

Eliminación del etanol de solución modelo y del agua residual farmacéutica por pervaporación

Jesús Mora ^{1,2}
Meszaros P. ¹
Gyula Vata ¹
Erika Bekassy-Molnar ²

El término pervaporación se deriva de las dos etapas principales del proceso de separación: permeación y evaporación.

Palabras claves

Membrana, pervaporación, agua residual, solución etanol-agua, adición de sal.

Resumen

La mayoría de los contaminantes en las aguas residuales provenientes de las industrias farmacéuticas son compuestos orgánicos volátiles (COV), particularmente alcoholes, acetonas, compuestos aromáticos, hidrocarburos clorados. La eliminación de estos compuestos (COV) de las soluciones acuosas usando técnicas de separación convencionales no son usualmente económicas si los compuestos orgánicos presentes están en concentraciones bajas. En estos casos, la pervaporación

proporciona una opción importante para el reciclado y recuperación de muchos compuestos orgánicos volátiles. La capacidad de la pervaporación para eliminar estos materiales del agua con un factor de separación muy alto ha sido reconocido desde entonces por muchos autores. Mezclas con contenido de sales y alcoholes son utilizadas en la industria farmacéutica; después del procesamiento no pueden ser descargadas al alcantarillado público o al medio acuático receptor, debido a la restricción de los materiales orgánicos y sales inorgánicas. En esta investigación, la pervaporación ha sido empleada para eliminar el etanol del agua residual farmacéutica en membranas SULZER 1060 y CELFA CMG-OM-010. Los experimentos de la solución modelo de

-
- 1 Szent Istvan University, Faculty of Food Science, Department of Food Engineering H-1118 Menezi str. 44. Budapest, Hungary, Tel: +36-1-372-62-32, Fax: +36-1-372-63-23. Emails: (jmora@omega.kee.hu), (gvatai@omega.kee.hu), (bmolnar@omega.kee.hu.)
 - 2 Dirección permanente: Instituto Tecnológico de Costa Rica, Sede Regional de San Carlos, Escuela de Ciencias y Letras. Apartado: 223-4400 Ciudad Quesada-Costa Rica, Tel: (506)-475-5033, Fax: (506)-475-5395, Email: (jesusmm@costarricense.cr.)

etanol-agua y agua residual farmacéutica fueron realizados en cuatro temperaturas diferentes y la recirculación del flujo se mantuvo constante; se examinó el efecto de la adición de sal al agua residual.

Introducción

Pervaporación

En el proceso de pervaporación se utiliza una membrana para separar los disolventes de un modo selectivo, reduciendo la presión de vapor sobre el lado de filtrado de la membrana. El término pervaporación se deriva de las dos etapas principales del proceso de separación: permeación y evaporación. Los componentes en la corriente deben atravesar la membrana primero, disolviéndose en el interior, y luego dispersándose a través de la membrana. El proceso de evaporación tiene lugar en el lado posterior de la membrana, asistido por un vacío. La fuerza directriz para cada componente está determinada por la diferencia en el potencial químico (o presión parcial del vapor, en una primera aproximación) a través de la membrana, y su velocidad de transferencia a través de la membrana está determinada en gran parte por su solubilidad y difusividad en la membrana (Mallevalle 1998). En general, el filtrado es evacuado como vapor y recuperado por condensación. Existen una serie de aplicaciones para los procesos de pervaporación, incluyendo la deshidratación de disolventes, separaciones orgánica-orgánica y recuperación de disolventes volátiles de las aguas residuales. La pervaporación se utiliza principalmente para la deshidratación de mezclas azeotrópicas alcohólicas (Néel 1992). Las aplicaciones industriales más importantes del proceso comprenden la deshidratación de etanol e isopropanol. Otras aplicaciones recientes incluyen: la extracción de disolventes de las aguas residuales industriales, desarrollada en primer lugar por Membrane Technology & Research Inc. (MTR), Estados Unidos

(Wijmans, *et al.* 1994), la recuperación de subproductos volátiles, como alcoholes o compuestos aromáticos, de los caldos de fermentación (Böddeker 1994), y la eliminación de compuestos orgánicos volátiles del agua potable como en el caso de este trabajo (Castro 1995).

