



Universidad del Bío-Bío
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Maderas
Escuela Ingeniería Civil Química



DISEÑO Y PREFACTIBILIDAD DE UN PROCESO DE RECUPERACIÓN DE PERYODATO DE SODIO EN SÍNTESIS DE CELULOSA DIALDEHÍDO

Informe de Habilitación Profesional presentado en conformidad a los requisitos para
obtener el título de Ingeniero Civil Químico

JUAN EMILIO FRAILE VALDÉS

Profesor Tutor: Dr. Serguei Alejandro
Ingeniero Supervisor: Álvaro González Vogel

Concepción, 10 de diciembre de 2020.

RESUMEN

En la presente Habilitación Profesional se realizó el diseño conceptual de un proceso de recuperación y regeneración de peryodato y se evaluó su prefactibilidad técnica y económica para la síntesis de celulosa dialdehído (DAC).

Para su diseño, se consideró el procesamiento de 11.000 toneladas anuales de pulpa textil y 7330 toneladas anuales de peryodato de sodio, en un tiempo de operación de la planta de 7920 horas. Esto dio como resultado modelos de balances de materia por corriente que permite especificar los requerimientos de cada operación unitaria para su diseño mediante el escalamiento de los resultados experimentales reportados en literatura por varios autores.

El proceso inicia con la síntesis de DAC, en un reactor de 46 m^3 donde la carga de pulpa de celulosa con una consistencia del 10% tiene un tiempo de residencia de 3 horas para alcanzar un rendimiento del 14%, a 55°C . Luego, para separar el reactivo peryodato y el yodato generado en la reacción se pensó en una etapa de lavado multietapa a contracorriente, en donde utilizando un factor de dilución de 2 es posible alcanzar una eficiencia de Norden de 15, valor recomendado por literatura. El filtrado cuya concentración de reactivos alcanza el 99% de la inicial, ingresa a una etapa de electrodiálisis, en donde concentra el 95% del peryodato y yodato, y recupera un 50% del caudal. Para esto, se estimó un área de membrana de $915,5 \text{ m}^2$ y un consumo específico de $1,36 \text{ kWh/m}^3$. El concentrado de electrodiálisis es enviado a un tanque de ozonización, en donde el yodato es oxidado a peryodato mediante el burbujeo de ozono a 20°C . Se estimó un volumen de reactor de 9 m^3 con un tiempo de residencia de 1 hora y una concentración de ozono disuelto de 5 mg/L . Un 2% de la corriente regenerada ingresa a un electrodiálizador que permite producir álcali (NaOH) y ácido peryódico (HIO_4) los cuales se recirculan a la etapa de ozonización y síntesis, respectivamente. Para esto se requiere un área de membrana de 18 m^2 y un consumo específico de $451,4 \text{ kWh/m}^3$ de producto (álcali). La corriente de diluido de la etapa de electrodiálisis ingresa a 14 bar a un sistema de membrana de osmosis inversa de 200 m^2 y un consumo específico por bombeo de $0,76 \text{ kWh/m}^3$, en donde el rechazo concentra el 99% de las sales y recupera un flujo de permeado de 3 m^3 con un contenido total de sólidos disueltos (TDS) de 40 ppm que es recirculado a la etapa de lavado, disminuyendo en un 27% caudal necesario para el lavado. Este proceso logra recircular a la etapa de síntesis el 96,8% del peryodato inicial, con una casi nula generación de efluentes en un rango de condiciones de operación muy suaves.

El proceso, según lo reportado en literatura y en manuales, sería técnicamente factible, ya que no ocurre una acumulación de sólidos residuales (cationes multivalentes y yodato) en el tiempo, y no se exceden los límites de solubilidad de peryodato, uno de los principales inconvenientes reportados en literatura. Sin embargo, se debe comprobar que no exista degradación de las membranas mediante caracterización debido a la naturaleza fuertemente oxidante del peryodato.

Económicamente, el costo capital (CAPEX) estimado asciende a USD $3.821.068 \pm 1.528.427$ considerando un margen de error del 40%, y un costo operacional (OPEX) de 1747 USD/ADt. La recuperación del reactivo NaIO_4 y producción del ácido y álcali por BMED implican un ahorro del 92,9% del costo químico inicial, lo que permite dilucidar una buena rentabilidad del proceso.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi tutor Álvaro González Vogel y mi profesor guía Serguei Alejandro por su rigurosidad y apoyo brindado durante la realización de este trabajo. De la misma manera, agradezco a la empresa Bioforest S.A. por la oportunidad de realizar mi habilitación profesional bajo su alero.

Agradezco a mis padres Emilio y Marcela, por su apoyo y amor incondicional durante mi etapa universitaria; a mis hermanos Gisela y Enzo, por estar siempre que los necesité; a mis sobrinas Emilia, Gabriela y Renata por inspirarme a intentar ser cada día mejor. Sin ustedes nada sería posible.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	10
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	12
3.1. Celulosa nanofibrilada (NFC)	12
3.2. Pretratamientos para la producción de NFC	13
3.3. Oxidación secuencial de celulosa mediante peryodato-clorito	13
3.3.1. Primera etapa oxidativa con peryodato: síntesis de celulosa dialdehído	14
3.4. Ciclo recuperativo de peryodato	16
3.4.1. Métodos de regeneración de peryodato	16
3.4.2. Lavado de pulpa	17
3.4.3. Métodos de recuperación de sales	21
3.4.3.1. Osmosis inversa (RO)	22
3.4.3.2. Electrodiálisis convencional (ED)	23
3.4.3.3. Electrodiálisis con membranas bipolares (BMED)	25
4. OBJETIVOS	27
4.1. Objetivo general	27
4.2. Objetivos específicos	27
5. METODOLOGÍA	27
5.1. Definición de requerimientos y elementos de entrada	29
5.2. Balances de materia y energía	29
5.2.1. Síntesis de DAC	30
5.2.2. Lavado a contracorriente	30
5.2.3. Electrodiálisis	31
5.2.4. Ozonización	32
5.2.5. Osmosis inversa	32
5.2.6. Electrodiálisis con membranas bipolares	33
5.3. Economía del proceso	34
5.3.1. Costos fijos	34
5.3.2. Costos operacionales	34
6. RESULTADOS	35
6.1. Diseño conceptual general	35

6.2.	Prefactibilidad técnica	38
6.2.1.	Aspectos independientes del escenario	38
6.2.2.	Aspectos dependientes del escenario	42
6.3.	Prefactibilidad económica	45
6.3.1.	Costo operacional	45
6.3.2.	Costo capital	48
7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	50
7.1.	Conclusiones	50
7.2.	Recomendaciones	51
8.	Bibliografía	52
ANEXO A	Datos por componente	60
ANEXO B	Diagramas de bloque y datasheet balances de materia	61
ANEXO C	Balances de materia, energía y diseño de operaciones unitarias	63
ANEXO D	Estimación de costos capitales	76
ANEXO E	Literatura recomendada para estudios cinéticos y de caracterización	79

Listado de Figuras

- Fig. 1. Estructura jerárquica de la celulosa.
- Fig. 2. Síntesis de DCC mediante oxidación secuencial peryodato-clorito Fig.
3. Oxidación de celulosa mediante peryodato.
- Fig. 4. Modelo de caja negra del proceso de lavado de pulpa (Krotscheck, 2008).
- Fig. 5. Representación del modelo de lavado a contracorriente multietapa.
- Fig. 6. Clasificación de equipos utilizados en el proceso de lavado de pulpa.
- Fig. 7. (a) Fenómeno de osmosis y (b) osmosis inversa. (c) Representación del proceso de osmosis inversa.
- Fig. 8. Representación del proceso de electrodiálisis convencional.
- Fig. 9. Estructura y componentes de un stack de ED.
- Fig. 10. BMED: BP, membrana bipolar; A, membrana de intercambio aniónica; C, membrana de intercambio catiónica; M^+ , catión; X^- , anión; H^+ , ion hidronio; R, ion hidroxilo (OH^-) o metóxido (CH_3O^-). (a) función de la membrana bipolar. (b) producción de ácido y álcali/alcóxido. (c) producción de ácido. (d) producción de álcali.
- Fig. 11. Delimitación del sistema de estudio en habilitación profesional.
- Fig. 12. Metodología general en base a ingeniería conceptual.
- Fig. 13. Escenario 1: Corriente de filtrado enviado a ozonización.
- Fig. 14. Escenario 2A: Filtrado enviado a planta de ED para concentración de $NaIO_4$ preozonización.
- Fig. 15. Escenario 2B: Utilización de planta de RO en diluido de ED para mejoramiento de agua de lavado y maximización de la recuperación de $NaIO_4$.
- Fig. 16. Evaluación del factor de Norden estándar respecto a la eficiencia de lavado y el factor de dilución utilizado.
- Fig. 17. (a) Efecto del DF y la recuperación de ED en la concentración de $NaIO_4$. (b) Efecto del DF y la recuperación de ED en el caudal de concentrado.
- Fig. 18. Efecto en la recuperación de la implementación de una planta de RO.
- Fig. 19. Sistema de pretratamiento MF/UF para RO.
- Fig. 20. Concentración de $NaIO_3$ y cationes multivalentes en (a) corriente de recirculación, (b) corriente de concentrado de ED y (c) concentración en corriente resultante de lavado en ES-2A (1) y ES-2B (2)
- Fig. 21. Efecto de la eficiencia de la etapa de lavado y etapa de regeneración en el OPEX.
- Fig. 22. CAPEX de ciclo recuperativo de $NaIO_4$ según capacidad de procesamiento de la planta.
- Fig. C.1. Síntesis de DAC
- Fig. C.2. Diagrama lavado a contracorriente multietapa Fig.
- C.3. Diagrama proceso de electrodiálisis.
- Fig. C.4. Diagrama osmosis inversa
- Fig. C.5. Diagrama proceso BMED

Fig. D.1. Costos directos para una planta de ED según área requerida

Fig. D.2. Costo directo para una planta pequeña de RO según área de membrana.

Fig. D.3. Factores de Lang para la estimación de costos capitales Fig.

E.1. Mecanismo de sobre-oxidación de celulosa.

Listado de Tablas

Tabla 1. Conversión según condiciones de reacción en la síntesis de DAC.

Tabla 2. Modelos matemáticos que miden la eficiencia del proceso de lavado.

Tabla 3. Clasificación de procesos de separación con membranas.

Tabla 4. Valores típicos en el diseño de ED.

Tabla 5. Requerimientos de procesamiento para balances de materia.

Tabla 6. Caracterización cationes pareados pulpa textil

Tabla 7. Condiciones de entrada y requerimientos en proceso de lavado.

Tabla 8. Requerimientos de producción de planta ED.

Tabla 9. Parámetros de operación de planta RO.

Tabla 10. Requerimientos de producción planta BMED.

Tabla 11. Efecto de la implementación de RO en el costo químico asociado a NaIO_4 .

Tabla 12. Gasto químico detallado inicial y tras recuperación (make-up) para ES-2A.

Tabla 13. Gasto químico detallado inicial y tras recuperación (make-up) para ES-2B Tabla

14. OPEX asociado al gasto químico y consumo energético por escenario.

Tabla 15. Dimensionamiento de los equipos involucrados en el ciclo de recuperación. Tabla

16. CAPEX asociados a cada escenario.

Tabla A.1. Datos termodinámicos utilizados

Tabla A.2. Costo por componente

Tabla C.1. Parámetros geométricos para stack de ED. Tabla

C.2. Parámetros de la solución.

