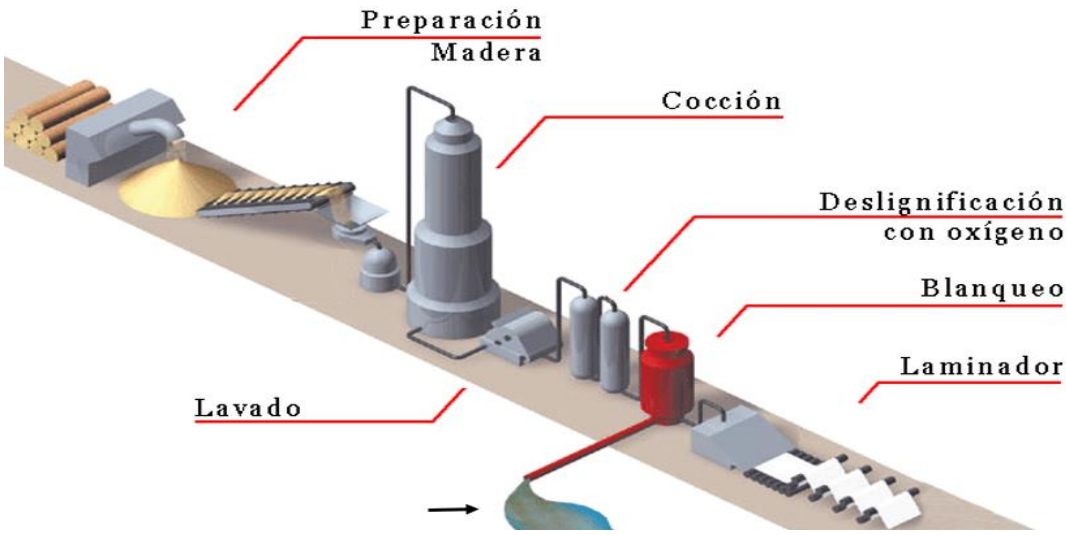


Figura 6. Procesos de la pulpa Kraft.

Luego de la obtención de la pulpa de celulosa a la salida de la cocción y de su posterior etapa de lavado, esta contiene aún un porcentaje de lignina,

denominada como “lignina residual”. La pulpa alcanza así porcentajes de alrededor de 2 a 3% de lignina residual (Mansilla et al., 2001), siendo esta la responsable de otorgarle un color café a la pulpa de celulosa obtenida. A causa de esto, se le realizan procesos de blanqueamiento a la pulpa, para alcanzar una blancura estandarizada que comercialmente caracteriza al papel, dentro de las cuales están las prácticas ECF y TCF.

Las secuencias de blanqueo o llámese, prácticas ECF (Libre de cloro elemental) y TCF (Totalmente libre de cloro), se distinguen particularmente en que se reduce o se opta por utilizar otro reactivo ajeno al cloro elemental para la deslignificación, y así, el blanqueamiento de la pulpa. Si bien las prácticas TCF son las más amigables ambientalmente y logran cumplir con los números Kappa deseados (coeficiente que hace referencia al porcentaje de lignina residual en la pulpa procesada), solo se logran llevar a cabo en su totalidad, cuando se logran bajos contenidos de lignina residual después de la cocción (García Hortal et al., 2008), por lo que en volúmenes elevados de pulpa se ve debilitado. Sin embargo, una de las prácticas TCF que ha destacado bastante es la deslignificación con oxígeno, la cual se aplica después de la producción y lavado de la pulpa de celulosa a la salida de la cocción. La deslignificación con oxígeno consta de la oxidación de la lignina residual mediante la utilización de oxígeno como principal reactivo, presurizado a rangos de entre 400 a 600 kPa, y a temperaturas de entre 110 y 120 °C. Y si bien presenta gran interés ya que su efluente no contiene compuestos organoclorados, tiende solo a

eliminar un 50% de la lignina residual (Fig.7), antes de la degradación de los carbohidratos de la celulosa, lo que reduce la calidad de las pastas de celulosa obtenidas (García Hortal et al., 2008), por lo que se opta por utilizar a la deslignificación con oxigeno como un pre-blanqueamiento luego de la cocción (Fig.8), para lograr la optimización del uso de los reactivos en el proceso principal de blanqueado, realizado con dióxido de cloro.

Figura 7. Gama de colores de la pulpa de celulosa obtenida a partir de los distintos procesos.

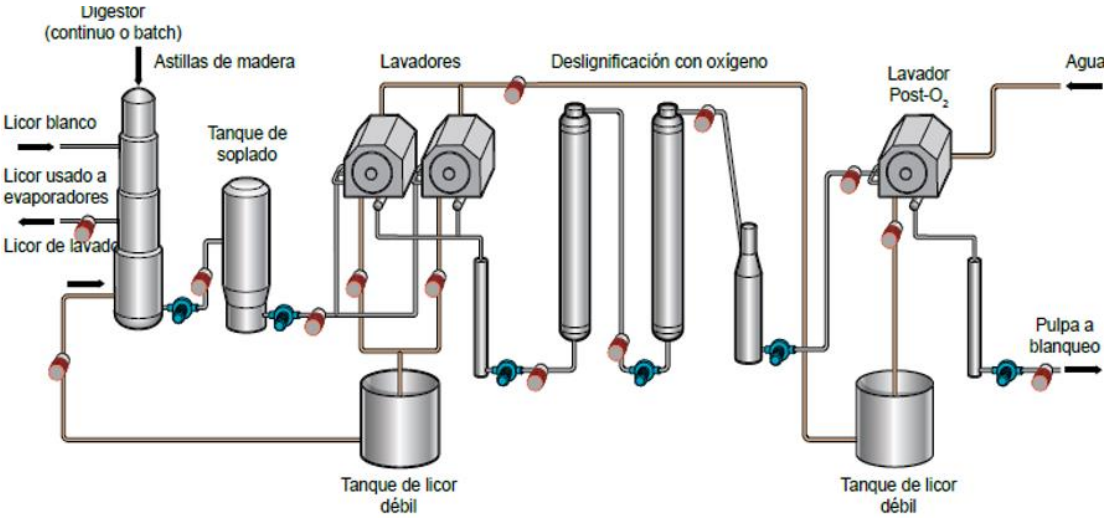


Figura 8. Diagrama del proceso de producción de celulosa, previo al blanqueamiento.

En el proceso de blanqueamiento, la pulpa de celulosa es sometida a distintas secuencias, en las que se solubiliza a la lignina residual utilizando dióxido de cloro como principal agente oxidante, para luego remover a la lignina mediante extracciones alcalinas, mediante el uso de hidróxido de sodio, potenciado con peróxido de hidrógeno y/u oxígeno (CMPC Celulosa S.A., 2004) (Fig. 9).

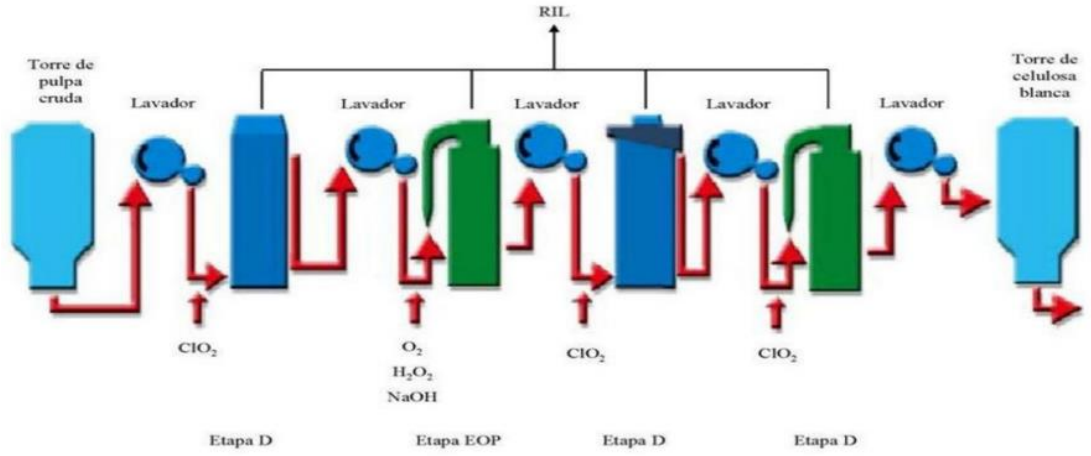
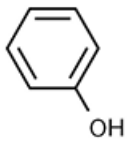
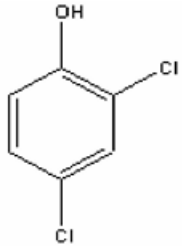
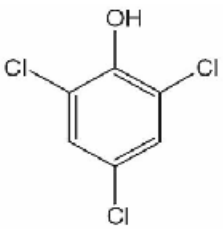
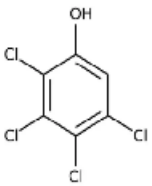
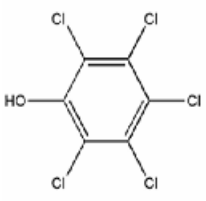


Figura 9. Diagrama de secuencia de blanqueamiento ECF. Fuente: RCA N° 56/04 Laja.

En la fase de blanqueamiento, el uso de agua es intensivo (alrededor de 10 m^3/ton de pulpa), y gran parte de los compuestos más contaminantes son encontrados allí (Mansilla et al., 2001).

La utilización del dióxido de cloro como reactivo principal en el blanqueamiento, puede atribuirse a que cumple con las condiciones que se requieren para el uso de un agente oxidante en la deslignificación, dado que se consigue una elevada blancura, con buena estabilidad y una insignificante bajada de resistencia en la pulpa obtenida. Esto se debe a que el dióxido de cloro es sumamente selectivo, por ende, tiene relativamente poco efecto sobre los carbohidratos de la celulosa, por lo que no compromete las propiedades de la pulpa producida (García Hortal et al., 2008). A pesar de sus beneficios, y de que cumple el rol de sustituir al cloro elemental (Cl_2) disminuyendo entre un 20-25% la DQO de los RILes (Barboza et al., 2004), aún tiende a ser susceptible a la formación de algunos compuestos organoclorados al interactuar con los grupos fenólicos solubles contenidos en la lignina residual (García Hortal et al., 2008) (Tabla.2).

Tabla 2. Fenol y sus derivados clorados provenientes del blanqueamiento de la pulpa (da Silva Júnior & Brito, 2008).

Fenol	2,4-diclorofenol	2.3.6-triclorofenol	2.3.4.5-tetraclorofenol	pentaclorofenol
				

Estos compuestos han sido descritos en la literatura como cancerígenos, tóxicos y bio-acumulables, y que poseen la particularidad de que son liposolubles (Badanthadka & Mehendale, 2014). Esto es a causa de su gran hidrofobicidad, por lo que tienden a ser más solubles en medios lipofílicos como lo son las grasas animales, lo que significa que tienen la tendencia a concentrarse en los tejidos adiposos de los seres vivos, generando un incremento de su concentración a lo largo de la cadena trófica (biomagnificación) y afectando considerablemente a los escalones más altos de esta (Del Real-Olvera et al., 2008). Además, se les considera como compuestos recalcitrantes, es decir, que se resisten a la degradación biológica y química (Fernanda, 2008). De entre los posibles compuestos organoclorados que uno puede encontrar en los efluentes de celulosa, el pentaclorofenol es el más tóxico y contaminante, al considerarse un sólido poco soluble en agua, con gran capacidad de bioacumularse y de causar efectos a largo plazo (Fernanda, 2008). (Tabla 3 y 4).

Tabla 3. Factor de toxicidad para organismos acuáticos (salmón) (da Silva Júnior & Brito, 2008).

Átomos de cloro por molécula	LC 50 µg/L (96 h)	TEF*
1	5000	0,02
2	2000	0,05
3	900	0,10
4	300	0,30
5	100	1,00

Tabla 4. Clasificación de la EPA (1998) de la toxicidad de los compuestos fenólicos (Del Real-Olvera et al., 2008).

Puesto	Nombre del compuesto	Puntaje total
31	Pentaclorofenol	1028
85	Fenol	804
94	2,4,6-triclorofenol	780
115	2,4,5-triclorofenol	754
121	2,4-dinitrofenol	735
130	2,4-dimetilfenol	708
143	Tetraclorofenol	662
243	2,4-diclorofenol	507
245	2-clorofenol	493

Convencionalmente el tratamiento de aguas residuales con compuestos fenólicos, y compuestos organoclorados como los clorofenoles, consta de tratamientos primarios (flotación con aire, floculación y sedimentación) y otro secundario (lagunas aireadas, lodos activados). Sin embargo, si la carga de compuestos organoclorados generados en la etapa de blanqueo es muy alta, los procesos secundarios como la laguna aireada y el lodo activado, pueden ver inhabilitada o afectada seriamente la flora microbiana encargada de la degradación biológica, debido a la toxicidad del sustrato como tal (Mansilla et al., 2001). En la Tabla 5 se presentan desventajas de algunos tratamientos de agua para la remoción de este tipo de compuestos.

Tabla 5. Desventajas de algunos tratamientos de agua en la remoción de fenoles y clorofenoles (Garba et al., 2019).

Procesos de tratamiento de agua	**Desventajas**
Tratamiento ultravioleta	Costoso, se inhibe por la turbidez y el color del agua.
Destilación	Requiere una gran cantidad de energía y la mayoría de los contaminantes permanecen. Los contaminantes con puntos de ebullición superiores a 100 °C no pueden ser eliminados.
Ósmosis inversa	Alto costo energético. Generación de agua residual con contaminantes aún más concentrados. Dependencia de pretratamientos
Nanofiltración	Implica un alto costo energético con pretratamiento necesario. Tiene una capacidad limitada para retener sales, iones monovalentes, así como una vida útil limitada. Es más costoso que la ósmosis inversa.
Ultrafiltración	Implica altos costos energéticos, es difícil de limpiar y no puede eliminar inorgánicos disueltos.
Microfiltración	Requiere limpieza regular con un problema grave de ensuciamiento de membranas.
Transformación química	Requiere reactivos en exceso y produce mezclas que no pueden liberarse al medio ambiente.
Coagulación y floculación	Este es un proceso muy complejo y menos eficiente que requiere aditivos alcalinos para alcanzar un pH óptimo.
Tratamiento biológico	Es difícil de controlar y consume tiempo. Complicada degradación biológica para contaminantes complejos y recalcitrantes, afectando a la microflora del reactor.

En la presente investigación, se propone estudiar el proceso de adsorción como una interesante opción para la remoción de compuestos fenólicos, debido a su alta eficiencia, sencillez, capacidades de diseño y aplicabilidad,

rápida cinética y gran eficacia (Garba et al., 2019), además de ser un tipo de tratamiento selectivo en la remoción de contaminantes.

La adsorción se describe como el proceso de adhesión de una molécula a la superficie de un material sólido, mientras que su opuesto es la desorción, proceso en el que se rompe la fuerza que mantiene a la molécula adherida a la superficie del adsorbente. El proceso de adsorción se puede realizar mediante interacción química u interacción física. La adsorción química se describe principalmente como una reacción química poco irreversible, en la que se trata de generar un enlace iónico o covalente entre el adsorbato (por ejemplo, el fenol) y el adsorbente (Garba et al., 2019). Mientras que la adsorción física, trata de un fenómeno físico en el que el adsorbato y el adsorbente interactúan mediante fuerzas intermoleculares débiles llamadas fuerzas de Van der Waals (Garba et al., 2019), más en específico, mediante las fuerzas de dispersión de London, que son las fluctuaciones temporales de los electrones, que generan dipolos en moléculas cercanas, provocando que las moléculas diana sean atraídas a la superficie del adsorbente en particular, provocando así su captación.

El adsorbente que se propone estudiar para la captación de fenoles y, teóricamente también de clorofenoles, es el Amberlite XAD16, el cual es un adsorbente polimérico, que se suministra mediante perlas blancas insolubles. Se le considera como no iónico, hidrofóbico, y macroporoso, contando con una red macrorreticulosa en su interior (Tabla 6).

Tabla 6. Propiedades del Amberlite XAD16 (Rohm and Haas Company, 2003).

Propiedades	
Matriz	Polímero alifático macroreticular entrecruzado
Forma física	Perlas translucidas blancas
Capacidad de retención de humedad	62 - 70%
Peso de envió	720 g/L
Gravedad especifica	1,015 a 1,025
Características de la partícula	
Tamaño medio armónico	0,56 a 0,71 nm
Área superficial	≥ 800 m^2/g
Porosidad	≥ 0,55 ml/ml

La manera en que ocurre la adsorción y por procedente, la captación del contaminante en específico, comienza con la difusión del adsorbato hacia el adsorbente, donde la interacción puede ser gas-sólido y líquido-sólido. En nuestro caso la interacción es líquido-sólido, en la que el adsorbato que se encuentra en el medio líquido, lentamente se difunde hacia la película hidrofóbica generada por el adsorbente y por consiguiente aterriza y se

adentra dentro de la superficie de este, a través de su espacio poroso (Fig.10 y 11) (Xu et al., 2013).

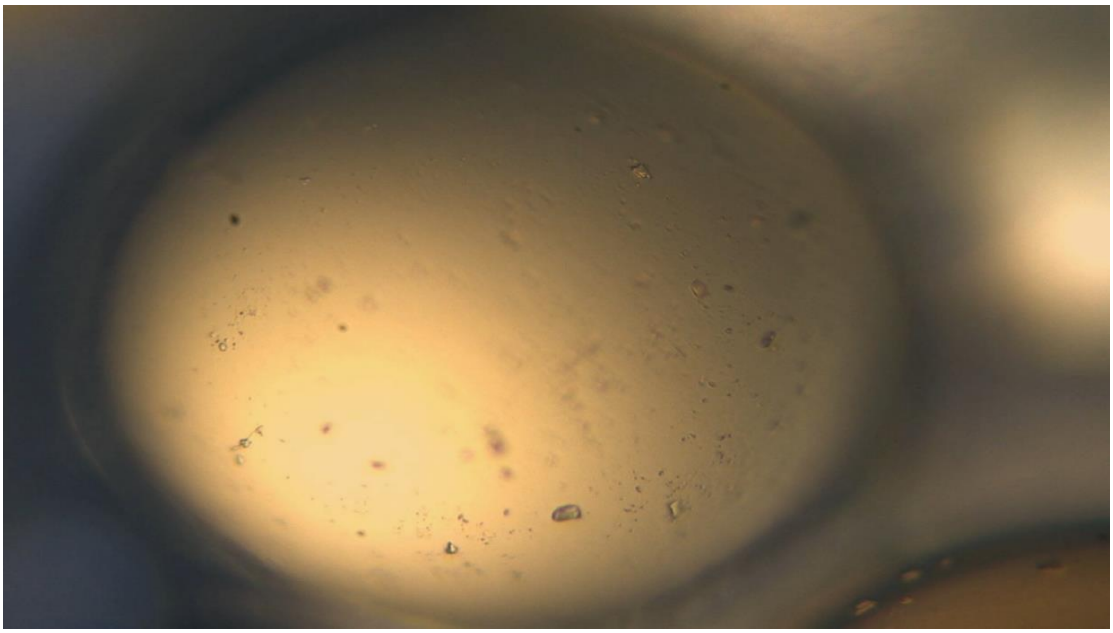


Figura 10. "Perla" adsorbente Amberlite XAD16.