Características de las aguas residuales industriales

No es posible enumerar los tipos de residuos procedentes de todas las industrias debido a que muchos residuos son específicos y particulares de cada industria. (Eckenfeder 1989) cita los siguientes componentes no deseables de los residuos y sus efectos negativos:

fi	Componentes orgánicos solubles	Consume OD
fi	Sólidos en suspensión	Consume totalmente el OD y libera gases indeseables
fi	Trazas de compuestos orgánicos	Afecta al sabor, olor y toxicidad
fi	Metales pesados	Tóxicos
fi	Color y turbidez	Afecta a la estética
fi	Nutrientes (N y P)	Ocasiona eutrofización
fi	Sustancias refractarias resistentes a la biodegradación	Tóxica a la vida acuática
fi	Aceites y sustancias flotantes	Repulsivo
fi	Sustancias volátiles	H ₂ S y otros COV originan contaminación del aire.

Los niveles de estos parámetros que se aceptan para vertidos tanto en arroyos como en ríos se regulan por medio de las Directivas en el caso de la Unión

Europea y las regulaciones de EPA en los Estados Unidos (Gerard Kiely, 1999). Las aguas residuales urbanas son originariamente orgánicas en su composición y, de la misma manera, un número significativo de industrias en las que se incluyen químicas, farmacéuticas y agroalimentarias poseen una alta carga orgánica. Esto significa que los principales procesos de tratamiento están dirigidos a la eliminación de la composición orgánica. En una planta de tratamiento típica, el agua residual se dirige a lo largo de una serie de procesos físicos, químicos y biológicos en los que cada uno posee una función para reducir una carga contaminante específica.

Materiales y métodos

El propósito básico de este experimento fue encontrar una membrana comercial adecuada para eliminar el etanol con gran eficiencia del agua residual y de la solución modelo etanol-agua. También fue examinado el efecto del contenido de sal en el agua residual, ya que según los autores Fawzi y Jana (1999) y Chul y Won (2000) la adición de sal a la solución inicial reduce la presión de vapor del agua y aumenta la concentración del etanol en la fase de vapor.

En el experimento de pervaporación se utilizaron las membranas: SULZER 1060 fabricada por la compañía Sulzer y CMG-OM-010 fabricada por la compañía Celfa, ambas organofílicas. En el trabajo experimental se aplicó la técnica de flujo cruzado en el lado de entrada de la mezcla y la técnica de gas portador en el lado del permeado. El aparato de pervaporación fabricado por la compañía Hidrofilt, cuenta con una membrana plana de una superficie activa de 131 cm² (Fig. 1). La mezcla de alcohol-agua es transportada por la bomba de recirculación (8) hacia la

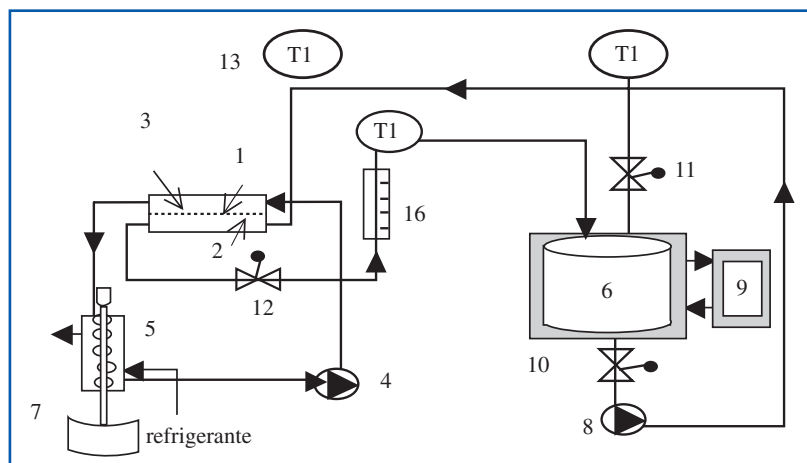


Figura 1

Aparato de pervaporación: (1) membrana, (2) mezcla alimentada, (3) vapor del permeado, (4) bomba de vacío, (5) condensador, (6) tanque de alimentación, (7) colector del permeado, (8) bomba de recirculación, (9) termostato, (10) válvula colectora de muestra, (11) válvula reguladora del flujo, (12) válvula reguladora de presión, (13) manómetro, (14, 15) termómetros (16) medidor de flujo.