Tabla C.3. Parámetros de funcionamiento de la planta

Tabla C.4. Resultados planta electrodiálisis

Tabla C.5. Composición alimentación a sistema osmosis inversa Tabla

C.6. Flux recomendado según manual.

Tabla C.7. Parámetros involucrados en el diseño de la planta de RO

Tabla C.8. Resultados planta de osmosis inversa

Tabla C.9. Parámetros geométricos membrana

Tabla C.10. Parámetros de la solución

Tabla C.11. Parámetros de producción de planta

Tabla D.1. Metodología de estimación de costos para BMED

Tabla D.2. Parámetros por equipo para estimación de costo de compra

Nomenclatura

CNC	Nanocristales de celulosa
NFC	Nanofibrillas de celulosa
DAC	Celulosa dialdehído
DCC	Celulosa dicarboxílica
AGUs	Unidades anhidroglucosa
P	Carga de pulpa alimentada al lavado
N_{in}	Consistencia de entrada
L_{in}	Flujo volumétrico en la alimentación del lavado
$C_{in,}$	Concentración de sólidos en la alimentación del lavado
WL	Agua de lavado
CWL	Concentración de sólidos en agua de lavado
L_{out}	Flujo volumétrico en la descarga del lavado
N_{out}	Consistencia de descarga
C_{out}	Concentración de sólidos remanente en la descarga
F	Filtrado del proceso de lavado
C_F	Concentración de sólidos en flujo de filtrado
DF	Factor de dilución
E_{10}	Factor de Norden estandarizado
MF	Microfiltración
UF	Ultrafiltración
NF	Nanofiltración
RO	Osmosis inversa
ED	Electrodialisis
AM	Membrana aniónica
CM	Membrana catiónica

BMED	Electrodiálisis con membrana bipolar
CAPEX	Costos fijos o capitales
OPEX	Costos operacionales

1. INTRODUCCIÓN

La celulosa se considera la principal materia prima para reemplazar actuales productos derivados del petróleo y materias primas no renovables (Juho Sirviö, Liimatainen, Niinimäki, & Hormi, 2011), debido a que es el compuesto orgánico más abundante en la tierra y una excelente fuente de material polimérico renovable (Sirvio, Hyvakko, Liimatainen, Niinimaki, & Hormi, 2011). A pesar de esto, el uso de celulosa en aplicaciones de alto valor agregado aún parece ser poco común (Nechyporchuk, Belgacem, & Bras, 2016), pero destaca el interés por parte de la comunidad científica, cuerpos gubernamentales y la industria hacia los materiales nanoestructurados por fibrillas o cristales de celulosa, conocidos como materiales nanocelulósicos (nanocelulosa) (Rol, Belgacem, Gandini, & Bras, 2019; Mohammad, Bwatanglang, Al Balawi, Chavali, & Al-Lohedan, 2020).

Estos materiales exhiben propiedades mecánicas y químicas únicas como una resistencia elevada, alta superficie específica, baja densidad y una alta reactividad por los grupos hidroxilos presentes en su superficie (Dieter Klemm et al., 2011; Missoum, Belgacem, & Bras, 2013), lo cual permite promisorias aplicaciones en la industria del papel, alimenticia y cosmética, entre otras (Dinand, Chanzy, & Vignon, 1999; Dieter Klemm et al., 2006). Sin embargo, hoy en día solo es posible encontrar la producción de este tipo de materiales a escala de laboratorio o piloto, y esto se debe a la baja capacidad de regenerar y reciclar reactivos, la implementación de sistemas de bajo costo que logren resistir condiciones fuertes como en la hidrólisis de celulosa en la producción de nanocristales de celulosa (CNC), y la alta energía que requiere la desintegración mecánica para la producción de nanofibras de celulosa (NFC) (Chauve & Bras, 2014; Tejado, Alam, Antal, Yang, & van de Ven, 2012).

En vista de lo anteriormente expuesto, se han desarrollado diferentes derivatizaciones y pretratamientos químicos que permiten disminuir los requerimientos energéticos, como la oxidación secuencial regioselectiva con peryodato-clorito, donde el derivado de celulosa obtenido tras la primera etapa es la celulosa de dialdehído (DAC). La DAC es biodegradable, biocompatible y es agente precursor de la celulosa 2,3-dicarboxílica (DCC), la cual puede utilizarse en numerosas aplicaciones, principalmente en la producción de NFC y CNC (Liimatainen, Visanko, Sirviö, Hormi, & Niinimaki, 2012; Juho Sirviö et al., 2011). El desarrollo de este método solo existe a escala de laboratorio, sin embargo, la literatura indica que es posible regenerar y reciclar este reactivo disminuyendo notoriamente los costos económicos y riesgos medioambientales (Koprivica et al., 2016).

En este trabajo se propone estudiar el diseño conceptual y la prefactibilidad técnico-económica de un proceso que permita la recuperación y regeneración de NaIO_4 a escala industrial. En la sección 2 se detalla la problemática asociada, en la sección 3 se exponen aspectos generales en la producción de NFC y se revisan procesos relacionados al procesamiento de NaIO_4 y pulpa de celulosa, en la sección 4 se plantean los objetivos del estudio, en la sección 5 la metodología de diseño utilizada, en la sección 6 los resultados obtenidos y finalmente, en la sección 7 se plantean las conclusiones y recomendaciones.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La empresa Bioforest S.A. busca diversificar su mercado en área de celulosa enfocándose en nuevos productos, como las NFC, donde el principal desafío es encontrar una forma eficaz y eficiente de aislarlas debido a que la producción de nanofibrillas conlleva un alto consumo energético (Tejado et al., 2012). Dentro de los diversos métodos de pretratamiento que permiten disminuir la cantidad de energía mecánica necesaria para la obtención de NFC (Henriksson, Henriksson, Berglund, & Lindström, 2007; Liimatainen, Visanko, Sirviö, Hormi, & Niinimäki, 2013; Saito et al., 2009), se encuentra la *oxidación secuencial peryodato-clorito*, siendo este considerado un enfoque superior a, por ejemplo, la oxidación vía TEMPO, debido al menor tamaño de NFC obtenibles y menor energía mecánica requerida (Plappert, Nedelec, Rennhofer, Lichtenegger, & Liebner, 2017). Sin embargo, el uso de peryodato (NaIO_4) tiene dos principales inconvenientes; (1) el precio de este reactivo es aproximadamente de 40 USD/kg, lo que dificulta el escalamiento de este proceso a la industria, ya que el gasto en insumos químicos se vuelve relativamente elevado (Liimatainen, Sirviö, Pajari, Hormi, & Niinimäki, 2013) y (2) el peryodato junto con el yodato (NaIO_3) producido en la reacción de síntesis, son compuestos nocivos para la salud pública y el medioambiente (Patent No. US 4082743A, 1975) y no pueden eliminarse mediante tratamientos estándar o convencionales de aguas residuales industriales (Koprivica et al., 2016). Por lo tanto, la problemática asociada a la viabilidad de la producción de DCC radica en el manejo de residuos y la reutilización y regeneración de reactivos, desde un punto de vista medioambiental y económico.

Por lo anteriormente expuesto, se plantea como solución realizar una ingeniería conceptual de un proceso recuperativo y de regeneración de peryodato, que permita evaluar su prefactibilidad técnico-económica. El proceso abarca la primera etapa oxidativa (oxidación con peryodato) y se diseñó a partir de una revisión de procesos que puedan aplicarse en el procesamiento de pulpa, recuperación de sólidos disueltos y oxidación de NaIO_3 a NaIO_4 . Se tuvieron en consideración procesos de membrana como electrodiálisis y osmosis inversa por sobre procesos como evaporación y cristalización, ya que en general, estos procesos otorgan un fácil manejo debido a la naturaleza iónica de los productos de interés, aumentando el ciclo de vida de las materias primas, mejoras en la eficiencia energética y reducción de riesgos ambientales y de seguridad (Smith, 2016; Stankiewicz & Moulijn, 2000).

La estimación de costos operacionales y capitales se realizó en base a un modelo de balance de materia en estado estacionario generado a partir del procesamiento de 11.000 toneladas anuales de pulpa textil, que dicta los requerimientos de insumos químicos y energéticos, y los requerimientos para el diseño de cada operación unitaria.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1. Celulosa nanofibrilada (NFC)

En la naturaleza, la celulosa es un polímero estructural ubicuo que confiere sus propiedades mecánicas a las células vegetales (Dufresne, 2013). Consiste en un polisacárido constituido por unidades D-glucopiranosil (anhidroglucosas, AGUs) unidas mediante enlaces β -(1,4)-glucosídicos (Gopi, Balakrishnan, Chandradhara, Poovathankandy, & Thomas, 2019), donde la unidad de repetición estructural de la cadena de celulosa se clasifica como celobiosa (Fig. 1) (D. Klemm, Philipp, Heinze, Heinze, & Wagenknecht, 1998). Los grupos hidroxilo asociados a las unidades de celobiosa generadas son responsables de la extensa red de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares de la celulosa, causantes de una alta energía de cohesión, de sus dominios cristalinos y amorfos (Habibi, Lucia, & Rojas, 2010).

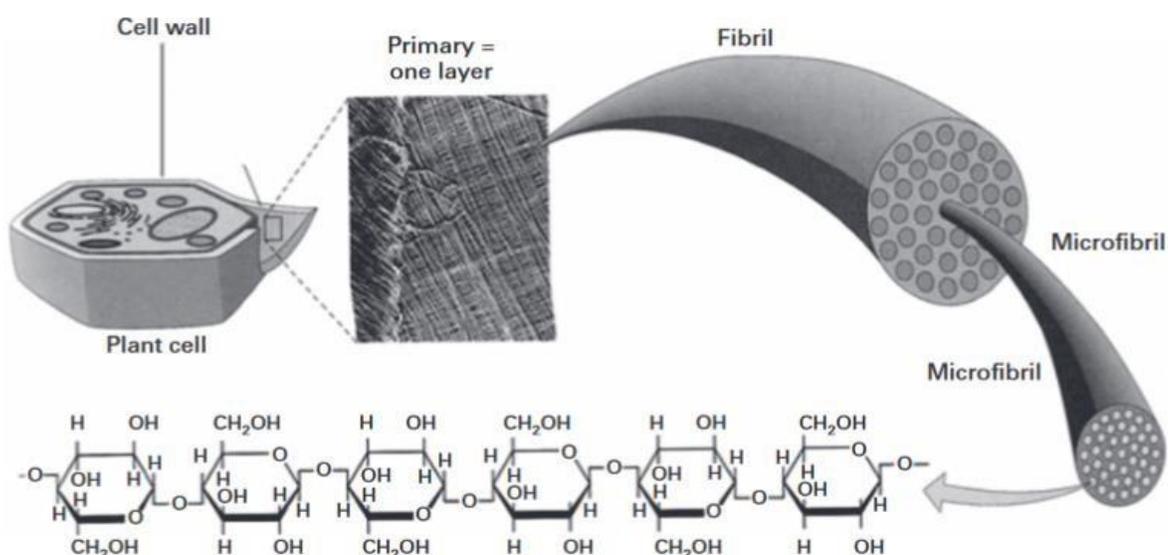


Fig. 1. Estructura jerárquica de la celulosa (Taya et al., 2016).

La celulosa nanofibrilada tiene forma de largas fibrillas con 4-20 nm de diámetro y 500–2000 nm de longitud, lo que otorga una alta relación de aspecto (Abitbol et al., 2016; Nechyporchuk et al., 2016), posee un área superficial específica mayor que la de las fibras presentes en la célula vegetal, también alta cristalinidad, transparencia y buenas propiedades mecánicas (Jonoobi, Mathew, & Oksman, 2012). Presentan además un comportamiento tipo gel en agua con propiedades pseudoplásticas y tixotrópicas (Dieter Klemm et al., 2011).