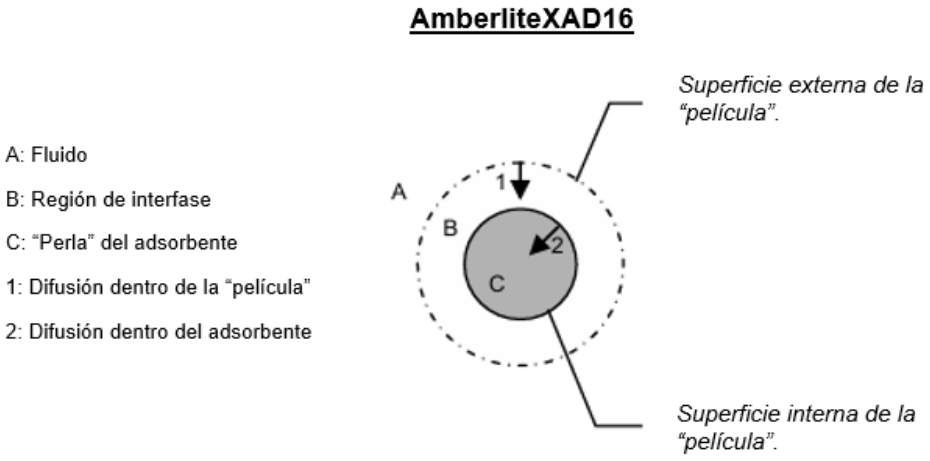


Figura 11. Diagrama descriptivo del proceso de difusión del adsorbato hacia la superficie del adsorbente.

La gran capacidad de adsorción de un adsorbente se le puede atribuir a la porosidad del material y por ende a la red macroreticulosa que este puede poseer, como en el caso del Amberlite XAD16; ya que esta se puede interpretar como un “laberinto” en el que las moléculas diana (en este caso los fenoles) pueden interactuar libremente con la superficie del adsorbente, generando atracciones mediante las fuerzas intermoleculares de Van der Waals (Fig. 12) (Xu et al., 2013).

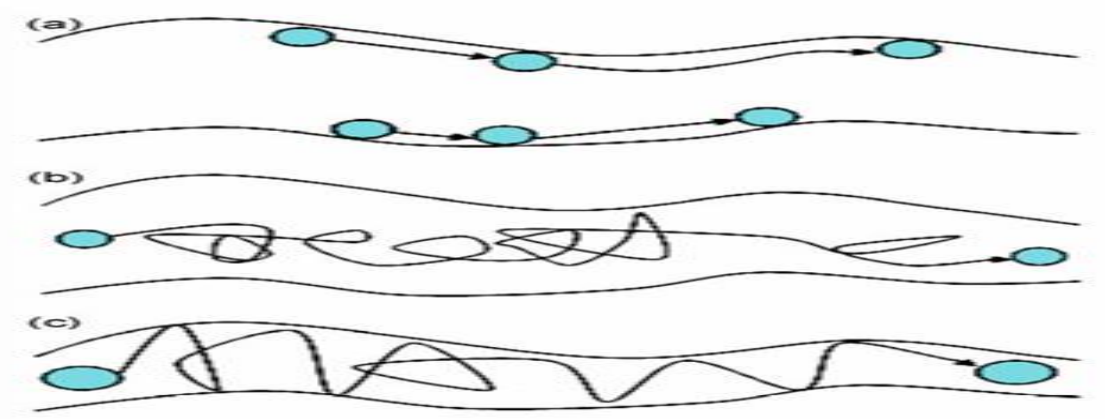


Figura 12. Procesos de difusión del adsorbato dentro del espacio poroso del adsorbente (Xu et al., 2013).

A esto, además, se le puede interpretar un potenciado en el proceso de adsorción por la particularidad de que tanto el fenol como el Amberlite XAD16, cuentan con estructuras hidrofóbicas, debido al anillo aromático que ambos poseen (Fig.13), generando lo que se conoce como “interacciones hidrofóbicas”, atrayéndose el fenol y el adsorbente dentro del medio acuoso.

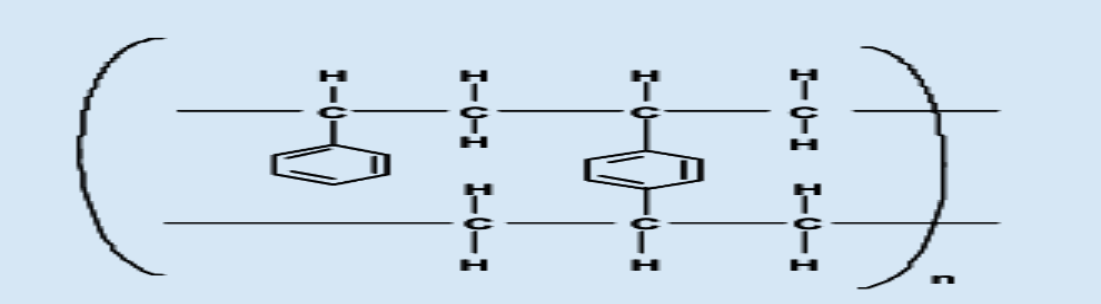


Figura 13. Estructura química del polímero adsorbente Amberlite XAD16 (Rohm and Haas Company, 2003).

Por otra parte, y además considerando todo lo anterior, la manera en que se lleva a la práctica el proceso de adsorción, es realizando la adsorción por lote y/o continua. Si bien las dos buscan el mismo objetivo, la forma en que se desarrollan las hacen distintas. Xu et al. (2013) describe que, la adsorción por lote, o también conocida como adsorción estática, ocurre en un sistema cerrado que contiene una cantidad exacta de adsorbente en constante contacto con un volumen de solución adsorbato (por ejemplo, un volumen de RIL), mientras que la adsorción dinámica usualmente ocurre en un sistema abierto en el que la solución del adsorbato, continuamente atraviesa una masa de adsorbente empaquetada en una columna (Fig.14).

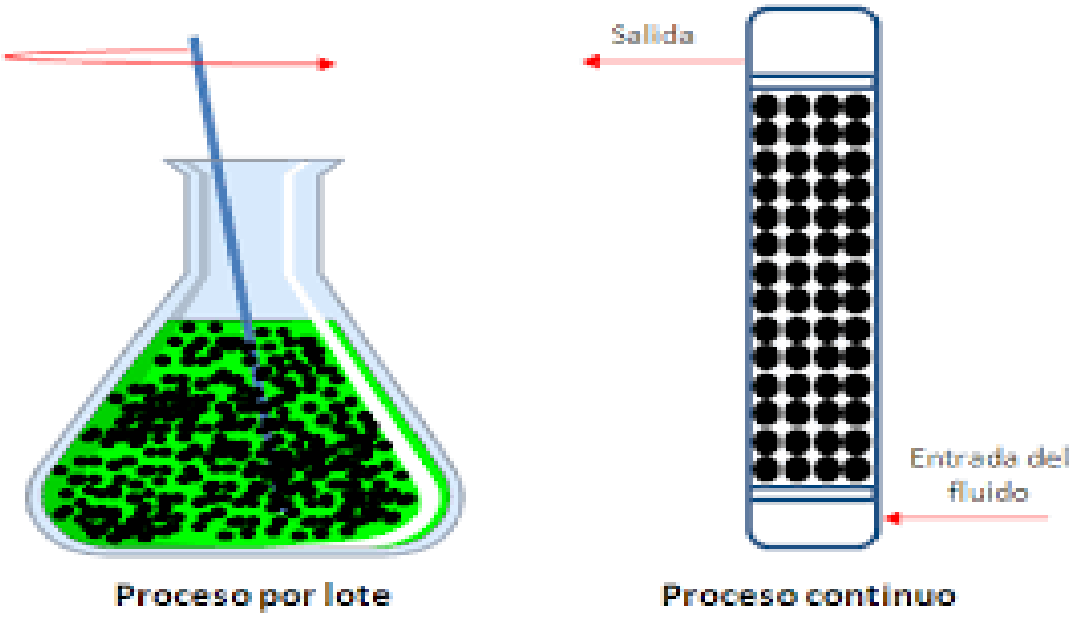


Figura 14. Procesos por los que se puede llevar una adsorción líquido-sólido.

Es en base a la teoría relatada y recopilada, que se llevarán a cabo una serie de ensayos experimentales de adsorción y desorción, tanto por lote como continua, con la finalidad de evaluar al “sistema de adsorción” como una opción viable para la remoción de fenoles y clorofenoles, provenientes de la industria de celulosa, evaluando la factibilidad técnica que este ofrece, para la captación del adsorbato y la regeneración del adsorbente.

El propósito de esta investigación es ofrecer una nueva alternativa para la captación de fenoles y clorofenoles, distintas a las convencionales.

2. HIPÓTESIS

Se postula que la incorporación de Amberlite XAD16 en un sistema continuo de tratamiento por lecho fijo denote una capacidad de adsorción específica que permita una eficaz remoción de fenoles presentes en el agua residual sintética. Además, se anticipa que la investigación revelará la capacidad de carga de adsorción de Amberlite XAD16 en el sistema y la capacidad de desorber el contaminante, proporcionando información crucial sobre la durabilidad y regeneración del adsorbente.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

- Evaluar la eficiencia y capacidad de adsorción de la resina Amberlite XAD16 en un sistema continuo de lecho fijo para la remoción de fenoles, mediante pruebas experimentales con muestras de agua residual sintética.

3.2 Objetivos específicos

- Identificar la regeneración y el potencial de reutilización de Amberlite XAD16 a lo largo del tiempo en el sistema continuo.
- Evaluar la capacidad del adsorbente Amberlite XAD16 para la aplicación en el sistema de aguas residuales proveniente de celulosa.

4. METODOLOGÍA

La presente investigación que se ha llevado a cabo en el Laboratorio de Control de Calidad y en el Laboratorio de Bioprocesos del Departamento de Agroindustrias, Universidad de Concepción, se dividió principalmente en dos módulos.

4.1 Determinación de la composición de la solución de desorción

Para que un adsorbente tenga la factibilidad técnica para el uso a escala industrial, es primordial constar con un proceso eficiente de desorción del adsorbato retenido, post adsorción. La desorción o llámese, regeneración del adsorbente, se debe llevar a cabo mediante la elución de un disolvente que tenga mayor afinidad que el adsorbente por el adsorbato (Romero Hermida et al., 2012). En la presente investigación, se realizaron experimentos de adsorción batch y luego procesos de desorción mediante sistema batch, utilizando distintas concentraciones de etanol (v/v).

4.1.1 Adsorción batch

4.1.1.1 Lavado de la resina

La resina viene empaquetada desde la fábrica con compuestos antibacterianos en su interior, por lo que antes de su utilización es necesario lavarla. Primeramente, se procedió a masar 60 g de adsorbente Amberlite XAD16 utilizando una balanza analítica FA2104N, para luego dejarlos reposar

en 600 mL de agua desmineralizada durante 15 minutos, utilizando un matraz Erlenmeyer de 1 L (Fig.15).

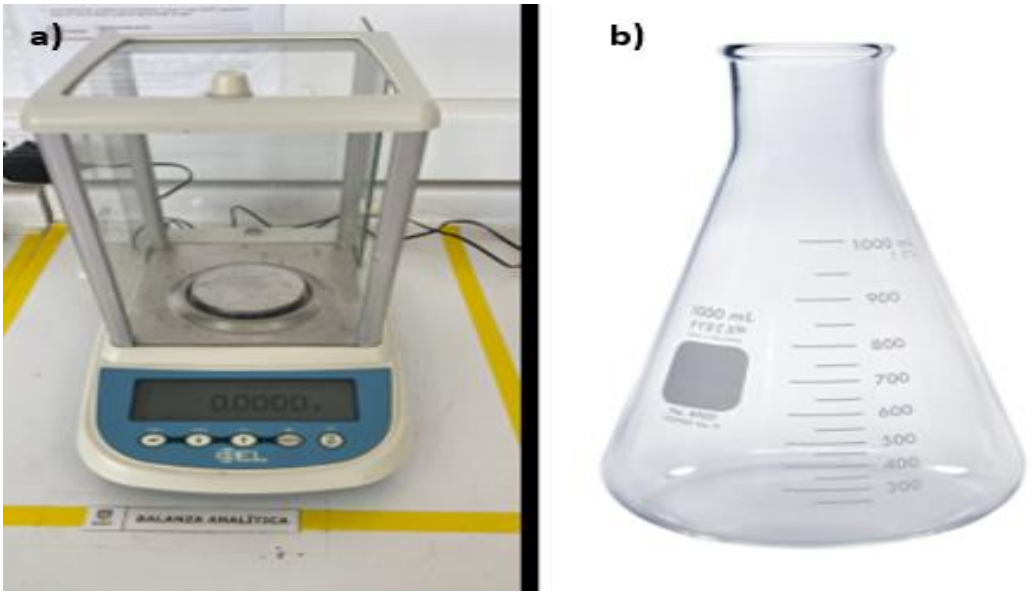


Figura 15. Equipo de laboratorio a) Balanza analítica, b) Matraz Erlenmeyer 1L.

Después se procedió a traspasar y filtrar todo el adsorbente, utilizando un equipo de filtración rápida al vacío (Fig.16). Este equipo consta principalmente de un matraz Kitasato conectado a una bomba de vacío Rocker 300 por un costado, y a un embudo Büchner en la parte superior, el cual contiene un papel filtro de membrana Durapore (0,45 μm). Finalmente, y una vez filtrado el adsorbente, se continúa lavando a la resina Amberlite XAD16 utilizando porciones de 100 mL de agua desmineralizada, hasta alcanzar 20 porciones equivalente a 2 L.

Figura 16. Equipo de filtración rápida.

4.1.1.2 Activación de la resina

Una vez realizado el lavado de los 60 g de adsorbente, se introdujeron en un frasco ámbar de 250 mL, junto a 120 mL de etanol al 96%; para así revolverlos mediante un agitador magnético Barnstead Supernuova SP131825, a 700 rpm durante 3 horas.

Figura 17. Activación del adsorbente contenido en el frasco ámbar.

Finalizada la agitación, se procedió a la utilización del equipo de filtración para la separación del adsorbente, lavándolo con porciones de 200 mL de agua desmineralizada, hasta completar un volumen de 1 L.

El proceso de activación permite mejorar las cualidades de la resina, tales como el área superficial y su porosidad, lo que se traduce en una mejora en la captación de compuestos y, por ende, en la capacidad de adsorción. Es por esto, que pasa a ser un paso previo a la utilización del adsorbente (Frascari et al., 2016; Zadeh & Zeppa, 2022).

4.1.1.3 Ensayos de adsorción batch

Para la realización de los ensayos de adsorción, se prepararon 10 L de agua residual artificial que simula a la de celulosa. La composición de este RIL artificial se describe en la Tabla.7.

Tabla 7. Composición del agua residual artificial (Vashi et al., 2019).

Compuesto	Proveedor	Concentración (mg/L)
Acetato de sodio (anhidro)	Fluka	2930
NH_4Cl	Merck	350
K_2HPO_4	Equilab	30
KH_2PO_4	Riedel-de Haën	25
$CaCl_2 \cdot 2\ H_2O$	Merck	30
$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$	Equilab	25
$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$	Furet	20
$(Al)_2(SO_4)_3 \cdot 24\ H_2O$	Equilab	25
Taninos	Furet	450
Ácido gálico	Sigma	60
Humo líquido	Sabores.cl	1000

Luego, en 12 vasos precipitados de 800 mL se agregaron 5 g del adsorbente activado y 500 mL de agua residual artificial, los cuales se agitaron a 200 rpm durante dos horas, utilizando el equipo floculador Armfield SW6 (Fig.18).

Figura 18. Equipo floculador.

Una vez finalizada la agitación, las 12 muestras fueron traspasadas a frascos herméticamente sellados de 400 mL, y se dejaron reposando en un baño termostático utilizando el equipo de baño maría Lauda Aqualine AL25 a 22°C durante 24 horas.

Finalizado el transcurso del tiempo, se realizó mediante el equipo de filtración rápida, la separación de la fracción sólida (adsorbente) y líquida (RIL tratado) de las 12 muestras tratadas. De esta manera, al volumen de RIL total se le extrajo tres alícuotas de 200 mL al RIL tratado (Fig.19), para así determinar la concentración final de fenol en los ensayos de adsorción (por triplicado). Mientras que el RIL antes de tratar, también se le extrajeron alícuotas para

determinar la concentración inicial de fenol. Ambas determinaciones de concentración de fenol se realizaron utilizando el test de fenol.

Figura 19. Muestras en triplicado del RIL tratado por adsorción batch.

Finalmente, la capacidad de adsorción del Amberlite XAD16 para los fenoles, fue calculado mediante la ecuación 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (1)$$

Dónde:

q_e = Capacidad de adsorción de fenoles por el adsorbente (mg/kg).

C_0 = Concentración inicial de fenoles en el RIL (mg L^{-1}).

C_e = Concentración final de fenoles en el RIL tratado (mg L^{-1}).

V = Volumen del RIL tratado en el ensayo batch (L).

m = Masa de adsorbente utilizado en el ensayo batch (kg).

El porcentaje de adsorción de fenoles adsorbidos se calculó utilizando la ecuación 2.

$$\%adsorción = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (2)$$

Dónde:

C_0 = Concentración inicial de fenoles en el RIL (mg L^{-1}).

C_e = Concentración final de fenoles en el RIL tratado (mg L^{-1}).

4.1.2 Desorción y regeneración de la resina

Una vez terminada la adsorción, se procedió a realizar ensayos de desorción utilizando distintas concentraciones del disolvente etanol.

De manera preliminar, se homogenizaron 60 g de adsorbente utilizados y considerados desde el principio. Luego, se realizaron nueve ensayos de desorción, con 5 g de adsorbente respectivamente, utilizando las concentraciones de 50%(v/v), 70%(v/v) y 96%(v/v) de etanol, cada una por triplicado (Fig.20).

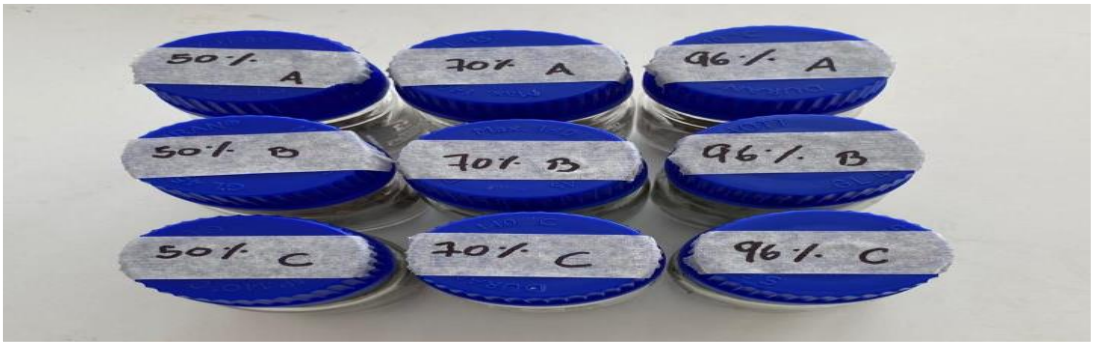


Figura 20. Frascos rotulados para la desorción a distintas concentraciones de disolvente.

Para la preparación de las soluciones de desorción, se utilizó la ecuación 3.

$$C1 * V1 = C2 * V2 \quad (3)$$

Dónde:

$C1$ = Concentración inicial del etanol (96%).