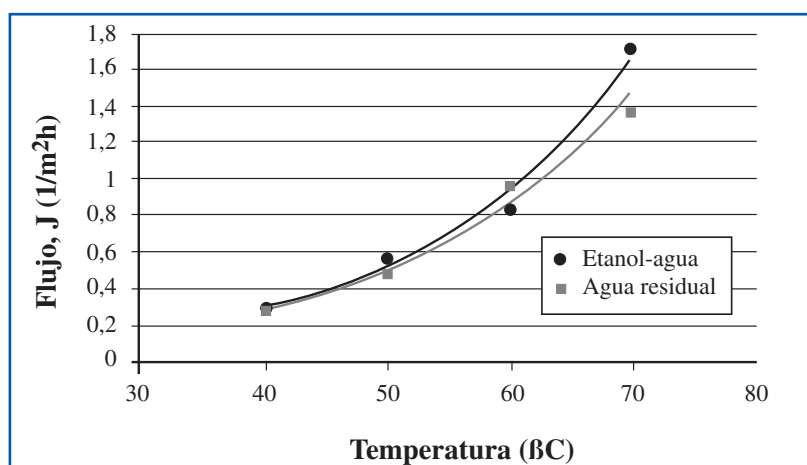


Figura 2

Flujo del permeado de la solución modelo etanol-agua y del agua residual versus temperatura en la membrana Sulzer.

membrana (1) del tanque de alimentación (6). El retenido es transportado de vuelta al tanque de alimentación. El permeado es recolectado por medio del condensador (5). El vacío del otro lado de la membrana fue asegurado por la bomba de vacío(4). La temperatura de la mezcla fue regulada por el termostato (9). La velocidad de circulación de la mezcla fue ajustada por la válvula reguladora del flujo (11) y la presión del permeado por la válvula reguladora de presión (12).

El agua residual se obtuvo de la compañía Farmacéutica Chinoín Rt Hungría. La solución modelo de etanol-agua y el agua residual contenían aproximadamente un 2,5-5 % de etanol y (en el caso del agua residual) se le agregaron 2 gramos de NaCl por litro.

En el experimento se trabajó con cuatro temperaturas diferentes (40, 50, 60, 70°C) y la recirculación del flujo se mantuvo constante (200 l/h); la presión fue -0,90 bar. El permeado se recolectó cada hora; también se recogió muestra al inicio y al final del tanque de alimentación, para luego determinar la concentración del alcohol por medio de la densidad relativa del alcohol, con el aparato Gibertini (con un error estándar de $\pm 0,05\%$). Se obtuvo un 5,2-18% de contenido de alcohol en el permeado. Se calculó el flujo (J), el factor de separación (α), el índice del factor pervaporación (IFP) y la energía de activación (E).

Resultados y discusión

En las Figuras 2 y 3 se puede observar (en las dos membranas Sulzer y Celfa) cómo el flujo del permeado de la solución modelo etanol-agua y del agua residual aumenta al aumentar la temperatura. Los dos diagramas muestran cómo el flujo del permeado de la solución modelo fue más alto que

del flujo del permeado del agua residual. Esto se debe a que al agua residual se le adicionó sal, mientras que a la solución modelo no, produciendo una pequeña disminución en el flujo del permeado y un aumento en el factor de separación según lo experimentado por los autores Chul y Fawzi. Además, por contener otras materias orgánicas, la densidad del agua residual fue más alta que la de solución modelo, evitando la difusión del etanol a través de la membrana.

El factor de separación (α) es definido como la razón de la concentración en el permeado dividido por la razón de la concentración en el lado de la mezcla alimentada: $\alpha = [C(1-C')/C' (1-C)]$, donde C' es la concentración del alcohol en el permeado y C es la concentración del alcohol en la mezcla alimentada (Mora, 2000).

Las Figuras 4 y 5 ilustran el factor de separación de la solución modelo etanol-agua y del agua residual versus temperatura en la membrana Celfa y en la membrana Sulzer. Se puede observar que el factor de separación fue más alto en el agua residual que en el de la solución modelo, gracias a la adición de sal.

De acuerdo con las figuras, se puede establecer que los dos tipos de membranas son adecuadas para la eliminación del etanol del agua residual; la membrana Sulzer fue la que mostró mejor características de separación cuanto más alta fue la temperatura.

Basado en los datos experimentales de la membrana, se calculó la energía de activación. La Tabla 1 muestra la energía de activación del permeado del etanol-agua y del agua residual. De acuerdo con los resultados, se establece que la energía de activación depende del tipo de membrana. Como la energía de activación depende de la transferencia de masa, se puede decir que la solución modelo tuvo mejor transferencia de masa en las dos membranas.