Las NFC se pueden aplicar como modificador reológico avanzado, debido a su alta viscosidad, siendo útil como estabilizador de emulsiones y reemplazo parcial de aditivos y tensioactivos (Fujisawa, Togawa, & Kuroda, 2017). Además, los avances en ingeniería están limitados por la falta de materiales estructurales sostenibles más ligeros y de alto rendimiento, es este sentido, las NFC se han convertido en una alternativa muy prometedora que ya ha encontrado uso en aplicaciones como refuerzo en plásticos, papeles, adhesivos, filamentos e impresión 3D (Niu et al.,

2018; Reyes, Borghei, King, Lahti, & Rojas, 2019; Yano et al., 2005; Zimmermann, Bordeanu, & Strub, 2010).

3.2. Pretratamientos para la producción de NFC

El principal desafío asociado a la producción de NFC es la alta demanda de energía que requiere la desintegración mecánica en procesos utilizados como homogenización a alta presión (Turbak, Snyder, & Sandberg, 1983). Sin embargo, el impacto del descubrimiento de pretratamientos químicos y pretratamientos enzimáticos (Saito, Nishiyama, Putaux, Vignon, & Isogai, 2006; Pääkkö et al., 2007), los cuales facilitan la desintegración mecánica, permitió que las NFC se volvieran un material más atractivo desde una perspectiva comercial pudiendo reducir el consumo energético de 70.000 kWh/ton hasta 1.000 kWh/ton y obtener dimensiones uniformes y controladas de nanofibras (Eriksen, Syverud, & Gregersen, 2008; Siró & Plackett, 2010). Si bien los pretratamientos enzimáticos son más respetuosos con el medioambiente, los métodos más prometedores actualmente se basan en pretratamientos químicos (Liimatainen et al., 2012).

Desde el reporte de los autores Davis y Flitsch (Davis & Flitsch, 1993) sobre el uso de 2,2,6,6-tetrametilpiridina-N-oxil (TEMPO) en la oxidación regioselectiva de los grupos alcohol primarios en monosacáridos, este proceso se ha vuelto uno de los más ampliamente estudiados (da Silva Perez, Montanari, & Vignon, 2003). Como recopilan Chauve y Bras (Chauve & Bras, 2014), se encuentra ampliamente aplicado a escala de laboratorio y pre-comercial, siendo llevado a escala industrial el año 2017 por Nippon Paper produciendo 500 ton/año (Isogai, 2018), mientras que otros pretratamientos como carboximetilación (Eyholzer et al., 2010), oxidación secuencial peryodato-clorito (Tejado et al., 2012) y microemulsiones (Carrillo, Laine, & Rojas, 2014) se encuentran aún en escalada de laboratorio.

El reactivo TEMPO es tóxico para la vida acuática y puede acumularse en el ambiente (Patankar & Rennecker, 2017). Además, es un insumo relativamente costoso y no existen procesos de recuperación, lo que aumenta los costos y en consecuencia dificulta su implementación en la industria (Delgado-Aguilar et al., 2015; Moon, Martini, Nairn, Simonsen, & Youngblood, 2011). A pesar de eso, la oxidación mediada por TEMPO ha recibido mucha atención debido a las propiedades de los productos obtenidos. La oxidación de peryodato-clorito, por otro lado, no ha sido estudiada a cabalidad. Su utilización está limitada por el desarrollo del método y su producción a gran escala.

3.3. Oxidación secuencial de celulosa mediante peryodato-clorito

La oxidación secuencial de peryodato y clorito es una técnica selectiva para obtener celulosa aniónica del ácido 2,3-dicarboxílico (DCC) (Kim & Kuga, 2001). En la primera etapa, el peryodato oxida selectivamente los grupos hidroxilo vecinales de celulosa en las posiciones 2 y 3 a grupos aldehído, además de romper simultáneamente el correspondiente enlace carbono-carbono del anillo de glucopiranososa para formar celulosa 2,3-dialdehído, seguido de oxidación selectiva de los grupos aldehído usando clorito de sodio (Dalcanale & Montanari, 1986) (Fig. 2).

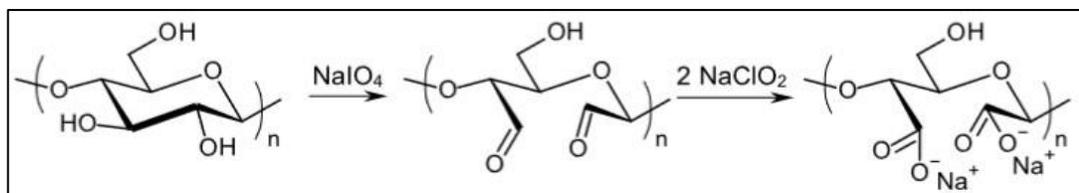


Fig. 2. Síntesis de DCC mediante oxidación secuencial peryodato-clorito (Liimatainen et al., 2012).

La cantidad máxima de grupos carboxilo introducidos por oxidación es de alrededor de 1,7 mmol/g con TEMPO/NaBr/NaClO y 1 mmol/g con TEMPO/NaClO/NaClO₂, mientras que es teóricamente posible alcanzar 3.5 mmol/g utilizando la oxidación secuencial de NaIO₄/NaClO₂ (Tejado et al., 2012). Por el momento, los estudios que han realizado una oxidación secuencial usando NaIO₄/NaClO₂ han reportado cantidades de grupos carboxilo que van de 0,38 a 1,75 mmol/g, disminuyendo la obstrucción de las fibras en el homogeneizador y el número de ciclos para obtener NFC de menor tamaño que las obtenibles vía TEMPO (Kim & Kuga, 2001; Liimatainen et al., 2012; Plappert et al., 2017).

3.3.1. Primera etapa oxidativa con peryodato: síntesis de celulosa dialdehído

El peryodato de sodio es muy útil para derivatizar carbohidratos. Actúa introduciendo grupos aldehído en los carbonos 2 y 3, rompiendo el correspondiente enlace carbono-carbono del anillo de glucopiranososa. El producto obtenido del proceso es celulosa dialdehído (DAC), y una molécula de peryodato se reduce a yodato (Fig. 3) (Kristiansen, Potthast, & Christensen, 2010; Liimatainen, Sirviö, et al., 2013). Debido a su utilidad en el procesamiento de pulpas e importancia en el desarrollo nuevos compuestos derivados, la oxidación de celulosa mediante peryodato ha sido ampliamente estudiada respecto a otros polisacáridos (Rahn & Heinze, 1998).

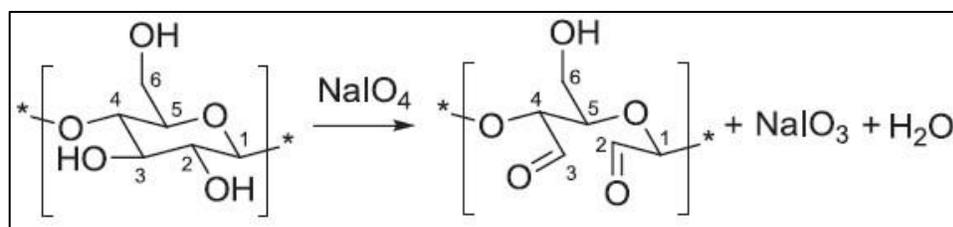


Fig. 3. Oxidación de celulosa mediante peryodato (Sirvio et al., 2011).

Varios estudios han sido realizados para develar los efectos de diversos factores que afectan en la síntesis de DAC. A continuación, se presenta la Tabla 1, que describe brevemente los estudios relacionados.

Tabla 1. Conversión según condiciones de reacción en la síntesis de DAC.

Autor	Razón molar (NaIO ₄ :AGU)	Tiempo de reacción (h)	pH	Temperatura (°C)	Conversión ^a (%)
Varma et al., 2002	0,8	3	3,24	55	14,3
		24	4,6		48
	2	3	3,15		30,4
		24	5,05		100
Sirvio et al., 2011	0,6		4,5	55	2,95
		0,25			
			4,5	75	5,33
			4,5	55	13,6
Larsson et al., 2013	4,1	3	4,5	75	23
		12	-	25	30

^aUnidades de anhidroglucosa a DAC

Los principales factores de estudio son la razón molar entre NaIO₄ y AGU, el tiempo de reacción y la temperatura. Si bien el pH suele ser un factor importante en las reacciones de oxidación de polisacáridos, no presenta un efecto importante en la conversión cuando se trabaja en ambientes ligeramente ácidos, no así la razón molar y el tiempo de reacción. Resulta común observar NaIO₄ en exceso, debido a la baja reactividad de la celulosa (Varma & Kulkarni, 2002). Sin embargo, utilizar NaIO₄ en exceso resulta poco práctico, puesto que produce gran gasto químico y grandes cantidades de desechos que contienen compuestos yodados (Calvini, Gorassini, Luciano, & Franceschi, 2006). Además, esto deriva finalmente en sistemas poco diluidos, pudiendo generar acumulación de sales en sistemas industriales. El tiempo de reacción aumenta considerablemente la conversión y se ha estudiado en un amplio rango, desde cortos tiempos (15 min) hasta, incluso 190 horas (Kim, Kuga, Wada, Okano, & Kondo, 2000).

Por otra parte, la reacción a temperatura ambiente es lenta y se ha demostrado que con un aumento de temperatura se puede obtener mayor rendimiento de reacción en menos tiempo. Sin embargo esta no debe exceder los 55°C, debido al riesgo de liberación de yodo gaseoso como subproducto de la descomposición de NaIO₃ (Varma & Kulkarni, 2002).

Se puede concluir que, en general, para lograr altas conversiones en bajos tiempos de reacción se debe utilizar una alta razón molar. Altas conversiones también pueden conseguirse utilizando baja cantidad de NaIO₄ en largos tiempos de reacción.

El producto DAC es biodegradable y biocompatible (Patent No. WO 2003020191 A1, 2003) y tiene un gran potencial para ser utilizado en varias aplicaciones finales y también servir como intermediario para otros derivados de celulosa. Las posibles reacciones de modificación que puede sufrir el DAC implica el uso de aminas para producir iminas (Wu & Kuga, 2006), y bisulfito, para

producir sulfonatos (Liimatainen, Visanko, et al., 2013). Se han estudiado diferentes derivados de La DAC pueden usarse potencialmente como, por ejemplo, empaquetamiento de columna a base de celulosa en cromatografía acuosa (Kim & Kuga, 2001), mejoramiento de propiedades de barrera en películas de celulosa para embalaje de productos alimenticios (Larsson, Berglund, & Wågberg, 2014), y en aplicaciones médicas tales como un material portador de fármacos (J Sirviö & Iaitos, 2011).

3.4. Ciclo recuperativo de peryodato

En las secciones anteriores se revisó el interés en nuevos productos como DAC, DCC y las NFC mediante la oxidación secuencial peryodato-clorito, reportando algunas ventajas sobre la oxidación vía TEMPO. Sin embargo, para poder implementarlos es obligatorio el desarrollo de un proceso que permita la recuperación y regeneración de reactivos.

3.4.1. Métodos de regeneración de peryodato

Existen múltiples métodos de regeneración de yodato a peryodato reportados en literatura, dentro de los cuales destacan el uso de hipoclorito, ácido per sulfúrico y ozono, descritos a continuación.