$V1$ = Volumen de etanol que se debe considerar para la preparación de la mezcla (L).

$C2$ = Concentración deseada de etanol (por ejemplo, 50%).

$V2$ = Volumen de la solución que se desea obtener (L).

Una vez calculada la cantidad de etanol que se necesitan, el restante se afora utilizando agua desmineralizada.

Preparadas las mezclas de desorción, se procedió a introducir 5 g de adsorbente en cada uno de los nueve frascos herméticos, añadiendo 50 mL de la respectiva solución de desorción a cada frasco. A continuación, se expusieron a los nueve frascos preparados a agitación magnética constante durante 1 hora a 700 rpm, a temperatura ambiente. Una vez finalizado el tiempo, se dejaron en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente, y en sombra, para evitar la evaporación del etanol.

Finalmente se extrajeron alícuotas de 10 mL del sobrenadante de desorción, para determinar de esta manera la concentración de fenol que se traspasó

desde el adsorbente a la mezcla etanol-agua. De esta manera se determinó cuánto fenol se extrajo del adsorbente mediante la desorción.

El porcentaje de desorción de cada ensayo se calculó mediante la ecuación 4.

$$Desorcion\ (\%) = \frac{C_d * V_d}{(C_0 - C_e) * V_i} * 100 \qquad (4)$$

Dónde:

C_d = Concentración de fenol en la solución de desorción utilizada (mg L^{-1}).

V_d = Volumen de solución de desorción utilizada (L).

C_0 = Concentración de fenol inicial en el RIL, antes de la adsorción (mg L^{-1}).

C_e = Concentración de fenol final en el RIL, después de la adsorción (mg L^{-1}).

V_i = Volumen de RIL tratado (L).

Los experimentos de desorción solo consideraron concentraciones de 50%, 70% y 96% de etanol, debido a que el fenol tiene una alta solubilidad en etanol (Registration Dossier - ECHA) en comparación con el agua que solo tiene una solubilidad de 87g/L a 25°C (Barron et al., 2002), por lo que superar el umbral inferior del 50% fue descartado.

4.2 Sistema continuo de adsorción y desorción

4.2.1 Preparación del adsorbente

Se procedió a repetir el mismo proceso de lavado y activación, pero esta vez para 150 g de adsorbente, que fueron masados mediante el uso de balanza electrónica S5201. Se mantuvo la razón entre la masa de adsorbente y los volúmenes de agua desmineralizada y etanol que se utilizaban anteriormente en las etapas de lavado y activación.

4.2.1.1 Lavado del adsorbente

Se tomaron los 150 g de adsorbente y se procedió a dejarlos en reposo durante 15 minutos en 2,5 L de agua desmineralizada, utilizando un vaso precipitado de 2,5 L. Luego se realizó la separación del adsorbente y el agua mediante el equipo de filtración rápida, y se lavó de manera consecutiva a la resina mediante alícuotas de 250 mL de agua desmineralizada, hasta completar un volumen de 5 L.

4.2.1.2 Activación del adsorbente

Se introdujeron 150 g de adsorbente con 300 mL de etanol al 96%, en un frasco herméticamente sellado de 500 mL. Luego se expuso a agitación constante mediante el agitador magnético, durante 3 horas a 500 rpm.

Una vez finalizada la agitación, se procedió a filtrar el adsorbente mediante el equipo de filtración rápida. Una vez filtrado el adsorbente, se procedió a lavar al adsorbente mediante porciones de 500 mL de agua desmineralizada, hasta

completar un volumen de 2500 mL. De esta manera se asegura que no quede ninguna fracción de etanol impregnado en el adsorbente ya activado.

4.2.2 Empaquetamiento del adsorbente

Para realizar la adsorción continua a través del lecho fijo, es necesario primeramente empaquetar la resina en la columna de adsorción, y es de suma importancia que esto se realice correctamente para no perjudicar la eficiencia del proceso de adsorción.

4.2.2.1 Adsorbente en suspensión

Para el empaquetamiento de la resina dentro de la columna, se preparó una suspensión de la resina (± 150 g) al introducirla en 500 mL de agua desmineralizada (Fig.21). De esta manera se logra introducir a la columna dentro de un volumen de agua, asegurando una correcta compactación del adsorbente en el fondo.

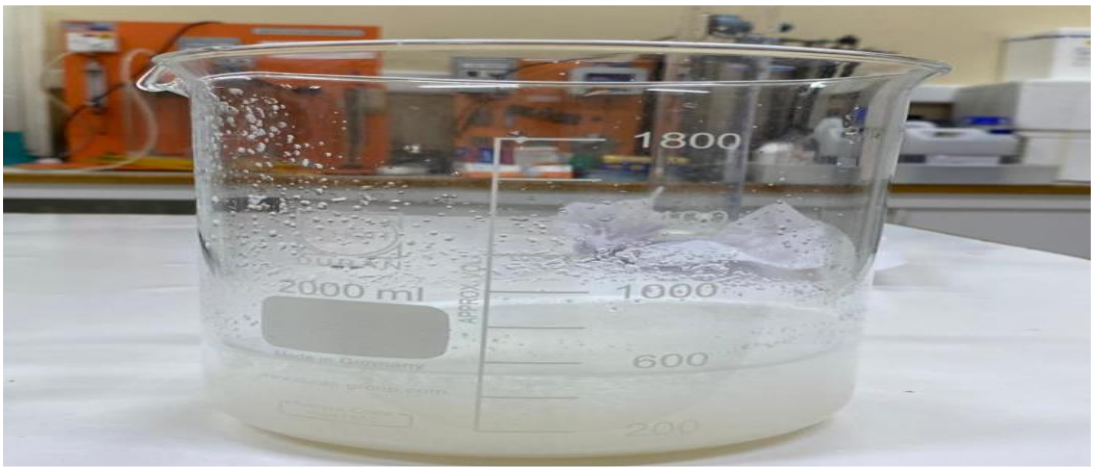


Figura 21. Amberlite XAD16 en suspensión dentro de 500 mL de agua desmineralizada.

4.2.2.2 Empaquetamiento por compresión axial.

Una vez preparada la resina, se procedió primeramente a denotar en base a la altura, el volumen de resina que deseamos en la columna, antes de introducirla en esta. Para ello debemos considerar los parámetros estructurales de la columna Spectra/Chrom LC, que consta de un diámetro interno de 5 cm.

En este caso se determinó una altura de 9,4 cm para obtener así un volumen de 185 mL aproximadamente, mediante la utilización de la ecuación 5.

$$Volumen\ de\ la\ columna = r^2 * h * \pi \qquad (5)$$

Dónde:

r = Radio interno de la columna (cm).

h = Altura del lecho (cm).

π = 3,14

Una vez delimitada la altura del lecho deseada en la columna, se procede a introducir el adsorbente en suspensión de manera constante.

Cuando el adsorbente se haya introducido dentro de la columna, se abrió el flujo de salida para evacuar el agua desmineralizada en su interior. De esta manera se logra una compresión axial dentro de la columna, que provoca que la resina se empaquete en el fondo del lecho de manera uniforme (Fig.22).

Figura 22. Proceso de empaquetamiento por compresión axial.

4.2.3 Alimentación del RIL

Al momento de tener empaquetada la resina, se procede al ajuste del caudal de salida, mediante el uso de agua desmineralizada que es alimentada desde la parte superior de la columna. Tanto el flujo de alimentación como de salida, son producidos mediante el uso de dos bombas peristálticas Masterflex 77250-82 L/S (Fig.23), respectivamente.

Figura 23. Bomba peristáltica Masterflex 77250-82 L/S.

Los caudales para cada ensayo son detallados en Tabla 8.

Tabla 8. Parámetros operacionales utilizados para la alimentación del RIL en los distintos ensayos.

Ensayo experimental	Altura del lecho (cm)	Volumen de 1 BV (mL)	Caudal (mL/min)
2 BV/h	9,4	185	6,2
4 BV/h	8,8	173	11,5
6 BV/h	9,4	185	18,6

Cuando se comenzó el proceso de adsorción continua, se mantuvo el nivel de RIL dentro de la columna entre uno y dos dedos por encima del lecho de la resina, para así asegurar que el lecho del adsorbente esté constantemente sumergido y humedecido (Fig.24).

Figura 24. Condición del lecho una vez funcionando el sistema.

Se recopilaron alícuotas de 10 mL de cada bed volume que se extrajo a la salida para analizar la concentración de fenol. El volumen neto que se trató fue el de 10 BV, por lo que, al obtener el décimo volumen de lecho, se detuvo el experimento y se dejó al lecho del adsorbente con un nivel de RIL de un dedo por encima del lecho, para evitar la deshidratación de la resina y realizar la desorción/regeneración el día siguiente.

4.2.4 Regeneración de la resina

Se preparó 1,92 L de mezcla etanol-agua 50% (v/v), utilizando 1 L de alcohol etílico 96% y 920 mL de agua desmineralizada.

Se alimentó al sistema con el mismo caudal utilizado para la adsorción en el ensayo respectivo, y se recopiló 10 mL de muestra de cada bed volume, hasta llegar a los 10 BV (volumen neto).

4.3 Test de fenol

La determinación de la concentración de fenol en las muestras recopiladas a lo largo de los ensayos experimentales en el sistema continuo, se realizó a través de espectrofotometría por absorbancia, a una longitud de onda de 495 nm, utilizando un espectrofotómetro Specord 200 Plus (Fig.25), mediante el uso de un kit de reactivos (Merck) denominados como “test de fenol”, que causa la coloración de la muestra según la concentración de fenol.

Figura 25. Espectrofotómetro Specord 200 Plus.

Para la realización del test de fenol, primero se extrajo 1 mL de cada muestra de volumen de lecho a analizar, depositándolos en tubos de ensayos. Luego, se aforó cada tubo de ensayo hasta los 10 mL, utilizando agua desmineralizada.

Se preparó un tubo de ensayo de 10 mL con solamente agua desmineralizada (blanco), para tomarlo como referencia en la espectrofotometría por absorbancia a la longitud de 495 nm.

Una vez preparado los tubos de ensayos con sus respectivas muestras disueltas, se procedió a agregar los reactivos del test de fenol a cada tubo de ensayo (con razón de 1 mL de solución tampón Ph-1; 1 micro cucharada del reactivo Ph-2; 1 micro cucharada de reactivo Ph-3, respectivamente) (Fig.26).

Figura 26. Reactivos del test de fenol.

Cada mezcla generada en el tubo de ensayo se homogenizó utilizando un agitador vortex (Fig.27).

Figura 27. Agitador vortex, para tubos de ensayo.

Finalmente, para determinar la concentración de fenoles en cada muestra, se toma una alícuota de 1 mL de la mezcla generada, para su correspondiente análisis en el espectrofotómetro (Fig.28 y 29).

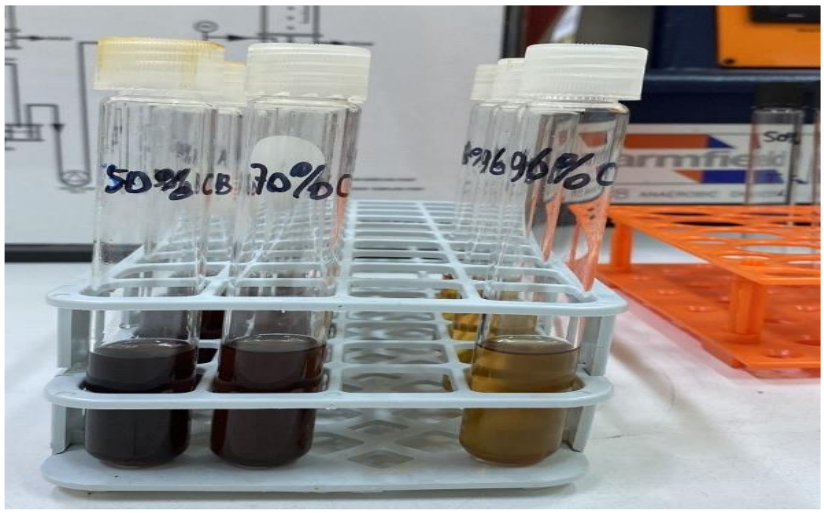


Figura 28. Muestras de desorción mezcladas con los reactivos del test de fenol.

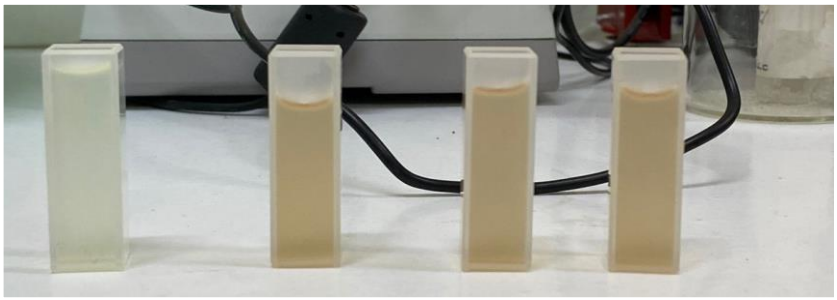


Figura 29. Alícuotas (1 mL) a analizar mediante espectrofotometría.

Los resultados obtenidos respecto a la absorbancia a la longitud de onda de 495 nm, fueron convertidos a concentración de fenol utilizando una curva de calibración (Fig.30).

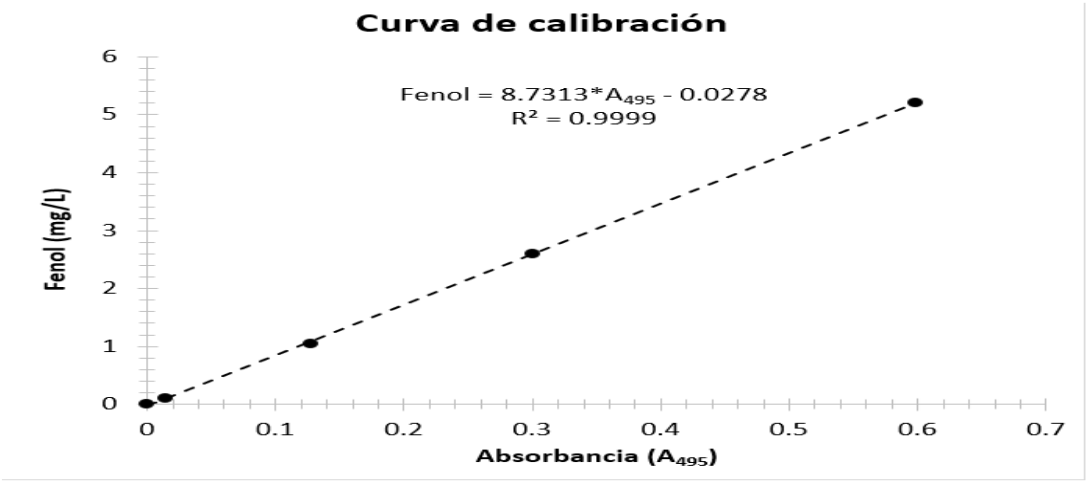


Figura 30. Curva de calibración para la determinación de concentración de fenol en base a la absorbancia a 495 nm.

4.4 Elaboración de la curva de ruptura típica

Una vez obtenidas las concentraciones de fenol para los distintos bed volumes, se elaboró la curva de ruptura típica para el ensayo experimental en particular, para interpretar la dinámica del proceso basándonos en los resultados experimentales obtenidos (Fig.31).

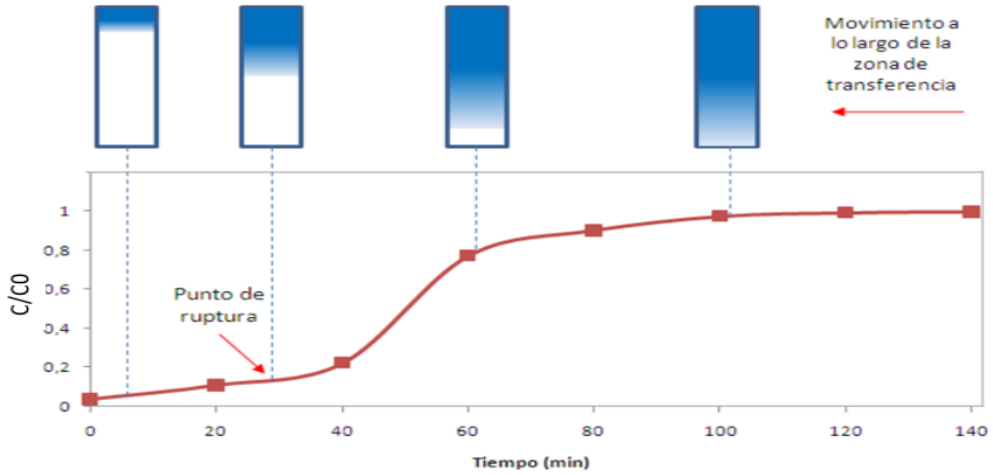


Figura 31. Curva de ruptura típica y saturación del adsorbente en función del tiempo (bed volumes).

El punto de ruptura se definió de manera arbitraria, según criterio propio, y se considera como el punto en el tiempo en el que la concentración C/C_0 supera un porcentaje en particular de 30%. C/C_0 es la concentración de salida dividida por la concentración inicial, donde al llegar a 1 en la curva de ruptura, se indicaría la saturación del lecho como tal, debido a que la concentración de salida iguala a la concentración inicial, por ende, ya no ocurre más adsorción.

4.5 Cálculo de masa de fenoles retenidos por adsorción en el lecho

Para obtener la acumulación de fenoles retenidos en el lecho, se realizaron cálculos basados en el balance de masa. Primero se realizó el cálculo de la masa de fenoles que se retuvo en cada bed volume tratado, utilizando la ecuación 6.

$$Masa\ de\ fenol = C_{OUT} * V_{BV} \quad (6)$$

Dónde:

C_{OUT} = Concentración de fenol a la salida del sistema [mg L^{-1}].

V_{BV} = Volumen de RIL que hay en 1 bed volume [L].

Una vez obtenido la masa de fenol a la salida del sistema, se utilizó la ecuación 7, para el cálculo de la masa de fenol retenida en el lecho, expresada como acumulación.

$$Acumulación = Entrada - Salida \quad (7)$$

Dónde:

$Entrada$ = Masa de fenol que hay en 1 BV de RIL [mg].

$Salida$ = Masa de fenol que hay en 1 BV a la salida del sistema [mg].

De esta manera, se calculó la sumatoria utilizando la ecuación 8, para los 10 BV tratados en el respectivo ensayo, obteniéndose la masa total de fenoles que se retuvieron en el lecho.

$$Masa\ de\ fenoles\ retenidos\ en\ el\ lecho = \sum Acumulación\ para\ cada\ BV \quad (8)$$

4.6 Cálculo de masa de fenoles desorbidos en el sistema continuo

Para la determinación de la masa de fenoles desorbidos en el sistema continuo, se calculó la sumatoria de la masa de fenoles que había a la salida, en cada bed volume de solución de desorción, utilizando la ecuación 9.

$$Masa\ desorbida = \sum (C_{etanol} * Volumen\ de\ 1BV) \quad (9)$$

Dónde:

C_{etanol} = Concentración de fenol en el bed volume de etanol a la salida del sistema [mg L^{-1}].

$Volumen\ de\ 1BV$ = Volumen de 1 bed volume de solución de desorción utilizado [L].