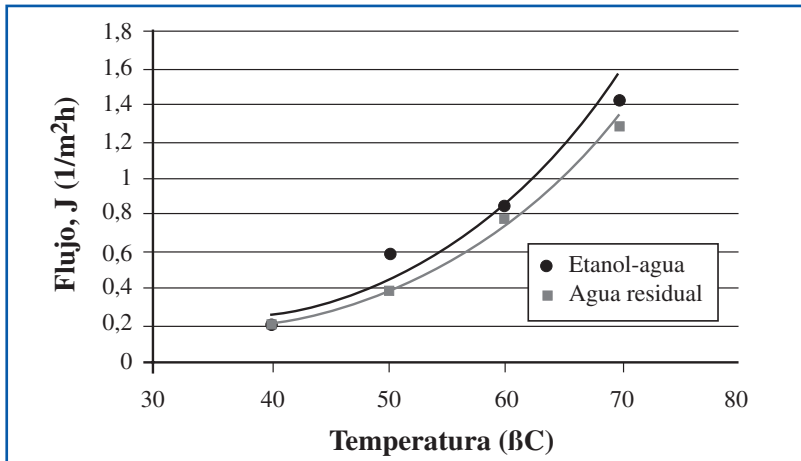


Figura 3

Flujo del permeado de la solución modelo etanol-agua y del agua residual versus temperatura en la membrana Celfa.

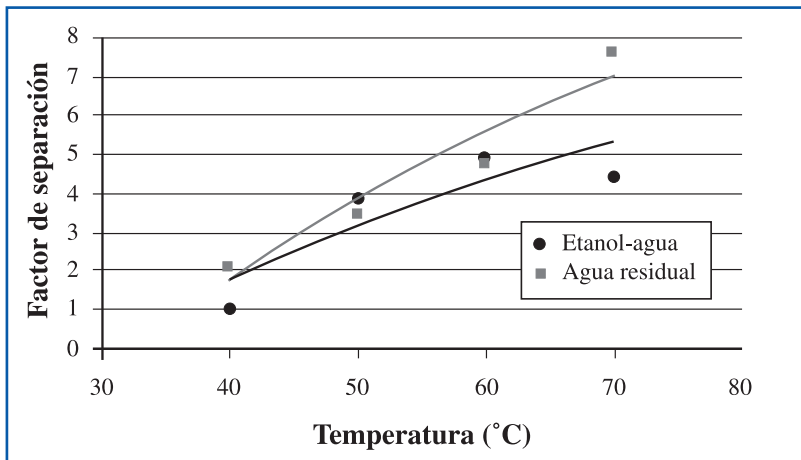


Figura 4

Factor de separación de la solución modelo etanol-agua y del agua residual versus temperatura en la membrana Celfa.

Tabla 1
Energía de activación del permeado del etanol-agua y del agua residual E (kJ/mol).

	Sulzer 1060	Celfa CMG-OM-010
Etanol-agua	52,06	58,48
Agua residual	48,40	56,71

Los resultados del índice del factor pervaporación (IFP) son una medida compleja de la capacidad de separación de la membrana, como resultado del flujo del permeado por el factor de separación: $PSI = J\alpha$. En la Tabla 2 se aprecia el índice del factor pervaporación (IFP). Basado en los datos se observa que el índice del factor pervaporación del agua residual es el más alto en las dos membranas examinadas, sobre todo en la membrana Sulzer y cuanto más alta sea la temperatura.

Tabla 2
Índice del factor pervaporación en las membranas SULZER 1060y Celfa CMG-OM-010 : IFP (l/m²h)

Temperatura (°C)	SULZER 1060		Celfa CMG-OM-010	
	Etanol-agua	Agua residual	Etanol-agua	Agua residual
40	0,50	0,77	0,42	0,40
50	1,97	1,57	1,76	1,30
60	2,90	5,34	4,04	3,60
70	8,90	9,26	6,06	9,12