McGuire y Mehlretter (McGuire & Mehlretter, 1971) reportaron el uso de hipoclorito como un agente de oxidación secundario en condiciones alcalinas para convertir el yodato formado durante la síntesis de almidón dialdehído de nuevo en peryodato. La reacción forma peraperyodato de sodio insoluble ($\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$), el cual es posible regenerar a ácido metaperyodico (HIO_4) con ácido sulfúrico, generando sulfato de sodio como subproducto. Según su estudio, es posible recuperar el 98% del yodato generado a peryodato, lo cual coincide con los resultados entregados por Liimatainen y colaboradores (Liimatainen, Sirviö, et al., 2013). En este último estudio se utilizó este método para reutilizar el peryodato regenerado en la síntesis de DAC, aumentando la cantidad de grupos aldehído de $0,3 \pm 0,02$ a $0,39 \pm 0,03$ mmol/g de pulpa seca en un tiempo de reacción de 10 min. Esto debido a que los cloruros metálicos reducen la energía de los enlaces de hidrogeno intra e intermoleculares de las fibras, facilitando el ingreso del agente oxidante a los grupos hidroxilos del anillo de glucopiranososa (Sirvio et al., 2011).

En 2002 fue publicada por Besemer una patente para regeneración de peryodato utilizando ácido persulfúrico, el cual se encuentra como una sal mixta bajo el nombre comercial de Oxone® ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) (Patent No. WO 02/48029 A1, 2002). El autor indica que existen varias ventajas en el uso de este reactivo. Tanto el pH y la temperatura de regeneración (pH 4 y 60°C) son similares a las condiciones de síntesis (pH~4 y 55°C), por lo que podría utilizarse un sistema de dos compartimientos para realizar regeneración simultánea, disminuyendo la cantidad de ácidos y álcalis. Sin embargo, no entrega información sobre rendimiento de recuperación ni contenido de grupos aldehído.

Por último, un método promisorio es el uso de ozono como agente oxidante reportado por Koprivica y colaboradores (Koprivica et al., 2016). El ozono es altamente reactivo en medio acuoso debido a su configuración electrónica y se descompone en radicales hidroxilo (OH^\bullet), cuyo poder oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) es mayor al del ozono molecular ($E^\circ = 2,07$) (Forni, Bahnemann, & Hart, 1982). El mecanismo de reacción es bastante complejo ya que involucra numerosas reacciones

secundarias en cadena, y es promovida por la presencia de iones hidróxido (OH^-) (Gardoni, Vailati, & Canziani, 2012).

Los autores reportan una alta eficiencia de regeneración (97%) de peryodato, a partir de bajas concentraciones de $NaIO_3$ (10 mM) en condiciones fuertemente alcalinas (pH 12) y con un bajo tiempo de residencia (10 min), utilizando una concentración ozono en la fase gas (151 mg/L), aunque también para altas concentraciones de $NaIO_3$ (100 mM) con menores concentraciones de ozono en fase gaseosa (23 mg/L). Además, es posible realizar la reacción a temperatura ambiente, y el único subproducto es oxígeno, por lo que representa un método sencillo y seguro, esto último debido a que solo se necesita un generador de ozono, eliminando la necesidad de almacenamiento de reactivos peligrosos como en métodos anteriormente mencionados, y la acumulación de sales y compuestos clorados que acortan la vida útil del equipamiento. Adicionalmente, el ozono es capaz degradar compuestos orgánicos indeseados a CO_2 , lo que funcionaría como protección en subsecuentes etapas que utilizan membranas, mitigando el ensuciamiento orgánico.

3.4.2. Lavado de pulpa

Es evidente que el alto poder oxidante de algunas especies, como el ozono, degradaría la fibra de celulosa, por lo que las sales de interés deben regenerarse de manera separada (Patent No. WO 1998027118 A1, 1998).

Un método de recuperación ampliamente utilizado en la industria de pulpaje es el lavado a contracorriente. El propósito del lavado generalmente es obtener una pulpa libre de sólidos disueltos y maximizar la recuperación de reactivos, típicamente licor negro. Idealmente, el lavado de la pulpa se realiza con el mínimo de agua posible para conservar recursos y disminuir la capacidad de sistemas que procesan el filtrado del lavado (Kukreja, Ray, & Singh, 1998).

El lavado se basa en tres principios básicos: (1) dilución, donde la pulpa alimentada es mezclada con el agua de lavado provocando la dilución del material en el nuevo volumen total; (2) desagüe, en donde se busca reducir la cantidad de sustancias indeseadas en la fibra mediante presión mecánica; (3) y desplazamiento, que se basa en “reemplazar” el licor de la pulpa con el agua de lavado en vez de mezclar ambos líquidos (Krotscheck, 2008). Todos los tipos de equipos de lavado (lavadoras) utilizan estos principios durante el proceso, mejorando cierto tipo de lavado a expensas de otro (Santos & Hart, 2014).

El modelo que usualmente se usa para representar el proceso es de caja negra, en donde existen cuatro corrientes de entrada como se ilustra en la Fig. 4. La carga de pulpa P que entra a cierta consistencia (N_{in}) lleva consigo una cantidad de licor L_{in} que posee una concentración de sólidos C_{in} , se pone en contacto con el agua de lavado (WL). El agua de lavado posee una concentración C_{WL} y como resultado la pulpa se descarga con una cantidad de licor L_{out} (consistencia N_{out}) y una concentración de sólidos C_{out} . El flujo filtrado producido (F) arrastra los sólidos y lleva una concentración C_F (Kopra, Kari, Harinen, Tirri, & Dahl, 2012).

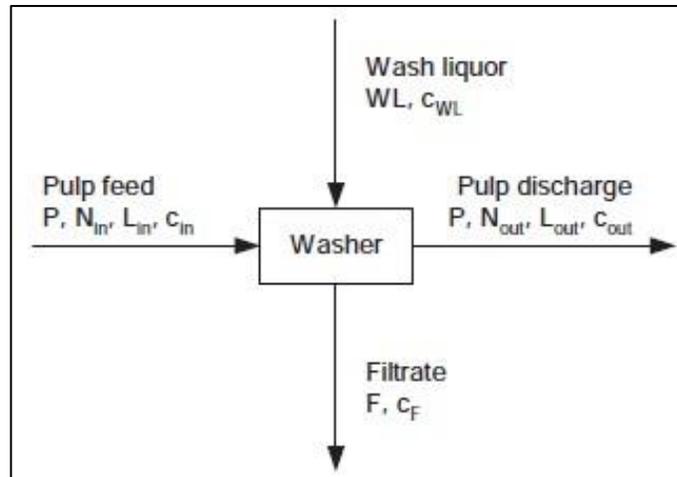


Fig. 4. Modelo de caja negra del proceso de lavado de pulpa (Krotscheck, 2008).

Existen varios modelos matemáticos que permiten medir el desempeño del proceso de lavado. Los más comunes se presentan a continuación en Tabla 2. Cotrogino los divide en tres categorías: uso de agua, remoción de soluto, eficiencia del equipo (Crotogino, Poirier, & Trinh, 1987):

Tabla 2. Modelos matemáticos que miden la eficiencia del proceso de lavado (Krotscheck, 2008).

Parámetro	Fórmula	Ec.
Uso de agua		
Factor de dilución, DF	$DF = \frac{WL - L_{out}}{P}$	1
Ratio de lavado, LR1	$LR_1 = \frac{WL}{L_{out}}$	2
Ratio de lavado, LR2	$LR_2 = \frac{F}{L_{in}}$	3
Remoción de soluto		
Ratio de desplazamiento, DR	$DR = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in} - C_{WL}}$	4
Rendimiento de lavado, Y _L	$Y_L = 1 - \frac{L_{out}C_{out}}{L_{in}C_{in}} = \frac{FC_F}{L_{in}C_{in}}$	5
Eficiencia del equipo		
Factor de Norden estandarizado, E ₁₀	$E_{10} = \frac{\log\left(\frac{L_{in}}{L_{out}} \frac{C_{in} - C_F}{C_{out} - C_{WL}}\right)}{\log\left(1 + \frac{DF}{9}\right)}$	6

El factor de dilución (DF) es el único parámetro en relación con la carga de la pulpa y más utilizado en términos prácticos y expresa la cantidad de agua de lavado que se utiliza con relación a la consistencia de salida de la pulpa. Por otra parte, del balance global de materia (Ec. 7) se desprende la cantidad de flujo de filtrado del proceso. Un mayor factor de dilución DF implica un mayor flujo de filtrado.

$$WL - L_{out} = F - L_{in} \quad (7)$$

El lavado es eficiente cuando el agua de lavado (WL) es suficiente para diluir los sólidos y desplazarlos en el filtrado, y en la práctica DF tiene valores entre 1 a 4 toneladas de agua por tonelada de pulpa seca ($t\ t^{-1}$), y debido a las limitaciones de transporte en la extracción de sólidos de la pulpa y su relación con los principios de lavado anteriormente mencionados, el DF no debe ser negativo y como mínimo igual a cero (Krotscheck, 2008).

La razón de licor de lavado definidos como balances de licor y permanecen aproximadamente iguales si no hay cambios en la consistencia de entrada o salida de pulpa.

La razón de desplazamiento determina la cantidad de sólidos disueltos removidos en el lavado. Este no suele ser el parámetro más adecuado para determinar la eficiencia del lavado ya que no considera la cantidad de agua empleada en el proceso. El rendimiento de lavado en cambio, permite conocer el flujo de sólidos que son removidos en el filtrado (Kopra et al., 2012).

El factor de Norden indica la eficiencia de lavado de la etapa tomando en cuenta la cantidad de agua de lavado utilizada. Este se define como el número de etapas ideales en serie para lograr los requerimientos de lavado, y es característico de cada equipo y las condiciones de operación de este. Al estandarizarlo (descarga de la pulpa con consistencia del 10%) es útil en el diseño y comparación entre equipos. Cabe destacar que este factor hace referencia a la eficiencia del modelo de caja negra de un equipo o de un sistema entero, mas no al funcionamiento interno del equipo. Además, el valor E_{10} para cada etapa es aditivo y el resultado indica el valor total del proceso (Kopra et al., 2012).

3.4.2.1. Lavado multi etapa

Frecuentemente, una sola etapa no es suficiente para alcanzar los requerimientos de lavado necesarios, por lo que se pueden utilizar varios equipos en serie o un solo equipo de lavado multietapa. El número de etapas depende principalmente de la eficiencia de lavado necesaria, el tipo de pulpa y las características del licor (Krotscheck, 2008).

Las plantas modernas de lavado utilizan el principio de lavado a contracorriente, en donde el agua de lavado fluye en sentido contrario al flujo de pulpa, ingresando en la última etapa recorriendo el sistema hasta la primera (Fig. 5). La de filtrado que sale de la primera etapa contiene una alta concentración de reactivos recuperados lista para su procesamiento (Krotscheck, 2008).