4.7 Cálculo del LUB (Longitud de lecho no utilizado)

La manera en que sucede la adsorción a lo largo de una columna de adsorción, se divide principalmente en dos partes, la zona de equilibrio y la zona de transferencia de masa. Cuando se habla de la zona de equilibrio o equilibrio en la adsorción, se refiere específicamente a la zona o el momento en el que la tasa de adsorción y desorción se igualan (Romero Hermida, 2012). Por ende, se interpreta que todos los sitios activos del adsorbente ya se encuentran ocupados, alcanzando así, la saturación de este. Por otra parte, la zona de transferencia de masa se le denomina a la parte en la columna donde aún se está produciendo la adsorción. En esta zona, la capa de adsorbente se encuentra con una alta concentración de adsorbato (fenoles), por lo que, en teoría, es la zona en donde hay la mayor velocidad de transferencia de masa (Qian et al., 2018) (Fig.32).

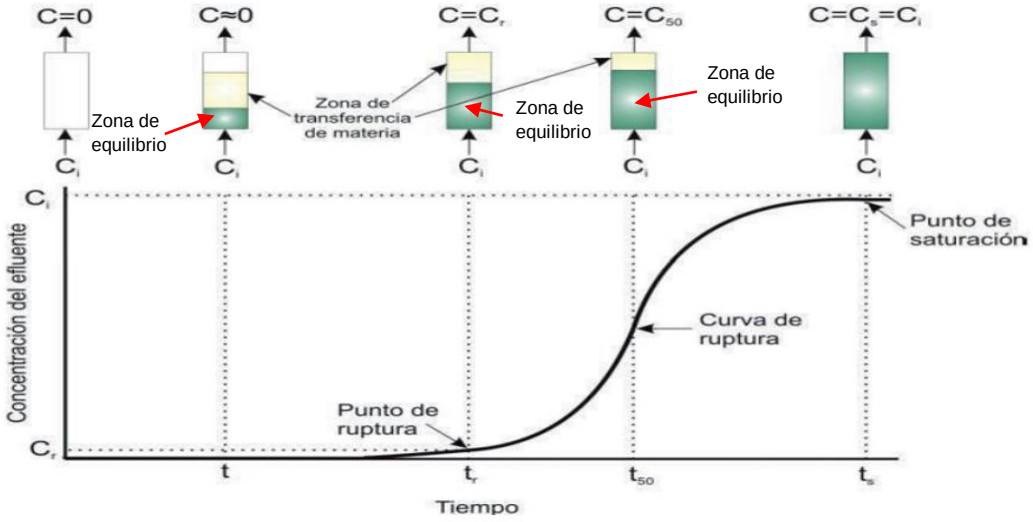


Figura 32. Gráfico descriptivo de la zona de transferencia de masa y la zona de equilibrio, en un lecho de adsorbente.

El concepto y entendimiento de lo que es, y cómo se interpreta la zona de transferencia de masa es importante a la hora de configurar un sistema de adsorción para una resina en específico, como lo es el Amberlite XAD16, dado que la eficiencia de una columna de adsorción se encuentra estrechamente relacionada con la forma y la longitud de la zona de transferencia de masa que sucede a lo largo de la columna (Qian et al., 2018). Alfonso-Martínez et al. (2020) describe que, si la zona de transferencia de masa es estrecha con relación a la longitud del lecho, la curva de ruptura será más brusca, y por ende se interpretará como una mayor eficiencia en la utilización del lecho. Sin embargo, si la zona de transferencia de masa es larga, y coincide con la altura del lecho, la curva de ruptura será más extendida y se interpretará como una menor eficiencia en el uso del lecho, hasta el punto de ruptura (Fig.33).

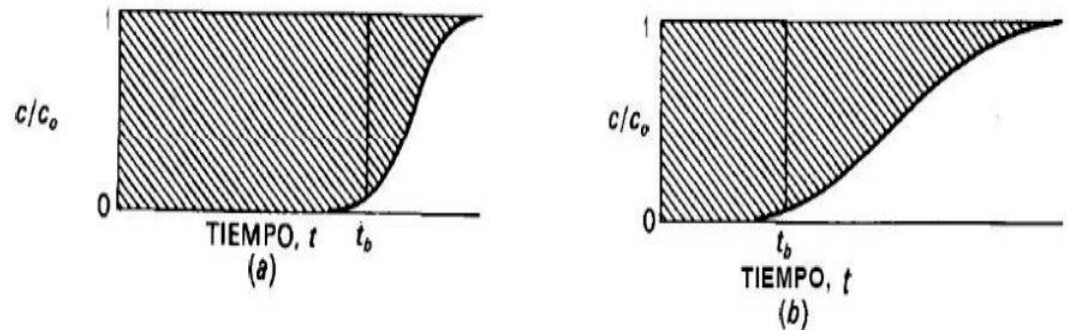


Figura 33. Curvas de ruptura a) zona estrecha de transferencia de masa; b) zona amplia de transferencia de masa (Alfonso-Martínez et al., 2020).

Por otro lado, el LUB (por sus siglas en inglés, Length of unused bed) es la longitud de lecho no utilizado en el proceso de adsorción hasta el momento del punto de ruptura, el cual se define como el momento en el que el adsorbato comienza a salir del lecho sin haber alcanzado un equilibrio con el adsorbente (Kopsidas, 2016), para la presente investigación, es hasta que $C/C_0 = 0,3$.

El LUB se puede relacionar directamente con la longitud de la zona de transferencia de masa (ZTM), pues el momento en que la ZTM alcanza el final del lecho, la longitud que este posee en ese preciso momento, pasa a ser denominado como LUB.

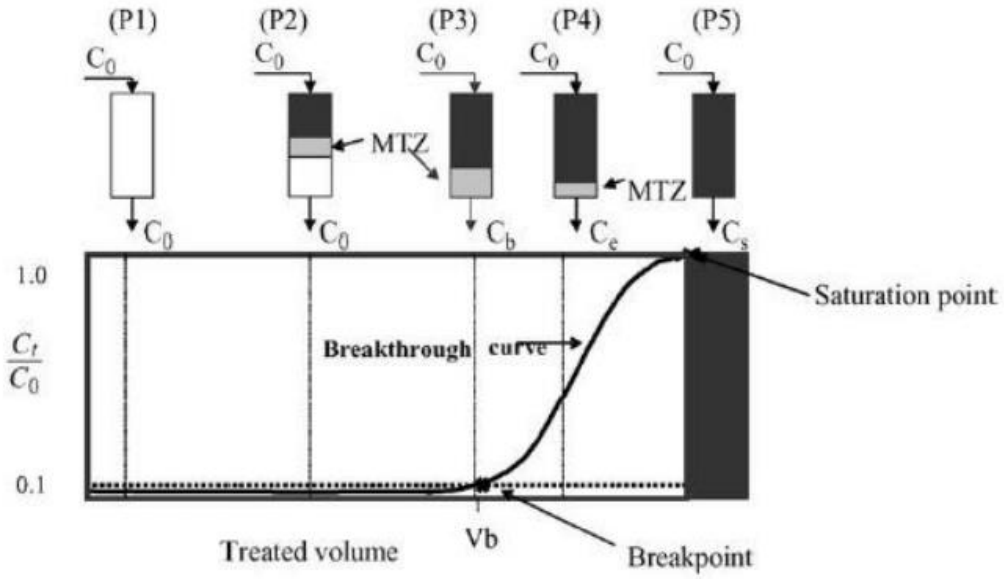


Figura 34. Comienzo del punto de ruptura una vez que la zona de transferencia de masa alcanza el final del lecho (Kopsidas et al., 2016).

En base a todo lo anterior, un LUB demasiado grande demostraría que parte del lecho no ha alcanzado el equilibrio de adsorción, y, por ende, no se ha utilizado correctamente el lecho.

Para calcular el LUB se utilizó la ecuación 10 en el punto de ruptura (Mantovaneli et al., 2004).

$$LUB = \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) * h \qquad (10)$$

Dónde:

t_u = Tiempo equivalente hasta llegar a una concentración C/C_0 específica (min).

t_t = Tiempo estequiométrico equivalente al requerido para que el lecho alcance su máxima capacidad, es decir C/C_0=1 (min).

H = Longitud total del lecho (cm).

Para calcular t_u se utilizó la ecuación 11.

$$t_u = \int_0^{tb} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \qquad (11)$$

Dónde:

t_b = Es el punto de ruptura (min) que se define bajo criterio propio, pero en la presente investigación, se consideró como punto de ruptura para todos los ensayos, el C/C_0 = 0,3.

Por otra parte, t_t se calcula mediante la ecuación 12.

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \qquad (12)$$

Dónde:

∞ = Es el tiempo (min) en el que el lecho del adsorbente alcanzó C/C_0=1.

4.7.1 Método de integración mediante la regla del trapecio

Las integrales del tiempo estequiométrico y el tiempo de ruptura, se calcularon mediante el método de integración de la regla del trapecio, calculando el área bajo la curva entre dos puntos (Fig.35) mediante la ecuación 13.

$$Área = \frac{(y_0 + y_1)}{2} * (t_1 - t_0) \qquad (13)$$

Dónde:

y_0 = (1-C/C0) del primer punto.

y_1 = (1-C/C0) del segundo punto.

t_1 = Tiempo del primer punto (min).

t_0 = Tiempo del segundo punto (min).

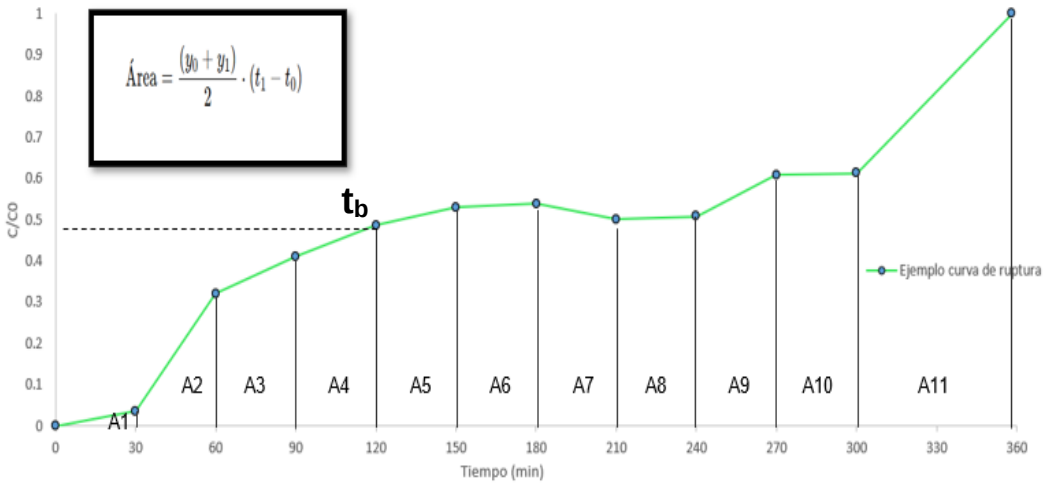


Figura 35. Gráfico descriptivo del método de integración basado en la regla del trapecio, para una curva de ruptura típica.

4.8 Extrapolación de datos con Python

Para el cálculo de parámetros operacionales que ayudan a la interpretación de la eficiencia del proceso de adsorción, como lo es el LUB (Longitud del lecho no utilizado); es necesario constar con datos en los que el C/C_0 alcance a llegar a 1, lo cual representaría la saturación del lecho de adsorbente en la captación del adsorbato.

En la presente investigación, ninguno de los resultados obtenidos en los ensayos experimentales alcanzó a llegar a la saturación del lecho como tal después de 10 BV netos tratados, ya que ni siquiera superó el umbral de C/C_0= 0,8. Dado lo anterior, se optó por realizar extrapolación polinómica para obtener el bed volume en el que C/C_0 = 1, para así calcular el tiempo estequiométrico, y, por consiguiente, el LUB.

La metodología de la extrapolación es detallada en la Fig.36.

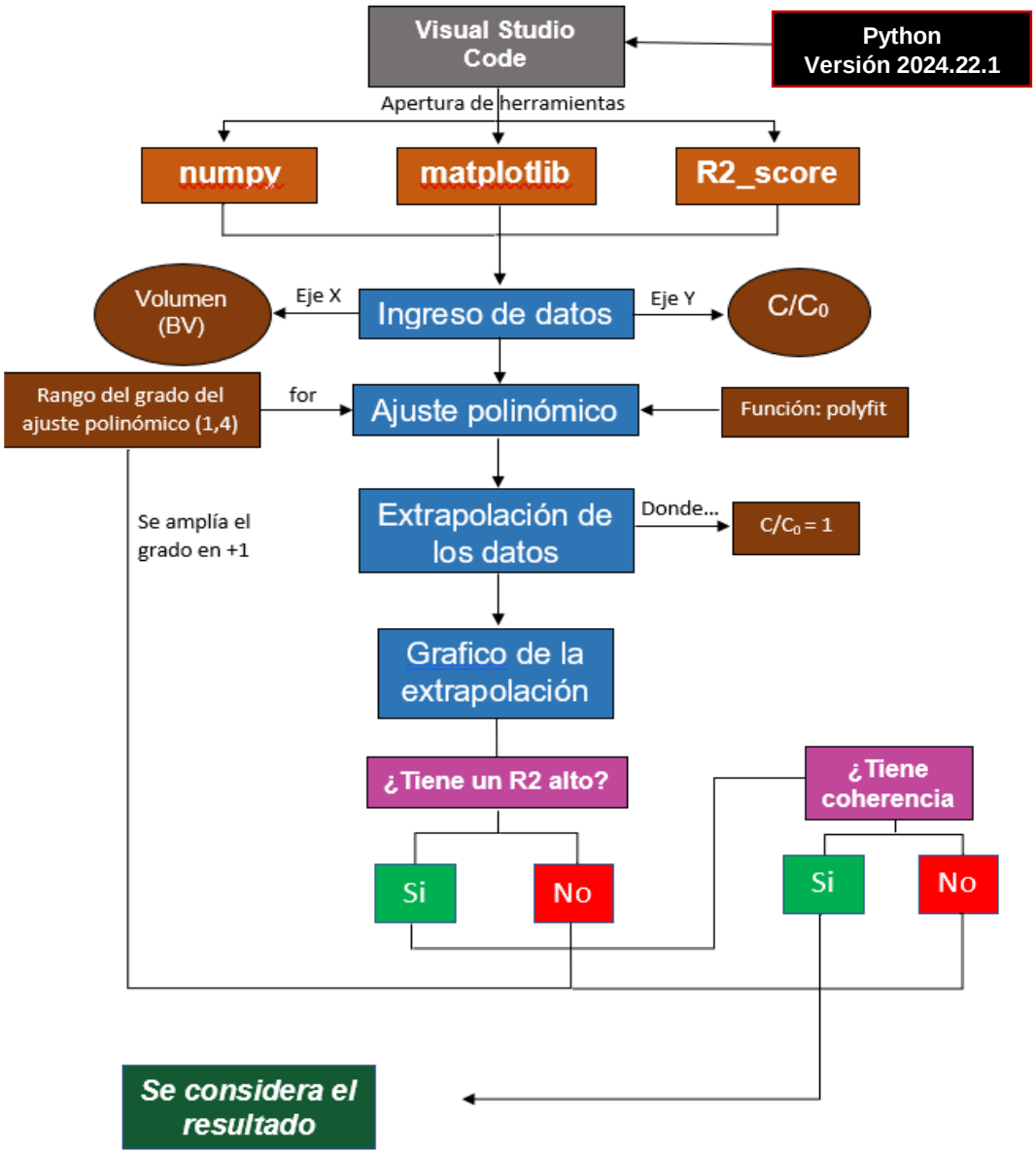


Figura 36. Mapa conceptual de los pasos realizados para la elaboración del script de extrapolación de datos experimentales, en Python.

En la obtención de los gráficos de extrapolación se utilizaron dos criterios claves para considerar como un resultado apto. El primer criterio fue un coeficiente de determinación (R^2) cercano a 1 lo cual demostraría que el ajuste se adaptó al comportamiento de los datos experimentales, y el segundo criterio

fue un resultado coherente con el contexto para el gráfico cuando $C/C_0 = 1$, de lo contrario el ajuste se invalidó (Fig.37).

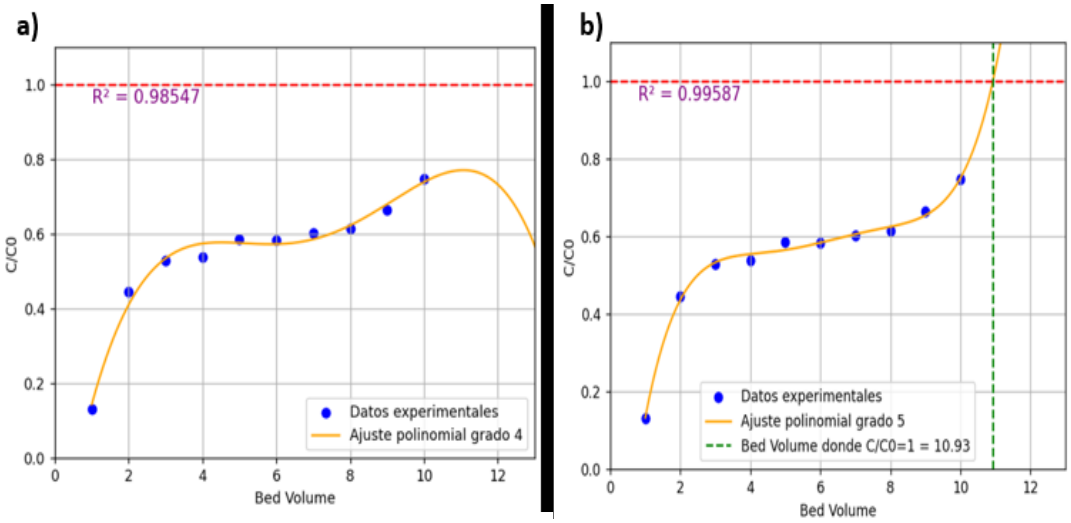


Figura 37. Demostración de criterios de extrapolación. a) buen R^2, pero resultado incoherente; b) buen R^2 y resultado coherente.

4.9 Análisis de datos con RStudio

Los resultados obtenidos en la determinación de la solución de desorción, fueron analizados y comparados mediante el análisis estadístico de varianza (ANOVA) y representados mediante el test de Tukey, para así poder diferenciar la concentración de etanol que presentó mejores resultados.

Los pasos que se realizaron para la creación del script y por ende la realización del ANOVA y test de Tukey, se aprecian en la Fig.38.