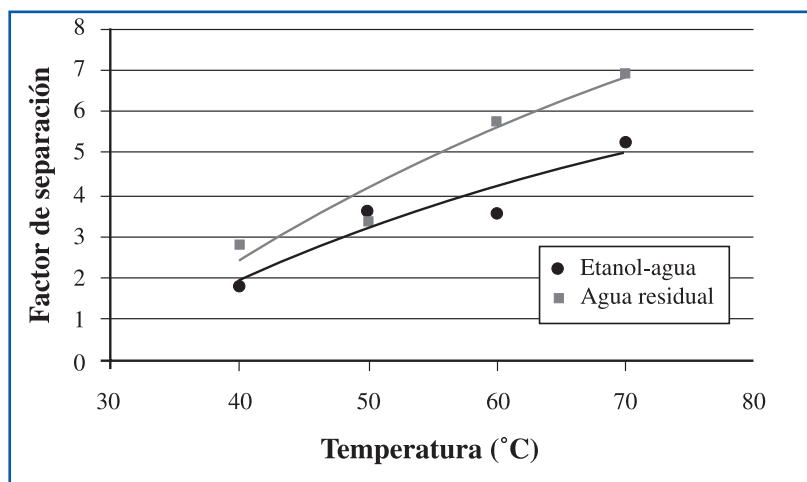


Figura 5
Factor de separación de la solución modelo etanol-agua y del agua residual versus temperatura en la membrana Sulzer.

Conclusiones

Quedó demostrado experimentalmente que el flujo del etanol en las membranas de pervaporación aumenta con el aumento de la temperatura. Como se puede observar en los gráficos, los flujos en las dos membranas fueron similares, pero el mayor índice del factor de pervaporación fue alcanzado a los 70°C en las dos membranas; el más alto se dio en la membrana Sulzer 1060. La membrana Sulzer 1060 exhibió mejor características de separación que la membrana Celfa CMG-OM-010, dando como resultado un mayor índice del factor de pervaporación en el agua residual que en la solución modelo. Se puede concluir que, a baja temperatura (40 °C), ninguna de las dos membranas es apta para la eliminación del etanol. La observación más importante fue la buena separación del etanol de la solución modelo y del agua residual cuanto más alta fue la temperatura en las dos membranas. También se comprobó la teoría de los autores Fawzi y Chul de que con la adición de sal se reduce la presión de vapor del agua y

... el flujo del etanol en las membranas de pervaporación aumenta con el aumento de la temperatura.

aumenta la concentración del etanol en la fase de vapor, produciendo una pequeña disminución en el flujo del permeado y un aumento en el factor de separación.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer las grandes contribuciones del ITCR (Instituto Tecnológico de Costa Rica), MICIT (Ministerio de Ciencias y Tecnología), CONICIT (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas) y de la Fundación OTKA número T 29977 y T 37848.

Bibliografía

- Chul H., Won H., "Effect of operating variables on the flux and selectivity in sweep gas membrane distillation for dilute aqueous isopropanol". Journal of Membrane Science 188, 79-86. 2000.
- Castro, K., y A. K. Zander, "Membrane Air-Stripping: Effects of Pretreatment". Journal AWWA, 87,(3) 50-61. 1995.
- Böddeker, K. W., "Recovery of Volatile Byproducts by Pervaporation", Membrane Processes in Separation and Purification, NATO ASI Series, vol. 272. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.
- Eckenfeder, W. W. Industrial Water Pollution Control. McGraw-Hill, New York, 1989.
- Fawzi A. y Jana S., "Membrane distillation for dilute ethanol separation from aqueous streams", Journal of Membrane Science 163, 333-348. 1999.
- Gerard Kiely. Ingeniería Ambiental. McGraw-Hill/Interamericana de España, 1999.
- Mallevalle J. et al. Water Treatment membrane Processes, American Water Works Association Research Foundation Publications, 1998.
- Mora M. J., Gyula Vatai, Erika Bekassy-Molnar. Comparison of pervaporation of different alcohols from water on CMG-OM-010 and 1060-Sulzer membranes, Presented at the International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM), Tououse, France, 2002

Néel, J., "Current Trends in Pervaporation" In: Proc. Of the CEE-Brazil Workshop on Membranes Separation Processes, May 3-8, Rio de Janeiro, La Tipolitographia Teti, Napoli, pp. 182-198. 1992.

Wijmans, J. G., R. W. Baker and A. L. Athayde. "Pervaporation: Removal of Organics from Water and Organic/Organic Separation". In: J. G. Crespo and K. W. Boddeker (eds), Membrane Processes in Separation and Purification, NATO ASI Series, vol. 272, Kluwer Academic Publishers, Dortrecht, pp. 283-316, 1994.