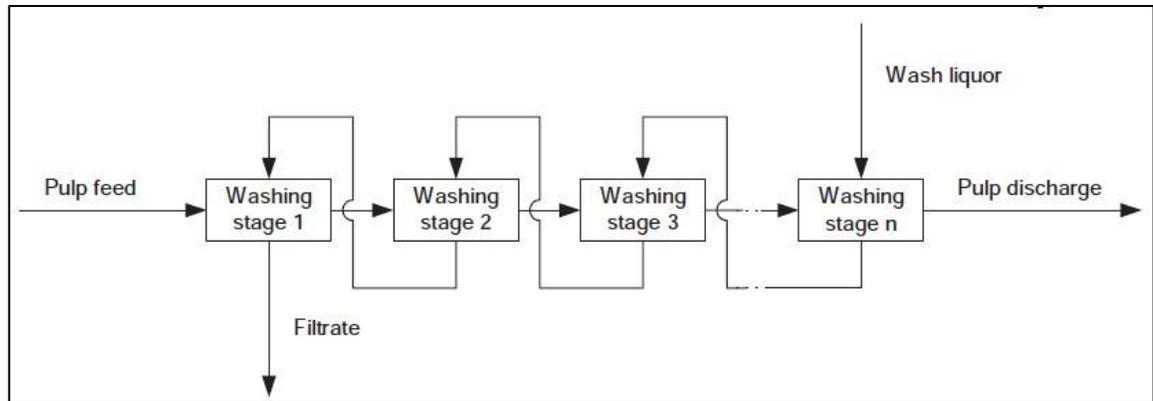


Fig. 5. Representación del modelo de lavado a contracorriente multietapa (Krotscheck, 2008).

Respecto a los equipos utilizados, por muchos años los tambores rotatorios de vacío han sido dominantes en los sistemas de lavado, sin embargo, actualmente existen diferentes sistemas y combinaciones de equipos que permiten altos desempeños (Bajpai, 2018). A continuación, se presenta una comparación de equipos respecto a distintos parámetros de operación.

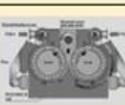
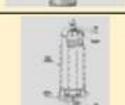
Washer Type	Thumbnail Pic	Feed Consistency %	Discharge Consistency %	DR	E ₁₀
Vacuum Washer		1-3	12-14	0.7-0.8	2-4
Multistage Pressure Washer		4-10	12-14	0.8-0.85	4-5
Dewatering Press		3-5	30-35	0	2-4
Wash Press		3-5	30-35	0.4-0.6	4-5
Atmospheric Diffuser		8-12	8-12	0.8-0.85	3-5
Pressure Diffuser		8-12	8-12	0.85-0.9	4-6

Fig. 6. Clasificación de equipos utilizados en el proceso de lavado de pulpa (Bajpai, 2018).

3.4.3. Métodos de recuperación de sales

A escala industrial, el uso de evaporación y cristalización como métodos de recuperación de sales son clásicamente utilizados. Sin embargo, su uso implica condiciones de operación medianamente elevadas, problemas de polución y grandes requerimientos de espacio (Ojovan & Lee, 2014). Existen otros métodos cuya implementación es más reciente, que son los procesos de separación de membrana. Estos procesos permiten operaciones a temperaturas muy suaves, generación de subproductos contaminantes casi nula según la aplicación y un uso eficiente del agua (Strathmann, 2004).

Tabla 3. Clasificación de procesos de separación con membranas (Richardson, Harker, & Backhurst, 1991).

Nombre del proceso	Fuerza impulsora	Rango de tamaño	Ejemplos de materiales separables
Microfiltración (MF)	Gradiente de presión	10 – 0,1 μm	Células microbianas.
Ultrafiltración (UF)	Gradiente de presión	< 0,1 μm – 5 nm	Coloides, macromoléculas (proteínas).
Nanofiltración (NF)	Gradiente de presión	~ 1 nm	Sales disueltas, moléculas orgánicas.
Osmosis inversa (RO)	Gradiente de presión	< 1 nm	Sales disueltas, moléculas orgánicas.
Electrodialísis (ED)	Gradiente de campo eléctrico	< 5 nm	Sales disueltas

* MF, UF, NF, RO y ED corresponden a las abreviaturas utilizadas en este trabajo para simplificación.

Basándose en el tamaño del poro, las membranas se clasifican en membranas de MF, UF, NF y RO. Las membranas de microfiltración y ultrafiltración pueden remover principalmente moléculas orgánicas, como proteínas, bacterias y levaduras, lo cual es de gran interés cuando se trata de desinfección del agua. Por su parte, NF y RO poseen el menor tamaño de poro. Las membranas de NF alcanza una remoción del 50% de iones monovalentes y cerca del 90% de los iones divalentes, mientras que RO logra una remoción sobre el 98% de iones monovalentes (Kucera, 2010), una característica interesante debido a la monovalencia del ion peryodato.

El último proceso de la tabla corresponde a ED, cuya principal diferencia radica en la fuerza impulsa utilizada, que corresponde a un gradiente de potencial eléctrico. ED permite una remoción de las sales disueltas y recuperación por sobre el 95% y su principal ventaja radica en la membrana, ya que estas resisten mayores temperaturas, poseen menor susceptibilidad a ensuciamiento, incrustaciones y ataque químico (Strathmann, 2004).

La principal característica de este tipo de procesos consiste en la capacidad de separar un flujo de sales concentradas (concentrado o rechazo) y recuperar un flujo de agua de baja concentración

(diluido). Por lo tanto, la recuperación es un parámetro importante a la hora de diseñar plantas en función de ciertos requerimientos, y se define como el cociente entre el caudal de diluido que sale del proceso y el caudal de alimentación (Ec. 8).

$$R (\%) = \frac{\text{Caudal diluido}}{\text{Caudal de entrada}} \cdot 100 \quad (8)$$

3.4.3.1. Osmosis inversa (RO)

La osmosis es un proceso natural que aparece entre dos líquidos separados por una membrana semipermeable. Al producirse una diferencia de concentración, el líquido de menor concentración se moverá por la membrana hacia el de mayor concentración hasta igualar la presión osmótica en ambos compartimientos (Fig. 7a). Cuando se aplica una presión externa al líquido de mayor concentración, este fluirá hacia el de menor concentración hasta que se iguale la presión osmótica de ambos fluidos, lo que se conoce como osmosis inversa (Fig. 7b) (Ibrahim, Isloor, & Farnood, 2020).

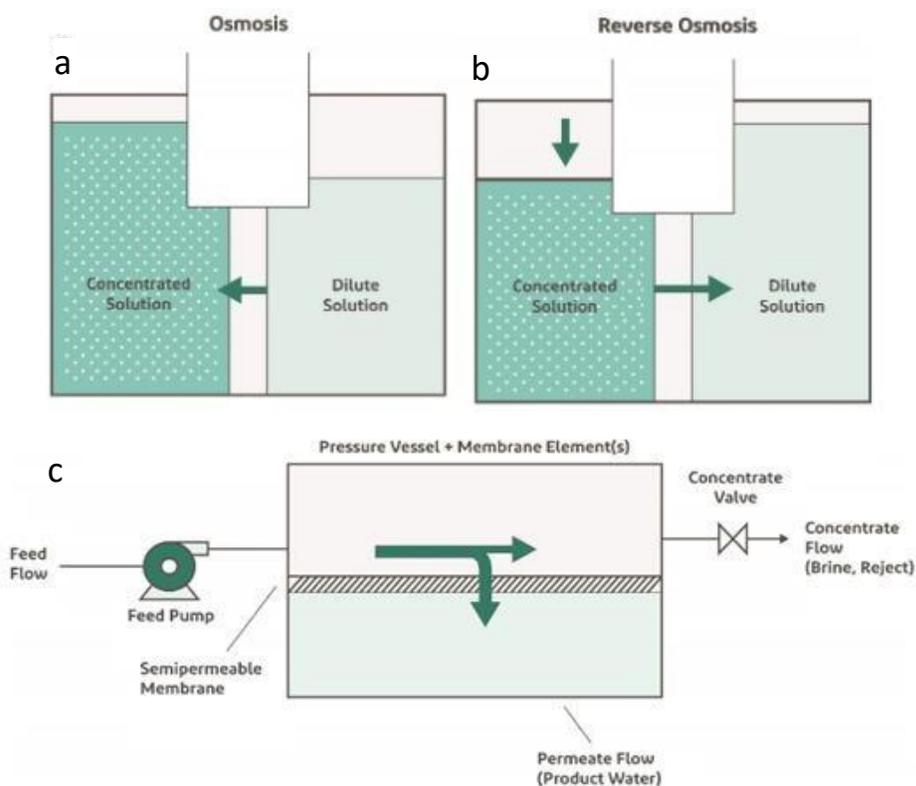


Fig. 7. (a) Fenómeno de osmosis y (b) osmosis inversa. (c) Representación del proceso de osmosis inversa (DOW, 2013).

En la práctica, la RO es aplicado como un proceso de filtración de flujo cruzado. Una bomba de alta presión envía la alimentación hasta el tubo presurizado que contiene una cierta cantidad de elementos de membrana (de 2 a 8 elementos por tubo), en donde se separa en un flujo de baja

salinidad o purificado, que comúnmente se denomina como permeado, y en otro de alta salinidad o concentrado denominado rechazo (Fig. 7c) (DOW, 2013).

El desempeño del sistema de membranas depende estrictamente de las características del flujo de alimentación y los requerimientos de producción, es decir, la capacidad de tratamiento del sistema. El modo de operación batch se utiliza en sistemas a pequeña-mediana escala y el sistema continuo cuando un flujo constante y homogéneo de permeado es requerido. (DOW, 2013).

La alimentación a los sistemas de RO debe realizarse a altas presiones para superar la presión osmótica de la alimentación, por lo que este parámetro depende de la calidad de la alimentación y la recuperación requerida. Una sobrepresión puede dañar los elementos de membranas que están limitados a una presión máxima comprendida entre 70 a 80 bar aproximadamente (Hoffman, 2008).

3.4.3.2. Electrodialisis convencional (ED)

El proceso de ED es comúnmente utilizado para la desalinización de agua (Strathmann, 2010). Consiste en un proceso electroquímico en donde la solución de electrolitos es bombeada hacia una serie de celdas, las cuales están formadas por membranas de intercambio iónico separadas por espaciadores. Al aplicarse una diferencia de potencial a los electrodos, se genera un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora, provocando la migración de los iones hacia su electrodo de carga contraria. Los aniones migran hacia el ánodo atravesando las membranas de intercambio aniónicas (AMs) que poseen carga positiva, y siendo retenidos por las membranas de intercambio catiónicas, de carga negativa (CMs). Contrariamente, los cationes migran hacia el cátodo atravesando las CMs y siendo retenidas por las AMs. Es decir, las membranas permiten el paso de su contra-ion (ion de carga contraria) y restringen a sus co-iones (iones de igual carga) (Fig. 8) (Lee, Sarfert, Strathmann, & Moon, 2002).

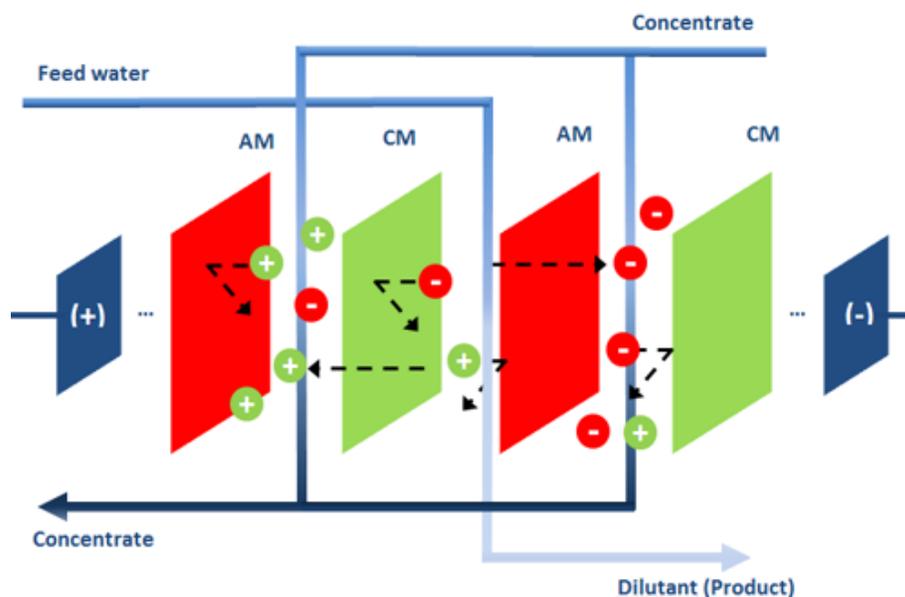


Fig. 8. Representación del proceso de electrodialisis convencional (Lenntech, 2020).