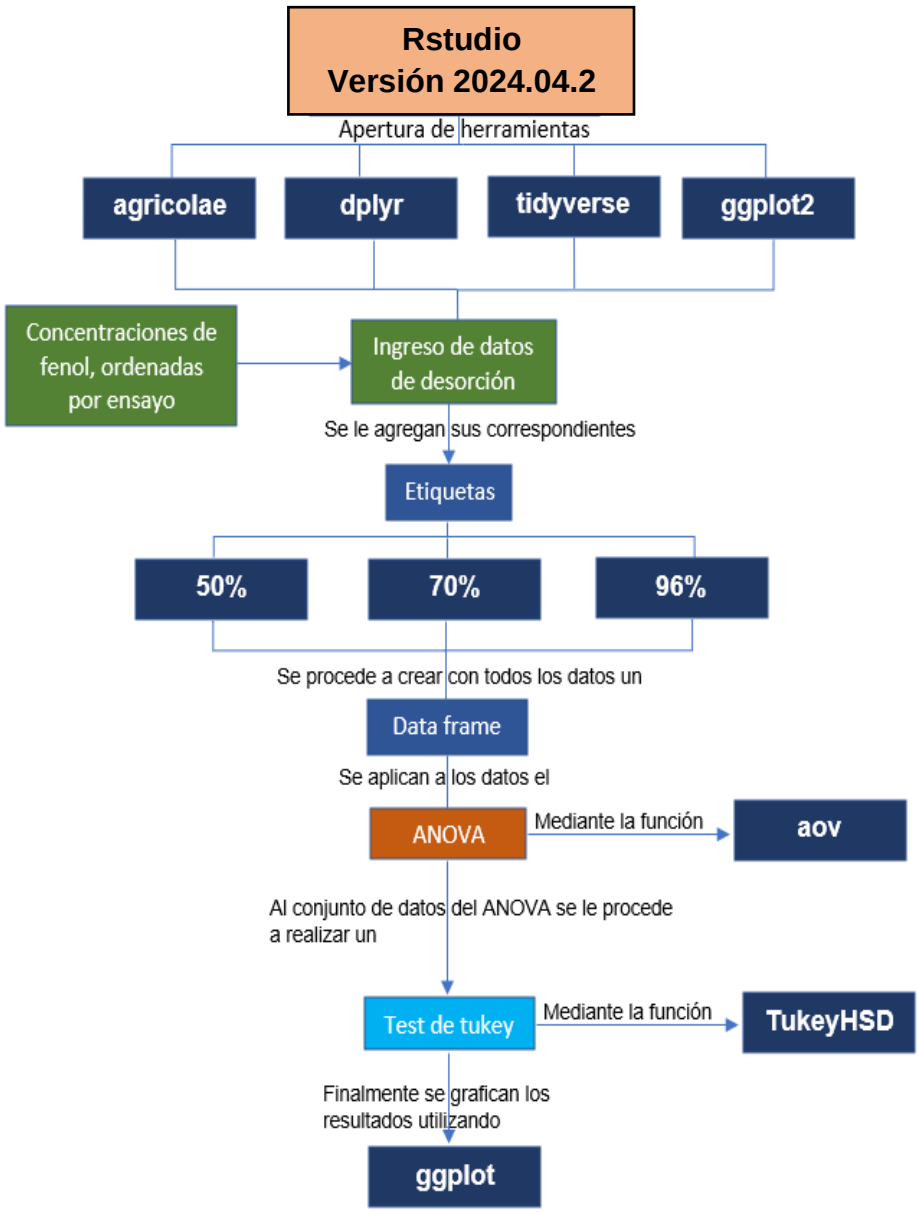


Figura 38. Mapa conceptual de pasos realizados en el desarrollo del ANOVA y test de Tukey.

5. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

5.1 Resultados

5.1.1. Adsorción batch

Los ensayos experimentales realizados mediante el sistema batch resultaron favorables, presentando una clara disminución en la concentración del fenol de 500 mL de RIL, tratados mediante adsorción, utilizando 5 g de Amberlite XAD16 (Tabla 9).

Tabla 9. Concentración de fenol antes y después de la adsorción.

RIL Artificial sintético (04/10/2024)				**RIL Tratado con adsorción (11/10/2024)**			
Muestra	**Muestra diluida 10 veces**		**Muestra**	**Muestra**	**Muestra diluida 10 veces**		**Muestra**
	A_{495}	*[Fenol] (mg/L)*	*[Fenol] (mg/L)*		*A_{495}*	*[Fenol] (mg/L)*	*[Fenol] (mg/L)*
MP1	0,516	4,48	**44,8**	**MP1**	0,223	1,92	**19,2**
MP2	0,430	3,72	**37,2**	**MP2**	0,213	1,83	**18,3**
MP3	0,424	3,67	**36,7**	**MP3**	0,218	1,88	**18,8**
Promedio			**39,6**	**Promedio**			**18,8**
D.S.			**3,9**	**D.S.**			**0,4**

En base a los resultados obtenidos de los ensayos de adsorción utilizando 5 g de Amberlite XAD16, se determinó la capacidad de adsorción de fenoles por gramo de adsorbente, en el que se obtuvo que por kg de Amberlite XAD16 se remueven 2083 mg de fenol, y mediante el uso de conversiones, se puede determinar, por ende, que utilizando 5 g de Amberlite XAD16 se pudieron adsorber 0,0104 g de fenol (Tabla 10), demostrando un 52,62% de adsorción de la masa total de fenoles que había en los 500 mL de RIL.

Tabla 10. Capacidad y porcentaje de adsorción de fenoles, obtenido en ensayo batch utilizando 5 g de Amberlite XAD16.

Capacidad de adsorción del Amberlite XAD16			
qe	=	2083	***mg fenol / kg adsorbente***
		0,0104	***g de fenol / 5g de adsorbente***
		0,00208	***g de fenol / g de adsorbente***
Porcentaje de adsorción			
% Adsorción			52,62%

5.1.2 Desorción batch

Por otro lado, en los ensayos de desorción batch los resultados obtenidos fueron positivos también, denotando una clara tasa de desorción cercana al 70%, para las soluciones de desorción del 50 y 70% etanol-agua.

Tabla 11. Desorción batch de fenol utilizando 50 mL de solución etanol-agua a distintas concentraciones.

Muestra	Concentración de fenol promedio obtenido en la solución [mg/L]	Porcentaje de desorción [%]
50%	143,7	69%
70%	143,7	69%
96%	114,1	54,8%

5.1.3 Ensayos de adsorción continua

Las propiedades del RIL que se utilizó en los distintos ensayos, son descritas en la Tabla 12.

Tabla 12. Condiciones del RIL en los distintos experimentos en continuo.

Parámetro		Ensayos experimentales		
		2 BV/H	4 BV/h	6 BV/h
Concentración de fenol	**[mg/L]**	*33,5*	*32*	*39,5*
Volumen de RIL tratado	**[L]**	*1,85*	*1,73*	*1,85*
Masa de fenoles total	**[mg]**	*62,0*	*55,4*	*73,1*
Volumen de 1BV	**[L]**	*0,185*	*0,173*	*0,185*
Masa de fenoles en 1BV	**[mg]**	*6,2*	*5,54*	*7,31*

Los resultados para la adsorción fueron positivos, sin embargo, de manera contra-intuitiva, el experimento con caudal de 6 BV/h fue el que presentó una mayor tasa de adsorción, a comparación del 2 BV/h y 4 BV/h (Tabla 13).

Tabla 13. Proceso de adsorción continua de fenoles, en los distintos ensayos experimentales.

Parámetro	Resultados adsorción continua		
	2 BV/H	4 BV/h	6 BV/h
Masa de fenoles en los 10BV de RIL (mg)	*62*	*55,4*	*73,1*
Masa de fenol adsorbida en el lecho (mg)	*33,75*	*25,3*	*45,99*
Porcentaje de adsorción de los 10BV (%)	*54,4%*	*45,7%*	*63%*

Los datos experimentales obtenidos en los distintos ensayos, se muestran de manera gráfica mediante las curvas de ruptura en la Fig.39.

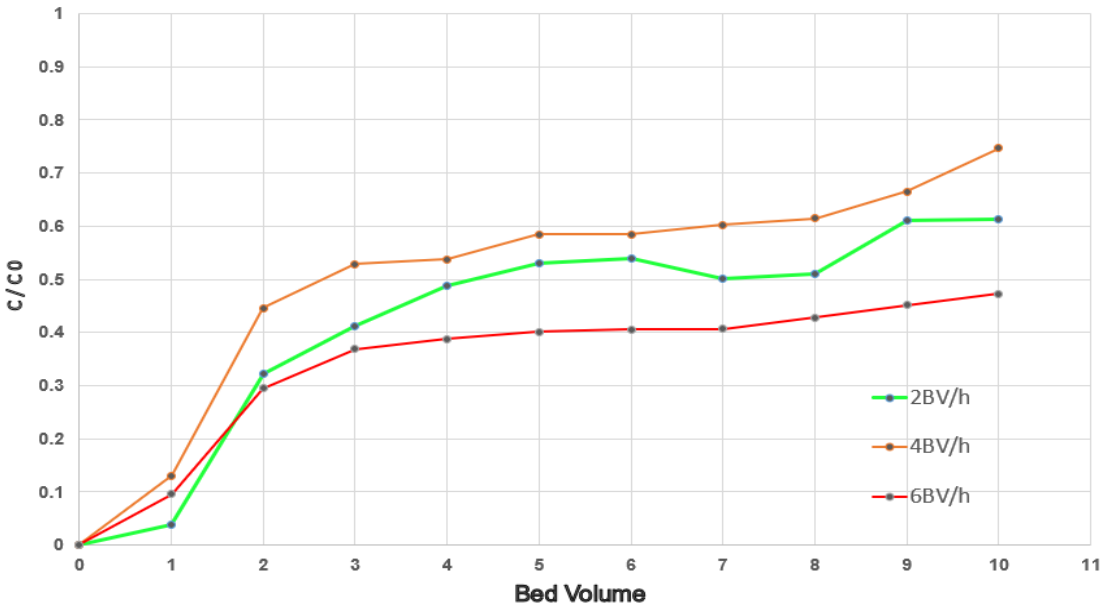


Figura 39. Curvas de ruptura de los ensayos experimentales a distintos caudales.

A simple vista se puede denotar que los caudales que representan un mejor comportamiento son el 2 BV/h y el 6 BV/h, pues denotan una menor concentración de salida a lo largo de los 10 BV, pero sorprendentemente el 6 BV/h demuestra una curva de ruptura mucho más estacionaria, a diferencia del 2 BV/h, lo cual resulta contra-intuitivo, pues se esperaba que el ensayo de 2 BV/h representara una mejor curva de ruptura.

5.1.4 Resultados del LUB para $C/C_0 = 0,3$

Por otra parte, los resultados del LUB demostraron que, a medida que se aumentaba el caudal del proceso de adsorción, el porcentaje de lecho utilizado hasta el punto de ruptura definido decrecía. Sin embargo, el decrecimiento no es notable a diferencia de otros resultados (Tabla 14).

Tabla 14. Resultados de LUB para los distintos ensayos experimentales.

Parámetro	Resultados LUB		
	2 BV/H	4 BV/h	6 BV/h
Altura del lecho (cm)	*9,4*	*8,8*	*9,4*
Tiempo estequiométrico (min)	*183,66*	*75,77*	*67,89*
Tiempo de ruptura hasta el 30% de la concentración inicial (min)	*52,39*	*20,38*	*18,1*
LUB (cm)	6,72	6,43	6,89
Longitud de lecho utilizado (cm)	2,68	2,37	2,51
Porcentaje de lecho utilizado (%)	28,5%	26,9%	26,7%

En consideración de que ninguno de los ensayos pudo mostrar la saturación del lecho en base a sus resultados tratando 10 BV de RIL artificial, se procedió realizar la extrapolación numérica de los datos experimentales de los tres ensayos, para determinar en qué bed volume C/C0 es igual a 1. De esta manera se pudieron realizar los cálculos del LUB (Fig.40), ya que, de lo contrario, no se podrían haber calculado los tiempos estequiométricos para cada ensayo.

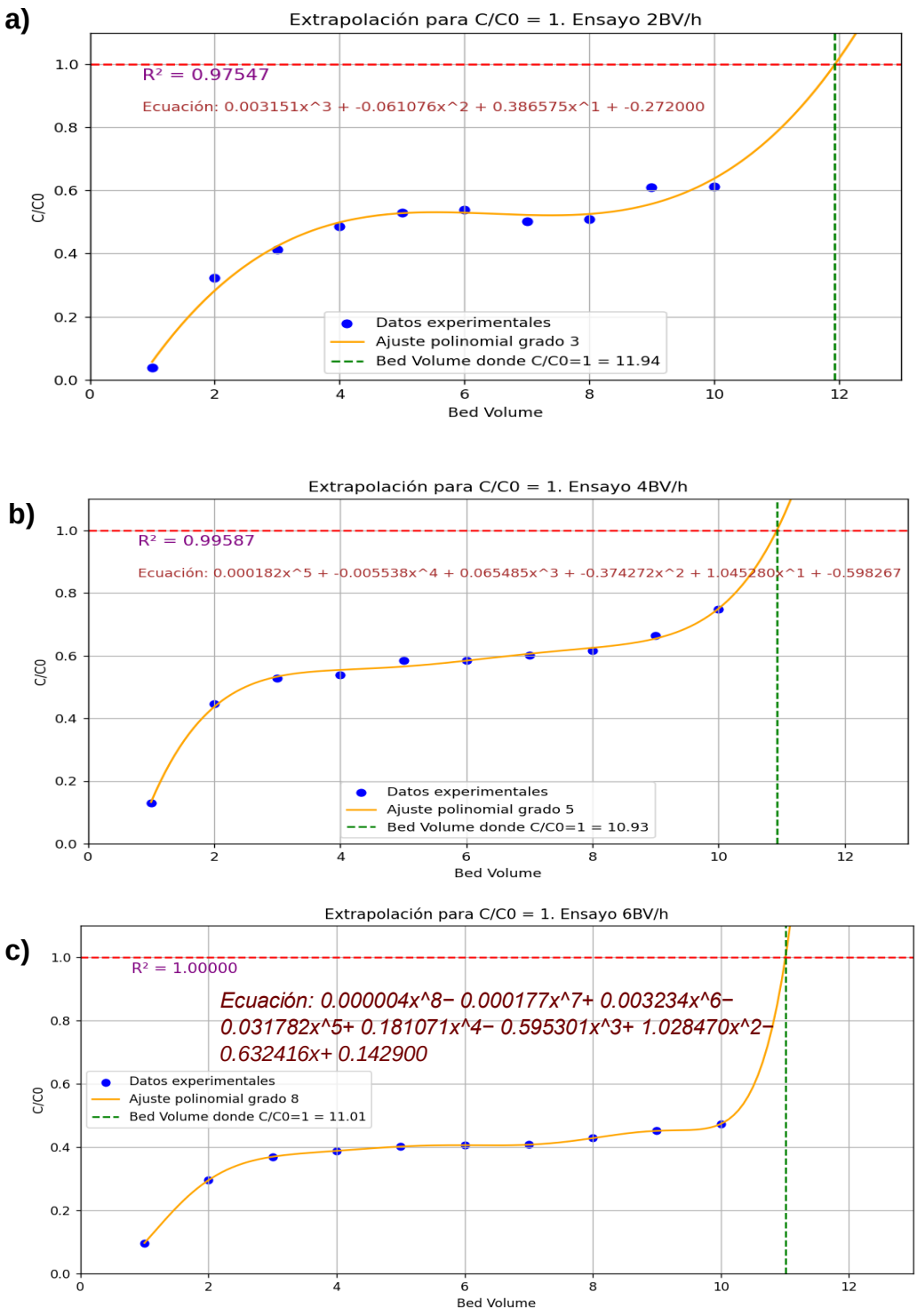


Figura 40. Extrapolación polinómica para los distintos ensayos experimentales. a) Ensayo 2BV/h; b) Ensayo 4BV/h; c) Ensayo 6BV/h.

5.1.5 Resultados de desorción continua

Los resultados de desorción en general han sido los más positivos, pues tanto para el ensayo de 2 BV/h como para el de 4 BV/h se obtuvo una desorción completa de fenol, a diferencia del ensayo con 6 BV/h, el cual solo obtuvo un 76% de la desorción de la masa de fenoles retenidas en el lecho (Tabla 15).

Tabla 15. Resultados del proceso de desorción continua para los distintos ensayos.

Parámetro	Resultados desorción continua		
	2 BV/H	4 BV/h	6 BV/h
Masa de fenol retenida en el lecho [mg]	*33,75*	*25,3*	*45,99*
Masa de fenol desorbida del lecho [mg]	*34,42*	*28,25*	*35,03*
Porcentaje de desorción [%]	*100%*	*100%*	*76%*

Tanto para el ensayo de 2 BV/h como el de 4 BV/h, la masa desorbida es mayor a la masa calculada que estaba retenida (adsorbida) en el lecho. Se infiere que esto ocurre debido a que cuando se terminó el proceso de adsorción, el lecho quedó con una cantidad de RIL que lo mantenía sumergido. Por eso, probablemente esa diferencia de masa de fenoles se adsorbió durante la noche, con el transcurso de las horas, previo al proceso de desorción.

De igual manera, el ensayo del 2 BV/h fue el que la mejor desorción presentó en el desarrollo de los experimentos, pues denotaba a simple vista, una desorción totalmente uniforme a lo largo del lecho (Fig.41).

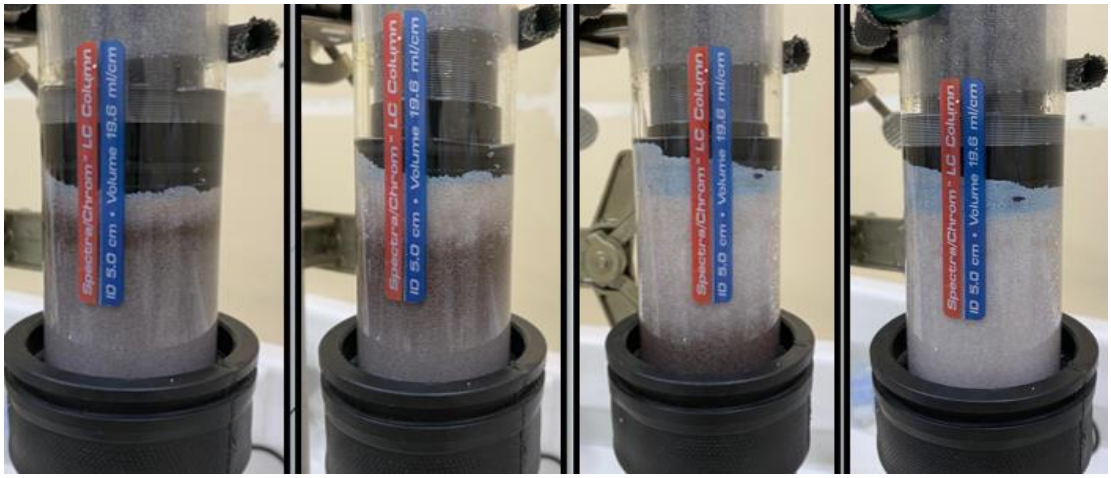


Figura 41. Desorción continua a 2BV/h.

Mientras que el ensayo de desorción continua a 6 BV/h fue la que denotó la peor eficiencia en el proceso de desorción, pues no presentaba un proceso uniforme a lo largo de la columna (Fig.42).

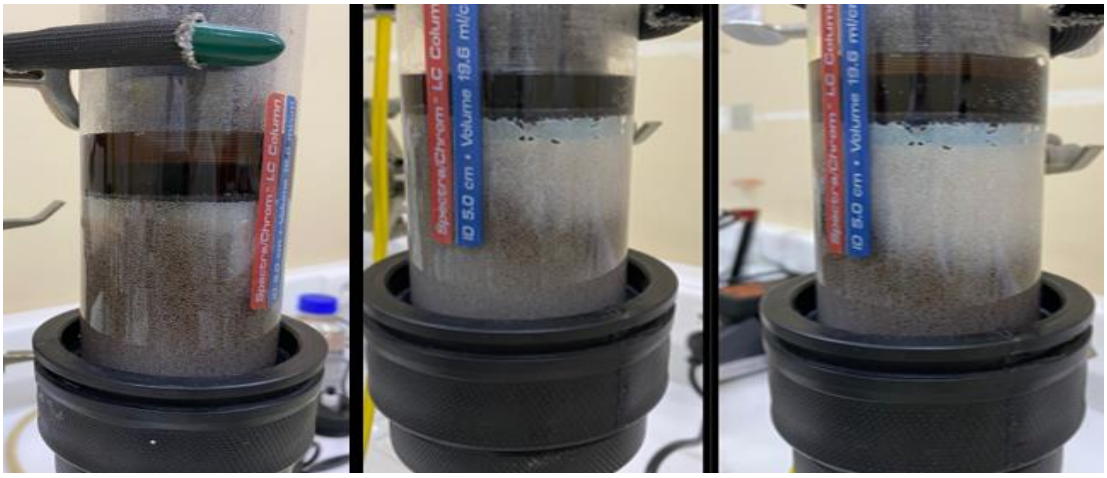


Figura 42. Proceso de desorción continua a 6BV/h, desde diferentes ángulos.

Por último, se elaboró un gráfico que demuestra la cantidad de fenoles desorbidos por cada bed volume de solución de desorción, para los tres ensayos experimentales (Fig.43).

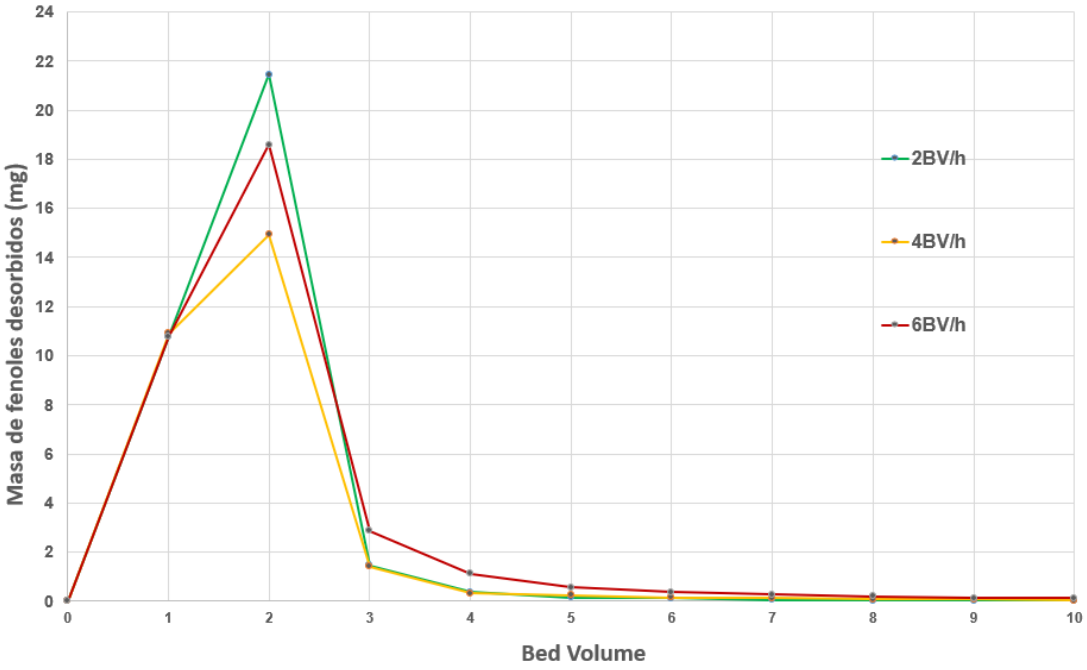


Figura 43. Gráfico de desorción, masa de fenoles desorbidos versus bed volume.

5.2 Discusión de resultados

5.2.1 Adsorción y desorción batch

Los resultados obtenidos en la adsorción batch denotan una significativa capacidad del Amberlite XAD16 para la remoción de los fenoles, pues esta supera el 50% en los tratamientos por lote, lo que ya da pie a la posibilidad de utilizar la resina adsorbente en un sistema continuo.

Por otro lado, en los ensayos de desorción, tanto las soluciones del 50% y del 70% de etanol-agua demostraron la misma capacidad de desorción, la cual fue del 69%, mientras que la prueba de desorción con etanol al 96% fue la que la peor desorción demostró. Estos resultados se respaldan mediante la realización de un ANOVA y test de Tukey para los nueve ensayos realizados (Fig.44).

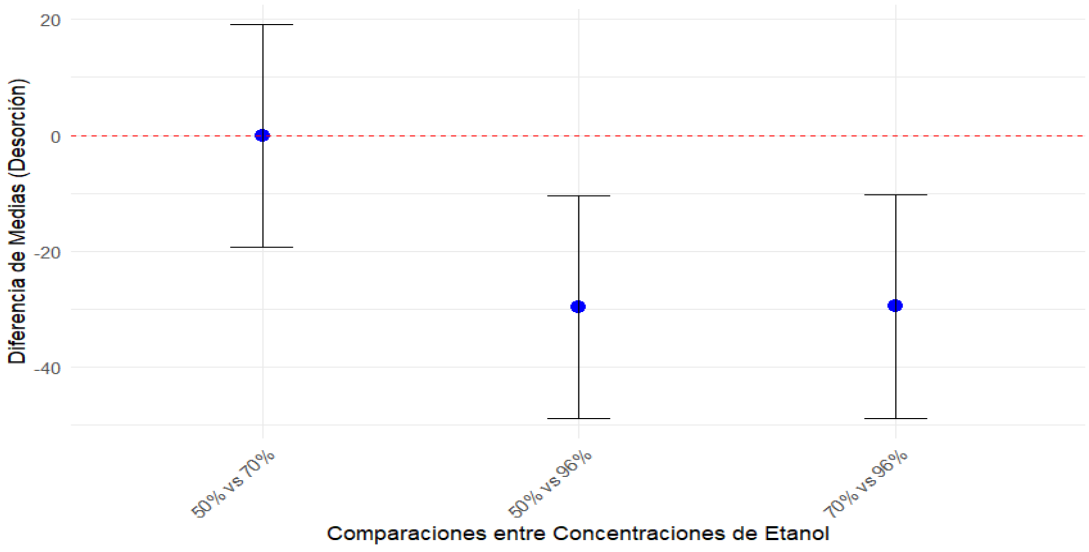


Figura 44. Test de Tukey realizado al ANOVA para los resultados de desorción, a distintas concentraciones de etanol.

Luego, se procedió a inclinarse por la solución de 50% etanol como el mejor candidato para utilizar como solución de desorción en un sistema continuo. Esto se debe a que, si bien las concentraciones del 50 y 70% etanol obtienen resultados favorables e iguales en la desorción; por un tema de índole ambiental y una mayor eficiencia económica por el uso de disolvente, se prefiere la solución al 50% de etanol.

5.2.2 Adsorción continua

Los resultados de adsorción continua en general son positivos y demuestran la capacidad del Amberlite XAD16 en la remoción de los fenoles mediante adsorción. Sin embargo, a pesar de esperar que la capacidad de adsorción disminuyera en función del aumento del caudal, el experimento de 6 BV/h fue el que presentó la mayor tasa de adsorción, la cual fue de 63%, superando inclusive al ensayo con 2 BV/h, que obtuvo un 54,4% de adsorción. La razón por la que el ensayo de 6 BV/h presentó una mayor tasa de adsorción se puede interpretar en base a la isoterma del Amberlite XAD6, que fue elaborada para la adsorción de fenoles en un estudio previo.

De entre todos las isotermas y ajustes que se probaron, la isoterma de Langmuir fue la que entregó el mayor R^2 lo cual se traduce en una mayor fiabilidad del modelo (Fig.45-46).

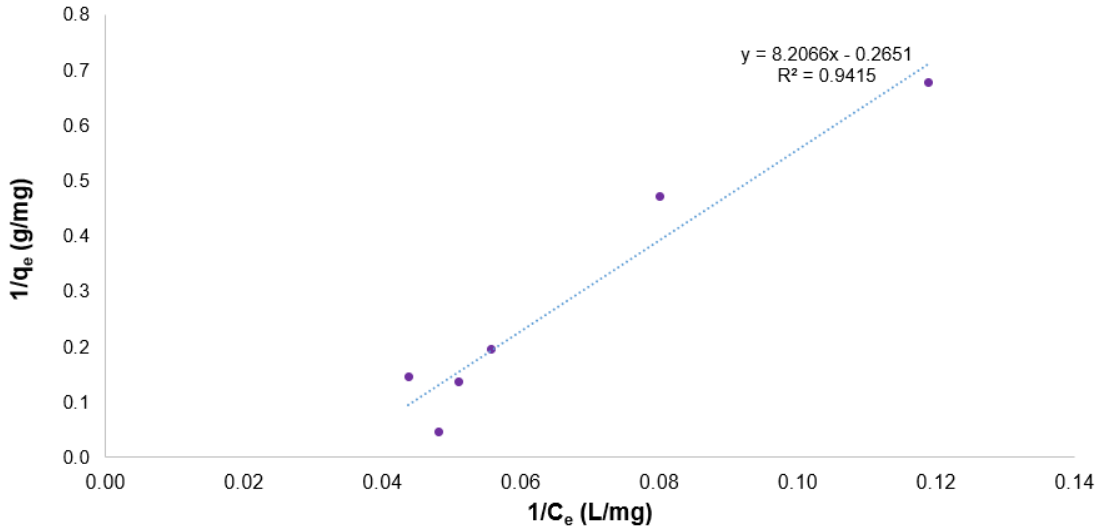


Figura 45. Modelo de Langmuir, para la adsorción de fenoles por el adsorbente Amberlite XAD16.

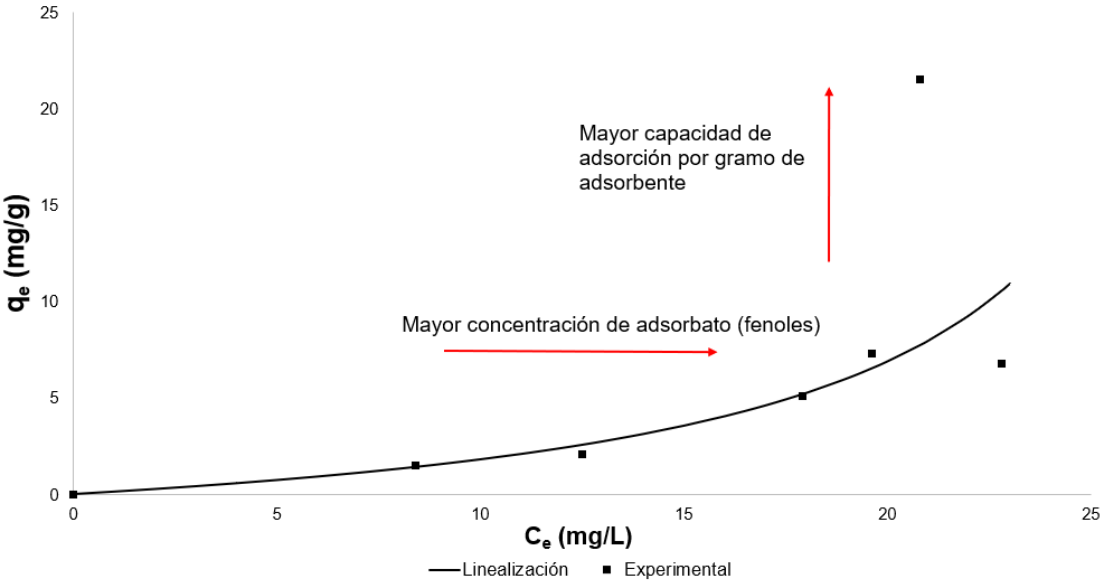


Figura 46. Isoterma de adsorción (modelo de Langmuir) para el adsorbente Amberlite XAD16.

Una isoterma de adsorción, es una curva que describe cómo la capacidad del adsorbente varía en función de la concentración del adsorbato en el medio. En el contexto de la adsorción, en base a la forma de la isoterma se puede especular si un proceso de adsorción es favorable o desfavorable (Fig.47), pues el adsorbente ideal tendría una alta captación de adsorbato, aun cuando este se encuentre en baja concentraciones. Por otro lado, un proceso de adsorción desfavorable, demostraría que se requieren altas concentraciones de adsorbato para que se realice el proceso de adsorción a su máxima capacidad (Gabelman et al., 2017).

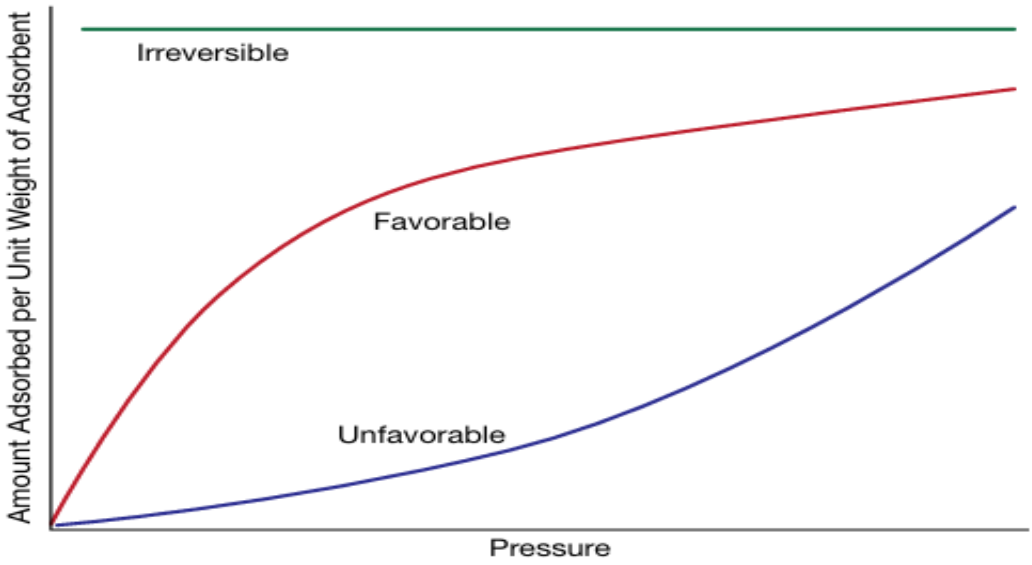


Figura 47. Clasificación de las isoterma, según su capacidad de adsorción en función de la concentración (presión para la adsorción gas-sólido) de adsorbato (Gabelman et al., 2017).

Existen dos maneras de interpretar este gráfico. En la minería como tal, se utiliza la adsorción para captar metales tales como el oro o la plata, que se encuentran disueltos en cianuro, en los procesos de lixiviación. Por lo que, en

ese tipo de contexto e industria, se requiere un adsorbente con una isoterma favorable, pues el oro y la plata no se encuentran en altas concentraciones. Sin embargo, en un contexto de tratamiento de aguas residuales, el comportamiento de una isoterma en la que a una mayor carga de contaminante exista una mayor adsorción, se puede interpretar como un comportamiento positivo, pues demostraría una viabilidad para la captación en elevadas cargas de fenoles como lo es en nuestro caso, al no verse comprometida la eficiencia del proceso a una mayor concentración de contaminante, y no demostrar una necesidad de tener que aumentar el volumen del adsorbente utilizado, para el tratamiento del agua residual a tratar.

Por lo que, basándonos en esto, se puede interpretar en base a la isoterma de Langmuir (Fig.46), que a una mayor carga de contaminante (concentración de fenol en el medio), el Amberlite XAD16 presenta una mayor capacidad de adsorción de fenoles por gramo de adsorbente (mg/g).

Considerando lo anterior, se puede explicar que el ensayo de 6 BV/h presentó una mayor tasa de adsorción, debido a que el RIL que se utilizó para ese ensayo en particular, poseía una mayor concentración de fenoles, a diferencia de los otros dos ensayos con 2 y 4 BV/h.

5.2.3 Desorción continua

Los resultados de desorción continua a comparación de los del batch, son bastante positivos, pues demuestran y dan pie al reúso del lecho del Amberlite XAD16, dado que dos de los tres ensayos realizados para la desorción continua, demostraron el 100% de la desorción de los fenoles adsorbidos en el lecho. Sin embargo, se inclina por el ensayo de desorción a 2BV/h como el mejor de todos, dado que, en el experimento, el caudal más bajo demostró una desorción bastante uniforme a lo largo del lecho.

5.2.4 Ensayo con mejor eficiencia del lecho

Los resultados obtenidos en el cálculo del LUB (longitud de lecho no utilizado) considerando el punto de ruptura como C/C_0 = 0,3 para todos los ensayos realizados, demuestran que el ensayo con el caudal más bajo (2 BV/h) demostró una mayor utilización del lecho hasta el punto de ruptura, y a medida que se iba aumentando el caudal, para los ensayos de 4 BV/h y 6 BV/h, el porcentaje de lecho utilizado decrecía.

A pesar de todo, la diferencia entre los resultados en función del caudal, no eran muy notables, pues variaba muy poco. Esto se debe en particular a que la longitud de la zona de transferencia de masa (ZTM) del proceso de adsorción de fenoles utilizando Amberlite XAD16, era demasiado extensa, por lo que alcanzaba el final del lecho en relativamente corto tiempo, pues aproximadamente al segundo bed volume de los ensayos de adsorción

continua, ya se alcanzaba el punto de ruptura. La razón de esto es que los ensayos realizados no superan los 10 cm de longitud de lecho, y eso se habría traducido en que la relación entre la longitud total del lecho y la longitud de la zona de transferencia de masa (la cual no varía en función de la longitud, sino que depende de la cinética del proceso) fuera demasiado alta. Una solución a esta problemática es el aumento de la longitud del lecho, considerando las especificaciones del fabricante, el cual sugiere una profundidad mínima del lecho de 70 cm (Tabla 16).

Tabla 16. Condiciones de operación sugeridas por el fabricante del Amberlite XAD16 (Rohm and Haas Company, 2003).

SUGGESTED OPERATING CONDITIONS	
pH range	0 - 14
Maximum temperature limit	150°C
Minimum bed depth	75 cm (Capture)
Flow rate	
Loading	2 to 16 BV*/h
Displacement	1 to 4 BV/h
Regeneration	1to 4 BV/h
Rinse	2 to 16 BV/h

** BV (Bed Volume) = 1 m^3 solution per m^3 resin*

En base a esta medida, la proporción del lecho que utilizaría la longitud de la ZTM sería menor, y se vería demostrado en un punto de ruptura mucho más tardío, y por ende una mayor utilización del lecho como tal.

Esta teoría se ve reforzada por la investigación realizada por Frascari et al. (2016), el que utilizó la resina adsorbente Amberlite XAD16 para la captación de fenoles, y es en base a sus resultados que demostró de manera gráfica que

a medida que se aumentaba la longitud de lecho (en metros), la eficiencia de la resina adsorbente aumentaba considerablemente (Fig.48).