Los flujos de entrada y salida de ambos tipos de celdas son independientes, lo que se logra mediante agujeros coincidentes alternados en los marcos de los espaciadores, que a su vez coinciden con los agujeros de todas las membranas y de los marcos finales que soportan la pila. Al conjunto formado por una membrana intercambiadora de cationes, una celda de concentrado, una membrana intercambiadora de aniones y una celda de diluido se le denomina par de celdas, el cual forma una unidad repetitiva (Fig. 9). Una o más unidades repetitivas se colocan entre dos electrodos, formando una pila o *stack* (Rousseau, 1987; Strathmann, 2010).

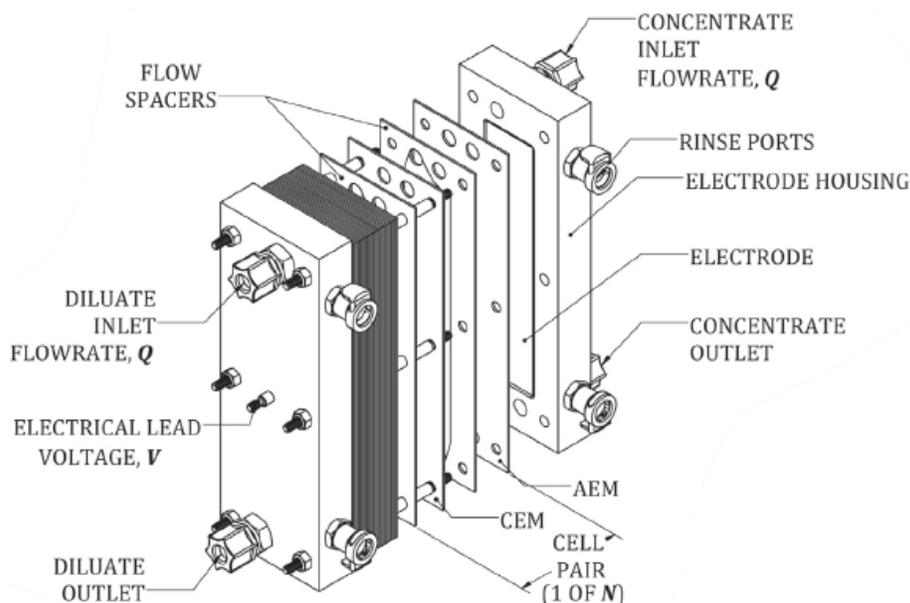


Fig. 9. Estructura y componentes de un stack de ED (Shah, Wright, Nepsky, & Winter, 2018).

El rendimiento de los procesos de separación de membranas de intercambio iónico en aplicaciones prácticas no es solo una función de las propiedades de la membrana y la composición de la solución de alimentación, sino que también está determinado por varios parámetros de diseño de procesos y equipos, como la construcción de la pila, es decir, la geometría de la celda y la configuración del espaciador, las velocidades del flujo de alimentación y el modo de operación, como operación discontinua o continua con corrientes de flujo a contracorriente o co-corriente (Strathmann, 2004). Algunos valores típicos de las características de construcción y operación se presentan en Tabla 4.

Tabla 4. Valores típicos en el diseño de ED (Tsiakis & Papageorgiou, 2005).

Energía de desalación, kWh/m ³	Cercano a 1 kWh/m ³
Caída de presión total, atm	1,00 – 6,00
Energía de bombeo, kWh/m ³	0,05 – 1,50
Velocidad lineal, m/s	0,01 – 0,40
Número de celdas por etapa	50 – 500
Factor sombra	0,60 – 0,75
Utilización de corriente	0,70 – 0,90
Resistencia total de membranas, Ω m ²	0,0003 – 0,0007
Recuperación, %	< 0,95
Espesor de celda, m	0,0004 – 0,002
Ancho de membrana, m	0,40 – 0,60
Largo de membrana, m	0,70 – 1,60

Uno de los parámetros fundamentales del proceso es la densidad de corriente aplicada, que se define como la corriente aplicada por unidad de área de membrana. Los sistemas de ED presentan un valor restrictivo denominado como densidad de corriente límite (LCD). Mientras transcurre el proceso, la concentración de sales en la superficie de la membrana en el compartimiento diluido comienza a disminuir, mientras que en el compartimiento ocurre el efecto contrario, lo que se denomina polarización de la concentración. Cuando el sistema alcanza la LCD, la concentración del compartimiento diluido tiende a cero, es decir, no hay iones disponibles para el transporte de corriente, por lo tanto, la caída de voltaje incrementa drásticamente resultando en un alto consumo energético y en un aumento de la disociación del agua. Este último efecto produce pérdidas en la utilización de corriente y drásticos cambios de pH que pueden generar precipitación de iones multivalentes. En la práctica se recomienda trabajar con un factor de seguridad entre 70 – 90% para evitar alcanzar la LCD (Strathmann, 2004).

3.4.3.3. Electrodiálisis con membranas bipolares (BMED)

El proceso de BMED es una variante de ED en el cual se incluyen membranas bipolares junto varias membranas homopolares. Las membranas bipolares inducen la disociación del agua, como se indica en la Fig. 10a.

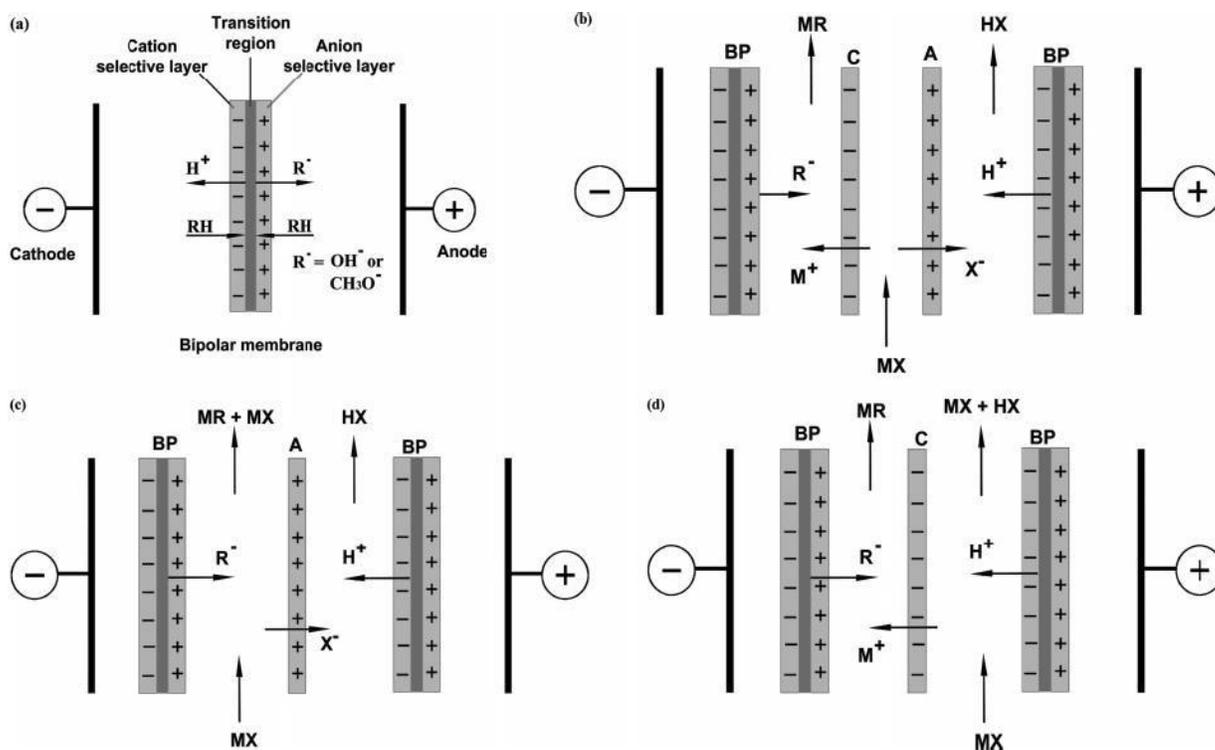


Fig. 10. BMED: BP, membrana bipolar; A, membrana de intercambio aniónica; C, membrana de intercambio catiónica; M^+ , catión; X^- , anión; H^+ , ion hidronio; R, ion hidroxilo (OH^-) o metóxido (CH_3O^-). (a) función de la membrana bipolar. (b) producción de ácido y álcali/alcóxido. (c) producción de ácido. (d) producción de álcali.

Al ingresar una sal M^+X^- disuelta, en nuestro caso $NaIO_4$, en el compartimiento de en medio, los iones migran a su cátodo de carga contraria, concentrando en el compartimiento de la derecha los iones hidronio generados con el anión de la sal disuelta, produciendo ácido (HIO_4). Contrariamente, se concentran los iones hidroxilo con el catión recuperando álcali ($NaOH$) (Fig. 10b) (Huang & Xu, 2006). Esto permite ajustar el pH de la solución que se recircula hacia la síntesis de DAC y recuperar hidróxido de sodio para reutilizar en la etapa de regeneración.

Existen tres tipos de configuración de membranas: de tres compartimientos, de dos compartimientos con membrana catiónica (Fig. 10c) y de dos compartimientos con membrana aniónica (Fig. 10d). La primera configuración permite obtener ácido, álcali y un caudal con sal diluida. La segunda configuración permite producir ácido y la tercera, álcali. La configuración de membranas dependerá de los requerimientos prácticos (Huang & Xu, 2006).

Según Strathmann, (2004), a densidad de corriente óptima en un proceso de disociación de agua por electrodiálisis depende en gran medida del equipo, y especialmente de los costes y la vida de la membrana. La densidad de corriente que se aplicará en la disociación de agua electrodiálítica, con membranas bipolares se determina principalmente por consideraciones económicas. En aplicaciones prácticas la densidad de corriente aplicada no suele superar los 1000 A/m^2 .

A pesar de que BMED no es un proceso de concentración de sales, se incluye en esta sección por ser una variante de ED que además permite optimizar el consumo químico al proporcionar el ácido y álcali necesario para las etapas de reacción.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

Desarrollar ingeniería conceptual de un ciclo de recuperación y regeneración de peryodato de sodio para el proceso de síntesis de celulosa dialdehído.

4.2. Objetivos específicos

- Estudiar las distintas operaciones unitarias que permitan el procesamiento eficiente de peryodato y pulpa de celulosa.
- Diseñar las operaciones unitarias seleccionadas a partir de los requerimientos proporcionados por el balance de materia.
- Evaluar criterios que permitan asegurar la prefactibilidad técnica del proceso diseñado.
- Analizar la economía del proceso, a partir de la estimación de costos capitales y operacionales.

5. METODOLOGÍA

La metodología de se enmarca dentro del concepto de ingeniería conceptual, el cual permite conocer la viabilidad del proyecto con un $\pm 30\sim 50\%$ de error en la estimación (Corzo, 1972; R. K. Sinnott, J. M. Coulson, 2005).