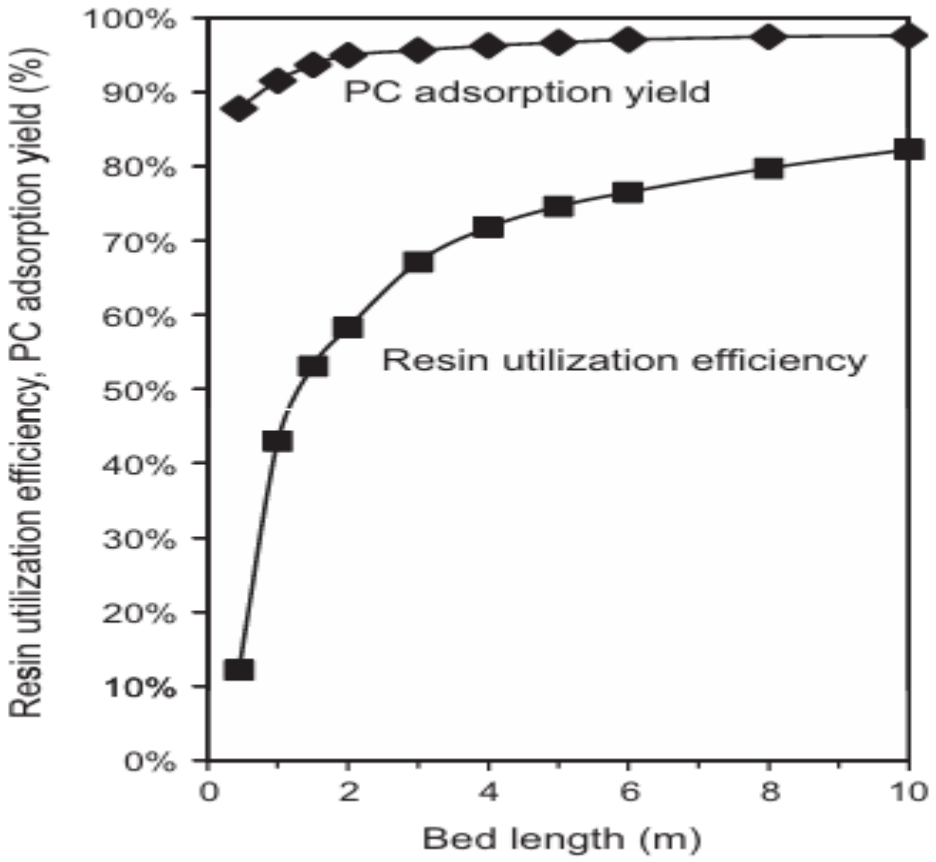


Figura 48. Tasa de adsorción de fenoles y eficiencia en la utilización de la resina, en función de la longitud de la columna de adsorción.

En consideración de que nuestro experimento fue desarrollado con altura máxima de 9,4 cm, se ubicaría en la gráfica en aproximadamente el 10% de la eficiencia en la utilización de la resina adsorbente, lo cual es coherente tomando en cuenta el contexto de nuestros resultados.

6. CONCLUSIÓN

La captación de fenoles mediante adsorción batch y continua, utilizando como adsorbente al Amberlite XAD16 ha dado resultados favorables, sobretodo en el proceso continuo, dado que en dos de los tres ensayos realizados se consiguió más del 54% de remoción de la masa de fenoles que había en 10 BV de RIL artificial que simula al RIL generado por la industria de celulosa. Además, en dos de los tres ensayos realizados para la desorción en continuo de la masa de fenoles retenida en el lecho, se logró el 100% de la desorción de la masa de fenoles, dando pie al reúso del lecho de adsorbente para un nuevo ciclo de adsorción.

Dado lo anterior, es posible considerar a Amberlite XAD16 como una resina adsorbente factible para la remoción de fenoles, y teóricamente también de clorofenoles, pues su composición química y sus propiedades hidrofóbicas, dan a entender que existiría una afinidad entre el pentaclorofenol, el cual es el clorofenol más tóxico de todos, y la resina adsorbente Amberlite XAD16. Cabe recalcar, que, si bien el proceso de adsorción puede captar y aislar este tipo de contaminantes, no los elimina, por lo que se puede proponer la adsorción como un proceso para la obtención de un concentrado de esta clase de contaminantes recalcitrantes, y tratarlos mediante procesos de oxidación avanzada (POA's), como lo es la combinación UV / H_2O_2.

En base a los resultados obtenidos, se propone al Amberlite XAD16 como un tratamiento terciario, en el aislamiento de compuestos recalcitrantes como lo

son los fenoles y clorofenoles. Una posible configuración de un sistema de adsorción continúa utilizando como adsorbente al Amberlite XAD16, es una serie de tres columnas de adsorción, las cuales se pueden ir turnando para los procesos de adsorción, de manera que se pueda remover toda la masa del contaminante, realizando ciclos de adsorción y regeneración del lecho, en función de la saturación del lecho de cada columna, respectivamente.

Por último, y en base a los resultados de desorción continua que se obtuvieron, se recomienda evaluar la posibilidad de realizar ciclos de regeneración y adsorción consecutivos con el Amberlite XAD16, para interpretar la evolución del lecho, según los ciclos de vida que se le dan, de manera que se pueda obtener una aproximación de la vida útil del lecho.

7. BIBLIOGRAFÍA

Akhtar, M., Blanchette, R. A., & Kirk, T. K. (1997). Fungal delignification and biomechanical pulping of wood. Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology. 57: 159-195. https://doi.org/10.1007/bfb0102074

Alfonso-Martínez, F. E., Ortega-Viera, L., Fernández-Santana, E., Rúa-Rodríguez, I., (2020). Principales modelos empíricos para describir las curvas de ruptura en la operación de adsorción. Caso de estudio para la purificación de biogás con empleo de membranas. Icidca sobre los derivados de la caña de azúcar. 54(2): 59-61. https://www.revista.icidca.azcuba.cu/wp-content/uploads/2020/11/articulo-9-1.pdf

Altesor, A., Eguren, G., Mazzeo, N., Panario, D., Rodríguez, C., (2008). La industria de la celulosa y sus efectos: certezas e incertidumbres. Ecología Austral. 18: 291-303. https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/ecologiaaustral/ecologiaaustral_v018_n03_p291.pdf

ATCP (2011). Industria de la celulosa en Chile. 5th ICEP International Colloquium on Eucalyptus Pulp, Porto Seguro, Brazil. https://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/5th_ICEP_About+Chile.pdf

Badanthadka, M., & Mehendale, H.M. (2014). Chlorophenols. In: Wexlam, P. (Ed.) Encyplopedia of Toxicology (Third Edition) (pp. 896-899). https://doi.org/10.1016/b978-0-12-386454-3.00281-5

Barboza, O. M., Bengoechea, D. I., & Area, M. C. (2004). Review: DQO en efluentes de blanqueo ECF y TCF de pulpas Kraft. Revista de Ciencia y Tecnología. 6(1): 61–69. https://www.fceqyn.unam.edu.ar/recyt/index.php/recyt/article/view/417

Barron, M.A., Haber, L., Maier, A., Zhao, J., Dourson, M. (2002). Toxicological Review of Phenol (CAS No. 108-95-2) In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). U.S. Environmental Protection Agency. https://iris.epa.gov/static/pdfs/0088tr.pdf

Bowsher, C., Steer, M., & Tobin, A. (2008). Plant Biochemistry. Garland Science eBooks. https://doi.org/10.4324/9780203833483

Brunaud, B. (2008). Desarrollo de un modelo predictivo para el tratamiento biológico de RILES en una planta de celulosa con blanqueo ECF. Memoria de Título. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. Santiago de Chile.

Chamorro, S., Hernández, V., Matamoros, V., Domínguez, C., Becerra, J., Vidal, G., Piña, B., & Bayona, J. (2012). Chemical characterization of organic microcontaminant sources and biological effects in riverine sediments impacted by urban sewage and pulp mill discharges. Chemosphere. 90(2): 611-619. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.08.053

Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. Avances en Ciencias e Ingeniería. 4(4): 15-46.

CMPC Celulosa S.A. (2004). Modernización de Planta Laja. In estudio de impacto ambiental [Report]. Jaime Illanes y Asociados Consultores S.A. https://seia.sea.gob.cl/archivos/20081111.165513.pdf

da Silva Júnior, Francides & Brito, Jose. (2008). Panorama de la industria de celulosa y papel en la Iberoamérica 2008. In: Area, M.C. (Ed.) Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulose y Papel.

Data Bridge Market Research (2024). Tamaño, valor, estadísticas y perspectivas de demanda del mercado de celulosa para 2031. (2023, July 1). Data Bridge Market Research, https://www.databridgemarketresearch.com, All Right Reserved 2024. https://www.databridgemarketresearch.com/es/reports/global-cellulose-market#:~:text=An%C3%A1lisis%20y%20tama%C3%B1o%20del%20mercado,previsto%20de%202023%20a%202030.

Del Real-Olvera, J., Cortés-García, R., Bravo-Garzón, R., Viveros-Ferrando, L. (2008). Tratamiento de aguas residuales contaminadas con 2-clorofenol mediante oxidación catalítica por vía húmeda. Tecnología, Ciencia, Educación. 23(2): 62-68. https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48223204

Fernanda, G. H. L. (2008). Exploración de la degradación de clorofenoles en el agua mediante un proceso biológico con Trametes Pubescens acoplado a un proceso de oxidación avanzada con TiO2/UV.

Memoria de Título. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Bogotá, Colombia. http://hdl.handle.net/1992/20651

Fernández-Andrade, K. J., González-Vargas, M. C., Rodríguez-Rico, I. L., Ruiz-Reyes, E., Quiroz-Fernández, L. S., Baquerizo-Crespo, R. J., Rodríguez-Díaz, J. M. (2022). Evaluation of mass transfer in packed column for competitive adsorption of Tartrazine and brilliant blue FCF: A statistical analysis. Results In Engineering. 14: 100449. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100449

Frascari, D., Bacca, A. E. M., Zama, F., Bertin, L., Fava, F., Pinelli, D. (2016). Olive mill wastewater valorisation through phenolic compounds adsorption in a continuous flow column. Chemical Engineering Journal. 283: 293-303. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.048

Gabelman, A., Gabelman Process Solutions, LLC, & American Institute of Chemical Engineers (AIChE). (2017). Adsorption Basics: Part 1. CEP, 49. https://www.aiche.org/sites/default/files/docs/pages/adsorption_basics_part_1.pdf

Garba, Z. N., Zhou, W., Lawan, I., Xiao, W., Zhang, M., Wang, L., Chen, L., Yuan, Z. (2019). An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review. Journal of Environmental Management. 241: 59-75. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.004

García Hortal, J. A., Roncero, B., Vidal, T. (2008). Blanqueo de pastas. In Panorama de la industria de celulosa y papel en Iberoamérica 2008, pp. 103–150). https://www.eucalyptus.com.br/artigos/2008_RIADICYP_III_Blanqueo+Pulpa.pdf

González, M., Morin, V., Labra, N., Castro, A. (2021). The cellulose industry and its impact on the population: From the social to the biochemical. Revista Interamericana de Ambiente y Turismo. 17(2): 179-188. https://doi.org/10.4067/s0718-235x2021000200179

Instituto Forestal (2024). De información y economía forestal, I.-. I. F. . Á. (2024, November 1). Infor :: Estadisticas Forestales. https://wef.infor.cl/

Instituto Nacional de Estadísticas (2023). Exportaciones Forestales. In Boletín de Exportaciones Forestales (No 1). https://regiones.ine.cl/documentos/default-source/region-viii/estadisticas/exportaciones/boletines/exportaciones-forestales/2023/exportaciones-forestales-biobio-trimestre-abril-junio-2023.pdf?sfvrsn=cfbabd3d_4

Kopsidas, Odysseas. (2016). SCALE UP OF ADSORPTION IN FIXED-BED COLUMN SYSTEMS. https://www.researchgate.net/publication/322223640

Mansilla, H., Lizama, C., Gutarra, A., Rodríguez, J. (2001). Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/20cap13.pdf

Memoria Instituto Forestal 2022. (2023). https://doi.org/10.52904/20.500.12220/32682

Naguib, D.M., Badawy, N.M. (2019). Phenol removal from wastewater using waste products. Journal of Environmental Chemical Engineering. 8(1): 103592. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103592

Qian, W., Song, Q., Ding, H., Xie, W. (2018). Computational simulations of the mass transfer zone in GS adsorption column packed with Fe3+ type ion exchanger. Chemosphere. 215: 507–514. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.054

Registration Dossier – ECHA European Chemical Agency. https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/11376/4/10#:~:text=whereas%20the%20solubility%20range%20of,found%20to%20be%20very%20soluble.

Rohm and Haas Company. (2003). AMBERLITE XAD16 Industrial Grade Polymeric Adsorbent PRODUCT DATA SHEET.

Romero Hermida, M.I. (2012). Análisis de la captura de CO2 en gases de combustión mediante nanotubos de carbono de capa simple. Universidad de Sevilla, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Cap. 2. https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/70358/fichero/CAPITULO2.pdf

Singh, A. K., Chandra, R. (2019). Pollutants released from the pulp paper industry: Aquatic toxicity and their health hazards. Aquatic

Toxicology. 211: 202-216. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.04.007

Suhr, M., Klein, G., Kourti, I., Gonzalo, M.R., Santonja, G.G., Roudier, S., Sancho, L.D. (2015). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of pulp, paper and board. En JRC Science and Policy Reports (N.o JRC95678). https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/PP_revised_BREF_2015.pdf

Vashi, H., Iorhemen, O., & Tay, J. (2018). Extensive studies on the treatment of pulp mill wastewater using aerobic granular sludge (AGS) technology. Chemical Engineering Journal. 359: 1175-1194. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.060

Xu, Z., Cai, J., & Pan, B. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. Journal of Zhejiang University. Science A. 14(3): 155-176. https://doi.org/10.1631/jzus.a1300029

Yáñez Salazar, R. A. (2017). Análisis del proceso de producción de celulosa para el ensuciamiento prematuro de concentradores [Tesis, Universidad Técnica Federico Santa María]. En Repositorio USM. https://repositorio.usm.cl/entities/tesis/6c3bb7d8-a2d1-4b88-9e06-ed654348cd6c

Zadeh, N. S., & Zeppa, G. (2022d). Recovery and concentration of polyphenols from roasted hazelnut skin extract using macroporous resins. Foods. 11(13): 1969. https://doi.org/10.3390/foods11131969

8. ANEXO Y APÉNDICES

SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES

Magnitud física básica **[**Símbolo de la magnitud] (Símbolo para valores)	Unidad básica (símbolo)
longitud [**L**] (l, h)	centímetro (cm)
masa [**M**]	kilógramo (kg)
tiempo [**T**] (t)	segundo (s)
volumen [**V**] (v)	mililitro (mL)

1.- Memoria de cálculo de LUB

Memoria de cálculo realizada para las integraciones mediante la regla del trapecio (ecuación 13).

Para el cálculo del tiempo estequiométrico y tiempo de ruptura, para utilizarlos en la fórmula del LUB, fue necesario, primeramente, calcular el área bajo la curva entre los diez bed volumes que se trataron, utilizando la ecuación 13.

$$Área = \frac{(y_0 + y_1)}{2} * (t_1 - t_0) \qquad (13)$$

Dónde:

y_0 = (1-C/C_0) del primer punto

y_1 = (1-C/C_0) del segundo punto

t_1 = Tiempo del primer punto (min)

t_0 = Tiempo del segundo punto (min)

Para la primera área, que se encuentra entre el origen y el bed volume 1, para el ensayo de 2 BV/h sería tal que así:

$$Área = \frac{(1 + 0{,}963)}{2} * (30 - 0)$$

$$Área_1 = 29{,}45\,\text{min}$$

$Área_1$ sería el área que se encuentra entre 0 min (comienzo del ensayo) y 30 min (primer bed volume), de esta manera y sucesivamente con todas las siguientes áreas, se calculó el área total del gráfico de ruptura, hasta su saturación al $C/C_0 = 1$.

Luego para el cálculo del tiempo de ruptura, se tendrá que considerar la suma de las áreas que abarque hasta el $C/C_0 = 0{,}3$, el cual se le calculó el tiempo (min), mediante interpolación lineal (regla de tres), el cual para el ensayo de 2 BV/h (ejemplo), daba 57,6 min.

El cálculo se realizó utilizando la ecuación 11.

$$t_u = \int_0^{tb} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \qquad (11)$$

Dónde:

t_b = Es el punto de ruptura (min) que se define bajo criterio propio, pero para la presente investigación, se considerara como punto de ruptura para todos los ensayos, el C/C_0 = 0,3.

Para el ensayo del 2 BV/h (ejemplo), sería así:

$$t_u = \int_0^{tb} (Área1 + \ + Area\ 1{,}92)dt$$

$$t_u = \ (29{,}45 + \ 22{,}9494)$$

$$t_u = \ 52{,}39\ min$$

Por otra parte, el tiempo estequiométrico t_t se demuestra mediante la ecuación 12.

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \qquad (12)$$

Dónde:

∞ = Es hasta el tiempo (min) en el que el lecho del adsorbente alcanza C/C_0=1.

En el que, para el ensayo de 2 BV/h (ejemplo), sería tal que así:

$$t_t = \ (29{,}45 + 24{,}615 + 18{,}99 + 16{,}515 + 14{,}745 + 13{,}965 + \ 14{,}4 + 14{,}85 + 13{,}215 + 11{,}655 + 11{,}261)$$

$$t_t = \ 183{,}661\ min$$

Para finalmente para calcular el LUB en el punto de ruptura utilizando la ecuación 10.

$$LUB = \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) * h \qquad (10)$$

Dónde:

t_u = Tiempo equivalente hasta llegar a una concentración C/C_0 específica (min).

t_t = Tiempo estequiométrico equivalente al requerido para que el lecho alcance su máxima capacidad, es decir C/C_0=1 (min).

H = Longitud total del lecho (cm).

Para el ensayo experimental de 2 BV/h (ejemplo), sería tal que así:

$$LUB = \left(1 - \frac{52{,}39\ min}{183{,}661\ min}\right) * 9{,}4\ cm$$

$$LUB = 6{,}72\ cm$$

Esta longitud obtenida se le puede restar a la altura total del lecho, para obtener así la longitud del lecho que se utilizó apropiadamente, hasta el momento del punto de ruptura.

2.- Tabla 17. Cálculos de las áreas para el método de integración mediante la regla del trapecio, ensayo de 2 BV/h.

DETERMINACIÓN DE LAS INTEGRALES UTILIZANDO LA REGLA DEL TRAPECIO

Bed Volume	Tiempo (min)	C Final [mg/L]	C/C0	1-C/C0	Área del Trapecio
0	0	Co	0	1	29,45
1	30	1,25	0,037	0,963	24,615
1,92	57,6		**0,3**	0,7	22,9494
2	60	10,80	0,322	0,678	18,99
3	90	13,79	0,412	0,588	16,515
4	120	16,30	0,487	0,513	14,745
5	150	17,73	0,530	0,470	13,965
6	180	18,04	0,539	0,461	14,4
7	210	16,79	0,501	0,499	14,85
8	240	17,04	0,509	0,491	13,215
9	270	20,42	0,610	0,390	11,655
10	300	20,53	0,613	0,387	11,2617
11,94	**358,2**		**1**	**0**	

3.- Tabla 18. Cálculos de las áreas para el método de integración mediante la regla del trapecio, ensayo de 4 BV/h.

DETERMINACIÓN DE LAS INTEGRALES UTILIZANDO LA REGLA DEL TRAPECIO

Bed Volume	Tiempo (min)	C Final [mg/L]	C/C0	1-C/C0	Área del Trapecio
0	0	n/a	0	1	14,03
1	15	1,25	0,130	0,870	10,68
1,54	23,1		0,3	0,7	6,3585
2	30	10,80	0,446	0,554	7,695
3	45	13,79	0,528	0,472	7,005
4	60	16,30	0,538	0,462	6,5775
5	75	17,73	0,585	0,415	6,2325
6	90	18,04	0,584	0,416	6,105
7	105	16,79	0,602	0,398	5,8725
8	120	17,04	0,615	0,385	5,4
9	270	20,42	0,610	0,390	11,655
10	300	20,53	0,613	0,387	11,2617
11,94	**358,2**	**C_0**	**1**	**0**	

4.- Tabla 19. Cálculos de las áreas para el método de integración mediante la regla del trapecio, ensayo de 6 BV/h.

DETERMINACIÓN DE LAS INTEGRALES UTILIZANDO LA REGLA DEL TRAPECIO

Bed Volume	Tiempo (min)	C Final [mg/L]	C/C0	1-C/C0	Área del Trapecio
0	0	n/a	0	1	9,52
1	10	1,25	0,096	0,904	8,045
2	20	10,80	0,295	0,705	6,68
2,07	***20,7***		***0,3***	***0,7***	***8,5814***
3	30	13,79	0,369	0,631	6,215
4	40	16,30	0,388	0,612	6,055
5	50	17,73	0,401	0,599	5,965
6	60	18,04	0,406	0,594	5,935
7	70	16,79	0,407	0,593	5,825
8	80	17,04	0,428	0,572	5,605
9	90	20,42	0,451	0,549	5,38
10	100	20,53	0,473	0,527	2,66135
11,01	***110,1***	C_0	***1***	***0***	

5.-Tabla 20. Masa de fenoles adsorbidos por cada BV, ensayo de 2 BV/h.

Masa de fenoles adsorbidos por cada BV [2BV/h]					
Bed Volume	**Concentración de fenol a la salida del sistema de adsorción [mg/L]**	**Masa de fenol a la salida del sistema de adsorción [mg]**	**Masa de fenol RETENIDA EN EL LECHO [mg]**	**Volumen de un BV [L]**	**Masa de fenoles en un BV [mg]**
BV1	1,25	0,23	5,97	0,185	6,20
BV2	10,80	2,00	4,20		
BV3	13,79	2,55	3,65		
BV4	16,30	3,02	3,18		
BV5	17,73	3,28	2,92		
BV6	18,04	3,34	2,86		
BV7	16,79	3,11	3,09		
BV8	17,04	3,15	3,05		
BV9	20,42	3,78	2,42		
BV10	20,53	3,80	2,40		
		Masa total de fenol retenido en el lecho	33,75		
		Porcentaje de adsorción de los 10 BV %	54,46		

6.- Tabla 21. Masa de fenoles desorbidos por cada BV, ensayo de 2 BV/h.

Masa de fenoles desorbidos [2BV/h]				
Bed Volumes	**Concentración de fenol en el etanol a la salida del sistema [mg/L]**	**Masa de fenol en el etanol [mg]**	**Masa de fenol RETENIDA EN EL LECHO [mg]**	**Porcentaje de desorción**
BV1	58,2	10,78	33,75	100%
BV2	115,9	21,44		
BV3	8,0	1,47		
BV4	2	0,37		
BV5	0,8	0,15		
BV6	0,7	0,13		
BV7	0,3	0,06		
BV8	0,1	0,02		
BV9	0	0,00		
BV10	0	0,00		
Masa desorbida del lecho [mg]		34,42		
Masa de fenol que se adsorbió durante la noche (sin sistema continuo) [mg]		0,67		

7.- Tabla 22. Masa de fenoles adsorbidos por cada BV, ensayo de 4 BV/h.

Masa de fenoles adsorbidos por cada BV [4BV/h]

Bed Volumes	Concentración de fenol a la salida del sistema de adsorción [mg/L]	Masa de fenol a la salida del sistema de adsorción [mg]	Masa de fenol RETENIDA EN EL LECHO [mg]	Volumen de un BV [L]	Masa de fenoles en un BV [mg]
BV1	4,16	0,72	4,82	0,173	5,54
BV2	14,25	2,47	3,07		
BV3	16,9	2,92	2,62		
BV4	17,20	2,98	2,56		
BV5	18,72	3,24	2,30		
BV6	18,69	3,23	2,31		
BV7	19,3	3,33	2,21		
BV8	19,7	3,40	2,14		
BV9	21,3	3,68	1,86		
BV10	23,9	4,13	1,41		
		Masa total de fenol retenido en el lecho	25,30		
		Porcentaje de adsorción de los 10 BV (%)	45,70		

8.- Tabla 23. Masa de fenoles desorbidos por cada BV, ensayo de 4 BV/h.

Masa de fenoles desorbidos [4BV/h]				
Bed Volumes	**Concentración de fenol en el etanol a la salida del sistema [mg/L]**	**Masa de fenol en el etanol [mg]**	**Masa de fenol RETENIDA EN EL LECHO [mg]**	**Porcentaje de desorción**
BV1	63,0	10,90	25,3	100%
BV2	86,4	14,94		
BV3	8,2	1,42		
BV4	1,8	0,31		
BV5	1,4	0,24		
BV6	0,9	0,16		
BV7	0,7	0,12		
BV8	0,4	0,07		
BV9	0,4	0,07		
BV10	0,1	0,02		
	Masa desorbida del lecho [mg]	28,25		
	Masa de fenol que se adsorbió durante la noche (sin sistema continuo) [mg]	2,95		

9.- Tabla 24. Masa de fenoles adsorbidos por cada BV, ensayo de 6 BV/h.

Masa de fenoles adsorbidos por cada BV [6BV/h]					
Bed Volumes	**Concentración de fenol a la salida del sistema de adsorción [mg/L]**	**Masa de fenol a la salida del sistema de adsorción [mg]**	**Masa de fenol RETENIDA EN EL LECHO [mg]**	**Volumen de un BV [L]**	**Masa de fenoles en un BV [mg]**
BV1	3,77	0,70	6,61	0,185	7,31
BV2	11,64	2,15	5,16		
BV3	14,6	2,70	4,61		
BV4	15,29	2,83	4,48		
BV5	15,83	2,93	4,38		
BV6	16,01	2,96	4,35		
BV7	16,1	2,97	4,34		
BV8	16,9	3,12	4,19		
BV9	17,8	3,29	4,02		
BV10	18,7	3,45	3,86		
		Masa total de fenol retenido en el lecho	45,99		
		Porcentaje de adsorción de los 10 BV (%)	63%		

10.- Tabla 25. Masa de fenoles desorbidos por cada BV, ensayo de 6 BV/h.

Masa de fenoles desorbidos [6BV/h]				
Bed Volumes	**Concentración de fenol en el etanol a la salida del sistema [mg/L]**	**Masa de fenol en el etanol [mg]**	**Masa de fenol RETENIDA EN EL LECHO [mg]**	**Porcentaje de desorción**
BV1	58,4	10,80	45,99	76%
BV2	100,6	18,60		
BV3	15,5	2,87		
BV4	6	1,11		
BV5	3	0,56		
BV6	2	0,37		
BV7	1,4	0,26		
BV8	1,1	0,20		
BV9	0,7	0,13		
BV10	0,7	0,13		
	Masa desorbida del lecho [mg]	35,03		
	Masa de fenol que no se desorbio [mg]	10,96		

11.- Script de extrapolación para 2 BV/h, para el de software Python.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from sklearn.metrics import r2_score

# Datos
volumen = np.array([1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10])
C_C0 = np.array([0.037, 0.322, 0.412, 0.487, 0.53, 0.539, 0.501, 0.509,
0.61, 0.613])

# Lista para almacenar los coeficientes de determinación R²
r2_values = []

# Variable para almacenar el mejor ajuste
best_r2 = -np.inf
best_degree = 0
best_p = None

# Probar polinomios de grado 1 a 3
for degree in range(1, 4):
    # Ajuste polinómico
    p = np.polyfit(volumen, C_C0, degree)
    # Evaluar el polinomio ajustado
    C_C0_fit = np.polyval(p, volumen)
    # Calcular R²
    r2 = r2_score(C_C0, C_C0_fit)
    r2_values.append(r2)
    print(f'Grado: {degree}, R²: {r2:.5f}')
    # Guardar el mejor ajuste
    if r2 > best_r2:
        best_r2 = r2
        best_degree = degree
        best_p = p

print(f'\nEl mejor ajuste es con un polinomio de grado {best_degree}
con R² = {best_r2:.5f}')

# Extrapolar para encontrar cuando C/C0 = 1
# Ajustamos el polinomio restando 1 al término independiente
coeffs = best_p.copy()
coeffs[-1] -= 1
# Encontrar las raíces del polinomio ajustado
roots = np.roots(coeffs)
```

```
# Filtrar las raíces reales y positivas
real_roots = roots[np.isreal(roots)].real
positive_real_roots = real_roots[real_roots > 0]

if positive_real_roots.size > 0:
    volumen_C_C0_1 = positive_real_roots[0]
    print(f'\nCuando C/C0=1, el volumen es aproximadamente:
{volumen_C_C0_1:.2f}')
    max_volumen_fit = volumen_C_C0_1 + 5
else:
    print('\nNo se encontró un volumen real y positivo donde C/C0=1.')
    volumen_C_C0_1 = None
    max_volumen_fit = max(volumen) + 10  # Extender el rango para la
gráfica

# Graficar los datos y el ajuste
volumen_fit = np.linspace(min(volumen), max_volumen_fit, 200)
C_C0_best_fit = np.polyval(best_p, volumen_fit)

plt.scatter(volumen, C_C0, label='Datos experimentales', color='blue')
plt.plot(volumen_fit, C_C0_best_fit, label=f'Ajuste polinomial grado
{best_degree}', color='orange')
plt.axhline(y=1, color='red', linestyle='--')
if volumen_C_C0_1 is not None:
    plt.axvline(x=volumen_C_C0_1, color='green', linestyle='--',
label=f'Bed Volume donde C/C0=1 = {volumen_C_C0_1:.2f}')

# Ajustar límites de los ejes
plt.xlim(0, 13)
plt.ylim(0, 1.1)



# Agregar R² en el gráfico
plt.text(0.05 * max_volumen_fit, 0.95, f'R² = {best_r2:.5f}',
fontsize=12, color='purple')

# Etiquetas y leyenda
plt.xlabel('Bed Volume')
plt.ylabel('C/C0')
plt.legend()
plt.title('Extrapolación para C/C0 = 1. Ensayo 2BV/h')
plt.grid(True)
```

```
# Mostrar gráfico
plt.show()
```

12.- Script de extrapolación para 4 BV/h, para el de software Python.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from sklearn.metrics import r2_score


# Datos
volumen = np.array([1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10])
C_C0 = np.array([0.130, 0.446, 0.528, 0.538, 0.585, 0.584, 0.602,
0.615, 0.665, 0.747])

# Lista para almacenar los coeficientes de determinación R²
r2_values = []

# Variable para almacenar el mejor ajuste
best_r2 = -np.inf
best_degree = 0
best_p = None

# Probar polinomios de grado 1 a 5
for degree in range(1, 6):
    # Ajuste polinómico
    p = np.polyfit(volumen, C_C0, degree)
    # Evaluar el polinomio ajustado
    C_C0_fit = np.polyval(p, volumen)
    # Calcular R²
    r2 = r2_score(C_C0, C_C0_fit)
    r2_values.append(r2)
    print(f'Grado: {degree}, R²: {r2:.5f}')
    # Guardar el mejor ajuste
    if r2 > best_r2:
        best_r2 = r2
        best_degree = degree
        best_p = p
```

```
print(f'\nEl mejor ajuste es con un polinomio de grado {best_degree}
con R² = {best_r2:.5f}')

# Extrapolar para encontrar cuando C/C0 = 1
# Ajustamos el polinomio restando 1 al término independiente
coeffs = best_p.copy()
coeffs[-1] -= 1
# Encontrar las raíces del polinomio ajustado
roots = np.roots(coeffs)
# Filtrar las raíces reales y positivas
real_roots = roots[np.isreal(roots)].real
positive_real_roots = real_roots[real_roots > 0]

if positive_real_roots.size > 0:
    volumen_C_C0_1 = positive_real_roots[0]
    print(f'\nCuando C/C0=1, el volumen es aproximadamente:
{volumen_C_C0_1:.2f}')
    max_volumen_fit = volumen_C_C0_1 + 5
else:
    print('\nNo se encontró un volumen real y positivo donde C/C0=1.')
    volumen_C_C0_1 = None
    max_volumen_fit = max(volumen) + 10  # Extender el rango para la
gráfica

# Graficar los datos y el ajuste
volumen_fit = np.linspace(min(volumen), max_volumen_fit, 200)
C_C0_best_fit = np.polyval(best_p, volumen_fit)

plt.scatter(volumen, C_C0, label='Datos experimentales', color='blue')
plt.plot(volumen_fit, C_C0_best_fit, label=f'Ajuste polinomial grado
{best_degree}', color='orange')
plt.axhline(y=1, color='red', linestyle='--')
if volumen_C_C0_1 is not None:
    plt.axvline(x=volumen_C_C0_1, color='green', linestyle='--',
label=f'Bed Volume donde C/C0=1 = {volumen_C_C0_1:.2f}')

# Ajustar límites de los ejes
plt.xlim(0, 13)
plt.ylim(0, 1.1)  # Aumentar ligeramente el límite superior para mayor
claridad
```

```
# Agregar R² en el gráfico
plt.text(0.05 * max_volumen_fit, 0.95, f'R² = {best_r2:.5f}',
fontsize=12, color='purple')

# Etiquetas y leyenda
plt.xlabel('Bed Volume')
plt.ylabel('C/C0')
plt.legend()
plt.title('Extrapolación para C/C0 = 1. Ensayo 4BV/h')
plt.grid(True)

# Mostrar gráfico
plt.show()
```

13.- Script de extrapolación para 6 BV/h, para el de software Python.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from sklearn.metrics import r2_score

# Datos
volumen = np.array([1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10])
C_C0 = np.array([0.096, 0.295, 0.369, 0.388, 0.401, 0.406, 0.407,
0.428, 0.451, 0.473])

# Lista para almacenar los coeficientes de determinación R²
r2_values = []

# Variable para almacenar el mejor ajuste
best_r2 = -np.inf
best_degree = 0
best_p = None

# Probar polinomios de grado 1 a 8
for degree in range(1, 9):
    # Ajuste polinómico
    p = np.polyfit(volumen, C_C0, degree)
    # Evaluar el polinomio ajustado
    C_C0_fit = np.polyval(p, volumen)
    # Calcular R²
```

```
    r2 = r2_score(C_C0, C_C0_fit)
    r2_values.append(r2)
    print(f'Grado: {degree}, R²: {r2:.5f}')
    # Guardar el mejor ajuste
    if r2 > best_r2:
        best_r2 = r2
        best_degree = degree
        best_p = p

print(f'\nEl mejor ajuste es con un polinomio de grado {best_degree}
con R² = {best_r2:.5f}')

# Extrapolar para encontrar cuando C/C0 = 1
# Ajustamos el polinomio restando 1 al término independiente
coeffs = best_p.copy()
coeffs[-1] -= 1
# Encontrar las raíces del polinomio ajustado
roots = np.roots(coeffs)
# Filtrar las raíces reales y positivas
real_roots = roots[np.isreal(roots)].real
positive_real_roots = real_roots[real_roots > 0]

if positive_real_roots.size > 0:
    volumen_C_C0_1 = positive_real_roots[0]
    print(f'\nCuando C/C0=1, el volumen es aproximadamente:
{volumen_C_C0_1:.2f}')
    max_volumen_fit = volumen_C_C0_1 + 5
else:
    print('\nNo se encontró un volumen real y positivo donde C/C0=1.')
    volumen_C_C0_1 = None
    max_volumen_fit = max(volumen) + 10  # Extender el rango para la
gráfica

# Graficar los datos y el ajuste
volumen_fit = np.linspace(min(volumen), max_volumen_fit, 200)
C_C0_best_fit = np.polyval(best_p, volumen_fit)

plt.scatter(volumen, C_C0, label='Datos experimentales', color='blue')
plt.plot(volumen_fit, C_C0_best_fit, label=f'Ajuste polinomial grado
{best_degree}', color='orange')
plt.axhline(y=1, color='red', linestyle='--')
if volumen_C_C0_1 is not None:
```

```
    plt.axvline(x=volumen_C_C0_1, color='green', linestyle='--',
label=f'Bed Volume donde C/C0=1 = {volumen_C_C0_1:.2f}')

# Ajustar límites de los ejes
plt.xlim(0, 13)
plt.ylim(0, 1.1)  # Aumentar ligeramente el límite superior para mayor
claridad



# Agregar R² en el gráfico
plt.text(0.05 * max_volumen_fit, 0.95, f'R² = {best_r2:.5f}',
fontsize=12, color='purple')

# Etiquetas y leyenda
plt.xlabel('Bed Volume')
plt.ylabel('C/C0')
plt.legend()
plt.title('Extrapolación para C/C0 = 1. Ensayo 6BV/h')
plt.grid(True)

# Mostrar gráfico
plt.show()
```

14.- Script de ANOVA y test de Tukey para los resultados de desorción, en el software de RSTUDIO

```
# Instalar y cargar el paquete agricolae si no lo tienes instalado
 install.packages("agricolae")
 install.packages("dplyr")
 install.packages("tidyverse")
 install.packages("ggplot2")

# Cargar los paquetes necesarios
library(agricolae)
library(dplyr)
library(tidyverse)
library(ggplot2)
```

```r
# Datos de desorción
desorcion <- c(141.2, 147.2, 143, 152.8, 144.4, 133.8, 111.1, 124,
107.3)

# Etiquetas de los experimentos (concentraciones en el etanol)
concentracion <- factor(c(rep('50% ', 3), rep('70% ', 3), rep('96% ',
3)))

# Crear un data frame
datos <- data.frame(desorcion, concentracion)

# Ajustar el modelo ANOVA
modelo_anova <- aov(desorcion ~ concentracion, data = datos)

# Ver el resultado del A  NOVA
summary(modelo_anova)

# Realizar la prueba de Tukey
tukey_resultado <- TukeyHSD(modelo_anova)

# Ver el resultado de la prueba de Tukey
print(tukey_resultado)

# Graficar el resultado de la prueba de Tukey
plot(tukey_resultado)

tukey_df <- as.data.frame(tukey_resultado$concentracion)

# Renombrar las columnas
colnames(tukey_df) <- c("Diff", "Lwr", "Upr", "p.adj")

tukey_df$Comparación <- c("50% vs 70%", "50% vs 96%", "70% vs 96%")

# Graficar el resultado de Tukey usando ggplot2
ggplot(tukey_df, aes(x = Comparación, y = Diff)) +
  geom_point(size = 3, color = "blue") +
  geom_errorbar(aes(ymin = Lwr, ymax = Upr), width = 0.2) +
  labs(title = "Resultados del Test de Tukey",
       x = "Comparaciones entre Concentraciones de Etanol",
       y = "Diferencia de Medias (Desorción)") +
  theme_minimal() +
  geom_hline(yintercept = 0, linetype = "dashed", color = "red") +
  theme(axis.text.x = element_text(angle = 45, hjust = 1)
```