La ingeniería conceptual es un proceso iterativo cuyo fin es abordar la problemática descrita en la sección 2. La planificación parte recopilando información (sección 3.3.) sobre los distintos procesos relacionados con, principalmente, la naturaleza física y química de los reactivos involucrados en la primera oxidación de la secuencia oxidativa peryodato-clorito (Fig. 11)

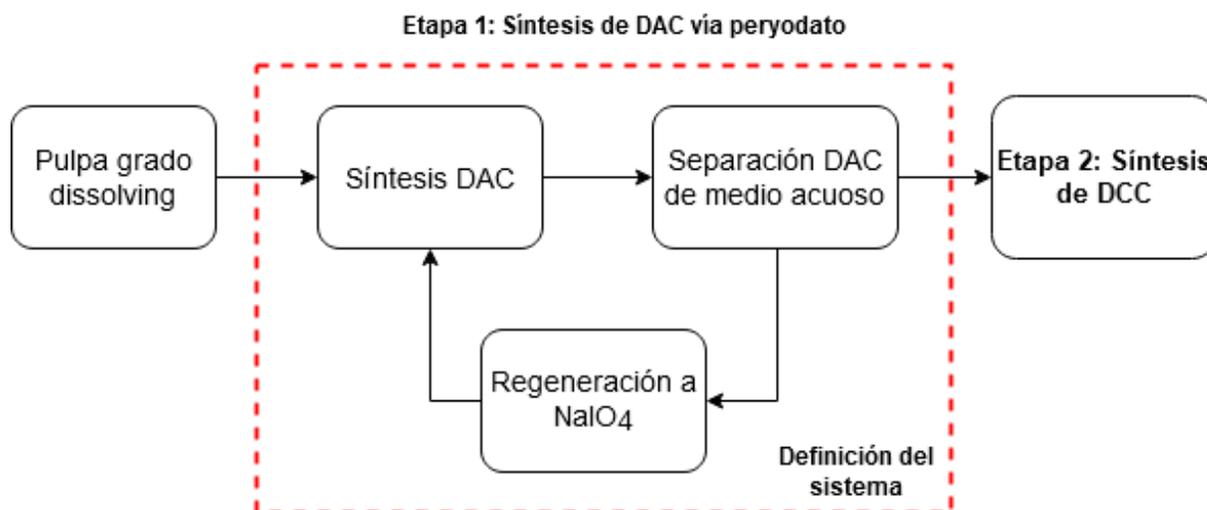


Fig. 11. Delimitación del sistema de estudio en habilitación profesional (Fuente: elaboración propia).

El resultado de esta revisión es la selección de distintas operaciones unitarias cuya combinación tiene una serie de implicancias técnico-económicas. Esto genera distintos conceptos preliminares los cuales son parte de los resultados, y son discutidos y posteriormente descartados por distintos criterios técnicos, que en general buscan disminuir el tamaño de los equipos, minimizar el uso de agua y gasto químico, y trabajar por debajo de los límites de solubilidad para evitar acumulación de sales en el sistema. Se estudiaron 3 principales escenarios, denominados **ES-1**, **ES-2A** y **ES2B**. Esto se resume en la Fig. 12, que detalla la estructura general de la habilitación profesional.

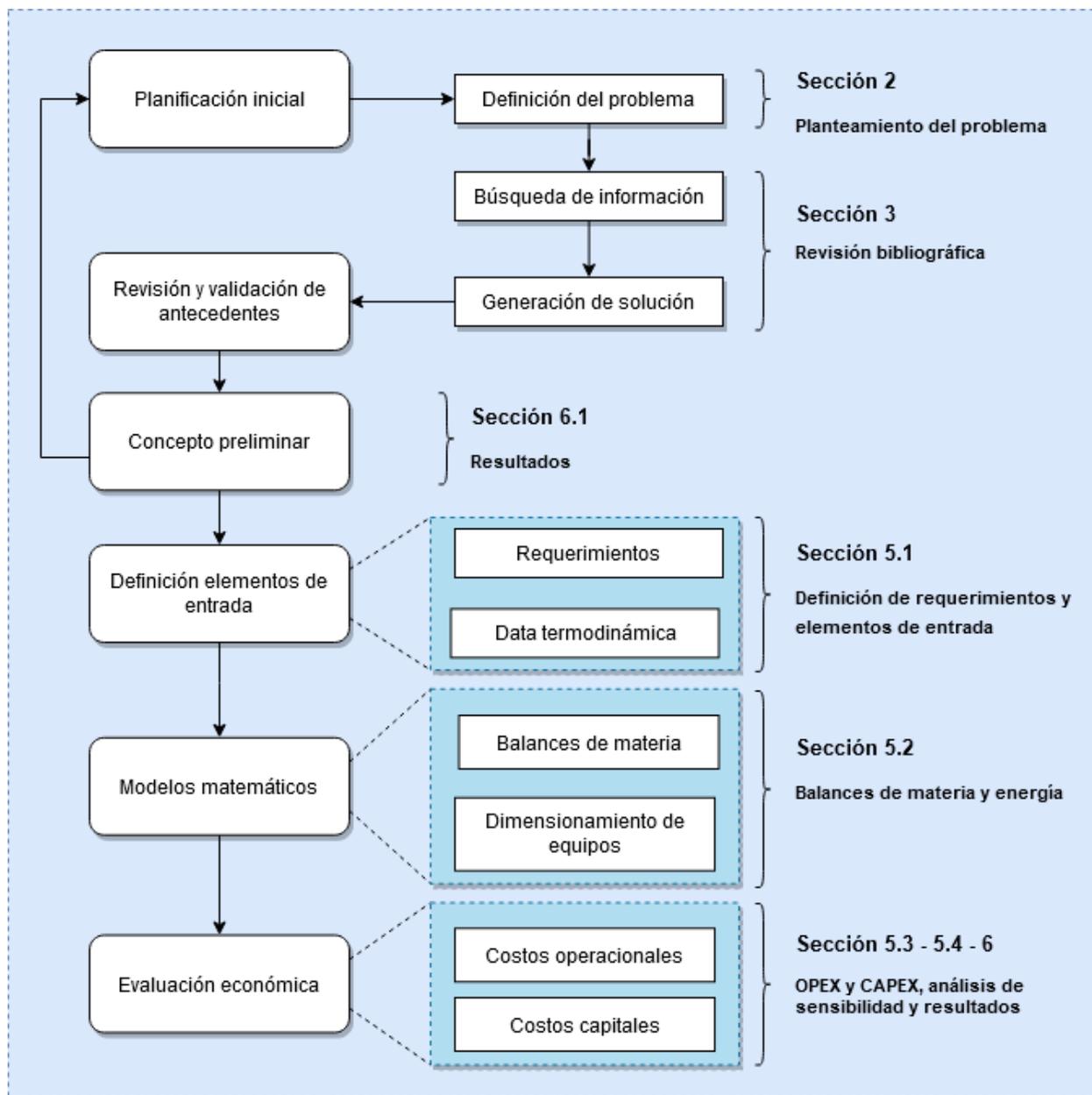


Fig. 12. Metodología general en base a ingeniería conceptual (Corzo, 1972).

5.1. Definición de requerimientos y elementos de entrada

Los requerimientos y condiciones en los cuales se basan los balances de materia y energía se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Requerimientos de procesamiento para balances de materia.

Requerimientos	Valor	Unidad
Consumo NaIO ₄	7330	ton/año
Consumo pulpa	11113	ton/año
Tiempo de operación	7920	h

El costo por reactivos utilizados y sus propiedades fisicoquímicas se presentan en Tabla 5 en Anexo A.

El contenido de iones metálicos apareados a la pulpa se obtuvo de sección 11.3.2.8, *Pulp Handbook* (Sixta, 2008), para pulpa textil PHK.

Tabla 6. Caracterización cationes pareados pulpa textil.

Iones metálicos	Valor	Unidad
Calcio	17,5	ppm
Magnesio	32,5	ppm
Manganeso	0,4	ppm
Hierro	4	ppm
Silicio	15	ppm

5.2. Balances de materia y energía

Para estimar los flujos de cada corriente, los balances de materia se realizaron utilizando el software Excel[®], teniendo en consideración distintos parámetros (rendimientos, velocidades, concentraciones, etc) según lo reportado en literatura. Además, se utilizaron diagramas PBD para la esquematización de cada escenario propuesto, expuestos en Anexo B.

5.2.1. Síntesis de DAC

- **Balance de materia**

El balance de materia de la etapa de síntesis se calculó como un balance de materia con reacción, utilizando un rendimiento del 14% según las condiciones especificadas por Sirvio et al., 2011. Esto se detalla en el Anexo C.1.

- **Estimación y diseño**

La literatura respecto a expresiones cinéticas para la obtención de un volumen para el reactor es limitada, por lo que la estimación de esta etapa se realizó utilizando la Ec. 11 para un reactor CSTR ideal.

$$\tau = \frac{\text{Volumen}}{\text{Caudal}} \quad (11)$$

El tiempo de residencia contiene implícitamente la cinética de reacción a las condiciones anteriormente mencionadas. El caudal corresponde al flujo volumétrico de agua y pulpa que entran al sistema.

5.2.2. Lavado a contracorriente

La etapa de lavado a contracorriente busca el máximo rendimiento de extracción. Fue diseñada según indica Krotscheck, (2008) mediante balance de agua y sólidos disueltos. Las condiciones de entrada y requerimientos de lavado se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones de entrada y requerimientos en proceso de lavado.

Parámetro	Valor	Unidad
Carga de alimentación (P)	1,4	ton/h
Consistencia de entrada (N _{in})	10	%
Consistencia de salida (N _{out})	15	%
Factor de dilución (DF)	2	
Eficiencia de lavado (Y _L)	99	%

- **Balance de materia**

Se consideraron los flujos de entrada (alimentación de la pulpa y agua de lavado) y flujos de salida (descarga de la pulpa y filtrado) del sistema, siendo este una caja negra en la cual el agua de lavado circula desde la *n-ésima* etapa hasta la primera etapa. Esto se detalla en Anexo C.2.

• **Estimación y diseño**

La selección del número de equipos necesarios se realizó en base al factor de Norden normalizado (E_{10}) total del proceso, el cual es la adición del E_{10} del n-ésimo equipo en serie (Ec. 12).

$$E_{10}^{total} = \sum_{i=1}^n E_{10-n} \tag{12}$$

5.2.3. Electrodiálisis

El balance de materia, diseño, y cálculo de requerimiento energético se realizó según indica Lee, Tsiakis y sus respectivos colaboradores (Lee et al., 2002; Tsiakis & Papageorgiou, 2005). Los requerimientos de planta se resumen en la Tabla 8. La remoción supuesta fue seleccionada según lo indicado como valor máximo típico en manual *Electrodialysis and Electrodialysis Reversal* (American Water Works Association, 1999),

Tabla 8. Requerimientos de producción de planta ED.

Parámetro	Valor	Unidad
Recuperación (R_{ED})	50	%
Remoción	95	%
Conc. Diluido (C^d)	0,527	mol/L
Conc. Concentrado (C^c)	0,028	mol/L

• **Balance de materia**

El modo de operación corresponde a *feed and bleed*, el caudal de alimentación se divide en dos corrientes: alimentación al compartimiento diluido y alimentación al concentrado, en donde la cantidad de flujo enviado al compartimiento diluido depende la recuperación deseada. Esto produce que un compartimiento posea mayor flujo que el otro, provocando deformaciones en los espaciadores. Para evitarlo, se recircula una parte del diluido y del concentrado a su respectiva alimentación para que el flujo dentro de los compartimientos sea idéntico. Las ecuaciones para el balance de materia de este sistema se presentan en Anexo C.3.

• **Estimación y diseño**

Para diseñar y operar una pila de electrodiálisis, ciertos parámetros del proceso deben ser considerados y controlados, como la concentración de la solución de alimentación y las concentraciones de diluido y concentrado deseadas. Esto es fundamental en la estimación de los principales parámetros de diseño, tales como la intensidad de corriente aplicada, el área y energía requerida. La metodología de diseño y ecuaciones utilizadas se resumen en Anexo C.3.

5.2.4. Ozonización

Los requerimientos en la etapa de ozonización se calcularon mediante balances de materia en consideración de los resultados de los autores Koprivica et al., (2016).

- **Balance de materia**

El balance de materia se realizó de manera análoga a la etapa de síntesis de DAC.

- **Estimación y diseño**

El dimensionamiento del tanque de ozonización se realizó de manera análoga al reactor de síntesis de DAC.

El generador de ozono fue seleccionado para una producción de O₃ por sobre los 80 g/h, simulando las condiciones del estudio mencionado. La producción de ozono (P_{O₃}) se calcula mediante la Ec. 13, para una concentración de ozono en la fase gas (C_{O₃, gas}) de 23 mg/L, y un caudal de gas (Q_{gas}) de 50 L/min.

$$P_{O_3} = Q_{gas} \cdot C_{O_3, gas} \quad (13)$$

5.2.5. Osmosis inversa

La estimación de esta etapa se realizó según indica Hoffman, (2008) en adición a los criterios indicados en *FilmTec™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual* (DOW, 2013) y los elementos de membrana de la misma empresa. Los requerimientos y parámetros designados se resumen la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros de operación de planta RO.

Parámetro	Valor	Unidad
Recuperación	39	%
Rechazo de sales	97	%

- **Balance de materia**

El balance de materia se ilustra en Anexo C.4, como una caja negra en donde se obtiene una corriente de permeado y rechazo a partir de la alimentación.

- **Estimación y diseño**

La recuperación de sistemas de agua salobre es limitada por la solubilidad de sales poco solubles (aproximadamente el 90% del máximo). Esto debe ser acorde además al tipo de elemento de membrana, que se escoge según la aplicación, la capacidad del sistema, el tipo de agua de alimentación y su contenido de TDS, el potencial de ensuciamiento, calidad de producción requerida y aspectos energéticos. El procedimiento de diseño se detalla en Anexo C.4.

5.2.6. Electrodialisis con membranas bipolares

El proceso de BMED fue diseñado según lo indicado en el capítulo 5 de *Ion-Exchange Membrane Separation Processes* (Strathmann, 2004). Los requerimientos de producción se detallan a continuación en la Tabla 10.

Tabla 10. Requerimientos de producción planta BMED.

Alimentación de sal (NaIO_4)		
Parámetro	Valor	Unidad
Concentración NaIO_4	0,52	mol/L
Caudal	172,10	L/h
Flujo molar	0,09	kmol/h
Producción de álcali (NaOH)		
Parámetro	Valor	Unidad
Concentración NaOH	4,80	mol/h
Caudal	16,00	L/h
Flujo molar	0,86	kmol/h
Producción de ácido (HIO_4)		
Parámetro	Valor	Unidad
Concentración HIO_4	0,06	mol/L
Caudal	172,10	L/h
Flujo molar	0,01	kmol/h

• Balance de materia

Se seleccionó una configuración *feed and bleed* para el compartimiento de álcali y continuo para el compartimiento de ácido. Esto se detalla en Anexo C.5.

• Estimación y diseño

El diseño de una planta de BMED es muy similar a una planta de ED convencional, y se necesita estimar los mismos parámetros: densidad de corriente aplicada, área, y consumo energético. Esto se detalla en Anexo C.5.

5.3. Economía del proceso

Los costos asociados al proceso corresponden al costo operacional (OPEX) y costo capital fijo (CAPEX).

5.3.1. Costos fijos

Los costos fijos son lo que, a corto plazo, no dependen de la producción actual de la planta. Suelen relacionarse con la estructura productiva y en este caso, corresponden a los equipos involucrados en el proceso, sus accesorios, instalación, terrenos, entre otros. Se utilizaron tres metodologías distintas las cuales se describen a continuación. La estimación de costos para cada operación se detalla en Anexo D.

- **Metodología 1: Estimación de costos fijos para ED y RO**

La estimación de los costos fijos asociados a los procesos de ED y RO se realizó en base a los modelos entregados por Nagasubramanian, Chlanda, & Liu, (1977) y Department of water affairs and forestry, (2007) respectivamente. Estos modelos entregan el costo fijo directo a partir del área de membrana requerida para cierto año, luego el costo fijo se calcula utilizando el Índice de Costos de Plantas en Ingeniería Química (CEPCI).

- **Metodología 2: Estimación de costos fijos para BMED**

Dado que el área de membrana requerida para BMED es muy pequeña, no alcanza a ser comprendida por el modelo de Nagasubramanian y colaboradores. Se utilizó la metodología descrita en el capítulo 5 de *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*, en donde el CAPEX resulta del producto entre el área de membrana requerida por el costo de membrana (costo/área) y los factores asociados a construcción del stack y la instalación de equipos periféricos.

- **Metodología 3: Estimación de costos fijos para resto de equipamiento**

El costo capital fijo del resto de la planta fueron calculados utilizando el método factorial (factores de Lang) indicado en sección 6.6.2 de la 4^{ta} edición de *Chemical Engineering Design* (R. K. Sinnott, J. M. Coulson, 2005). Este método se basa en el cálculo del costo de compra de equipos (*Purchased Cost Equipment, PCE*) de los reactores de síntesis y ozonización y tambores rotatorios de vacío a partir del parámetro característico de dimensionamiento. Finalmente, el costo capital es el resultado del producto del PCE y los factores de Lang que representan los costos asociados a montaje, instrumentación, tarifas, contingencias, entre otras. El costo fijo del generador de ozono se obtuvo directamente de proveedor.

El costo fijo total (CAPEX_{TOTAL}) corresponde a la sumatoria del CAPEX de ED, RO, BMED y el resto de los equipos.

5.3.2. Costos operacionales

Los costos operacionales (OPEX) consisten en el gasto químico y consumo energético de las etapas de ED, BMED y regeneración con ozono.

6. RESULTADOS

A continuación, se presenta el diseño conceptual del proceso de síntesis de DAC y recuperación y regeneración de NaIO_4 utilizando modelos de estado estacionario.

6.1. Diseño conceptual general

El proceso inicia en la etapa de síntesis de DAC en donde la materia prima óptima corresponde a pulpa grado *dissolving*. Esta posee un alto porcentaje de celulosa en su composición, el cual varía de 92 a 97% dependiendo del proceso químico empleado (Li, Zhang, Duan, Liu, & Ni, 2015). Esto permitiría reducir la influencia de hemicelulosas y ligninas (NaIO_4 puede oxidar la xilosa a xilosa diáldehído) (Chemin et al., 2016), aumentando la selectividad hacia DAC. Otra ventaja de este tipo de pulpa corresponde a la distribución uniforme de pesos moleculares, garantizando reacciones químicas más homogéneas (Chen et al., 2016). Adicionalmente, un bajo contenido de hemicelulosas disminuye la pérdida de rendimiento, que se define como la pérdida de masa tras la separación del NaIO_4 y la fibra, debido a las escisiones oxidativas/hidrolíticas no deseadas (Liu et al., 2012). Estas escisiones favorecen la formación de compuestos orgánicos de bajo peso molecular (Sirvio et al., 2011) que pueden producir problemas de ensuciamiento en procesos de membrana aguas abajo y que aumentan la generación de CO_2 al ingresar a la etapa de oxidación con ozono. Esta ingresa al sistema de reacción con una consistencia del 10% para facilitar transporte de la fibra. Luego, se acidifica levemente hasta pH 4 utilizando un ácido orgánico, en este caso ácido acético (CH_3COOH). El peryodato de sodio ingresa con una razón molar (NaIO_4 :AGU) de 0,5 mientras que la temperatura de reacción es de 55°C un tiempo de residencia de 3 horas, lo cual permitiría junto a las condiciones recién mencionadas un rendimiento del 14% (conversión de unidades AGU a DAC).

Las fibras de celulosa y DAC deben ser separada del peryodato residual y el yodato generado en la síntesis. Para esto se emplea el método de lavado a contracorriente multi etapa. El agua de lavado desplaza los reactivos de interés y otros cationes tales como calcio y magnesio, que se encuentran apareados a la fibra de celulosa, a una nueva corriente denominada filtrado. Esta etapa opera con un DF de 2 como regla del dedo gordo (Krotscheck, 2008), una eficiencia de Norden de 15 y una Y_L del 99%. El DAC producido se envía a la siguiente etapa de síntesis de DCC con una consistencia del 15%.

• Escenario 1: Paso de filtrado directo a regeneración con ozono (ES-1)

El primer escenario consiste en mover el flujo de filtrado proveniente a la etapa de lavado directamente al tanque de ozonificación. En esta etapa se busca regenerar el yodato producido en la síntesis de DAC a peryodato mediante oxidación con ozono. Según Koprivica et al., 2016, la reacción alcanza un rendimiento del 97% a 20°C y a pH 12. Las moléculas orgánicas provenientes de la síntesis de DAC son oxidadas a CO_2 incluyendo el ácido acético, lo que sirve como pretratamiento al *fouling* orgánico y ataque químico que puede producirse en las membranas.

La concentración de ozono residual debe disminuir hasta 0,1 mg/L según la Occupational Safety and Health Administration, (2001), para evitar problemas a la salud de los trabajadores que se encuentran desempeñando sus funciones. Para esto debe ser degradado mediante un proceso

térmico, elevando su temperatura hasta un valor comprendido entre 300 y 350 °C durante 5 segundos, en estas condiciones el tiempo de vida media disminuye a 0,40 segundos (Steyermark, 1984). Alternativamente, el ozono residual puede ser recirculado al tanque mediante destilación por membranas (contactor de membrana).

La corriente de salida del tanque se divide en una corriente que ingresa a un electrodiálizador con membranas bipolares (BMED), el cual produce HIO₄ a partir del NaIO₄ en antes de ser reutilizado en la etapa de síntesis. Por otro lado, se produce álcali (NaOH) para recircular a la etapa de ozonificación. La máxima concentración de NaOH que puede obtenerse es de 4,7 mol/L (16 % wt.) debido a las limitaciones de las membranas comerciales actualmente disponibles.

Sin embargo, el efecto del $DF > 0$ implica un inevitable aumento del caudal de filtrado, el cual a $DF = 2$, es 22,2% mayor a la corriente de entrada al lavado, provocando una acumulación de agua en el sistema. Esto quiere decir que, tras el primer ciclo, el flujo de agua en el sistema aumentará disminuyendo la consistencia de la pulpa (de 10% a 8,25%), diluyendo el sistema en el tiempo y un con efecto directo en el costo de equipos (aumento de capacidad).

Se propone un sistema de membranas (RO) entre la etapa de regeneración y BMED, que permite concentrar el NaIO₄ minimizando pérdidas que puedan producirse al modificar las corrientes. Esta configuración permite recuperar hasta un 50% (por límite de solubilidad de NaIO₄) del flujo de alimentación con un contenido de TDS relativamente bajo (TDS ≈ 600 ppm), que puede reutilizarse en el proceso de lavado (Fig. 13).

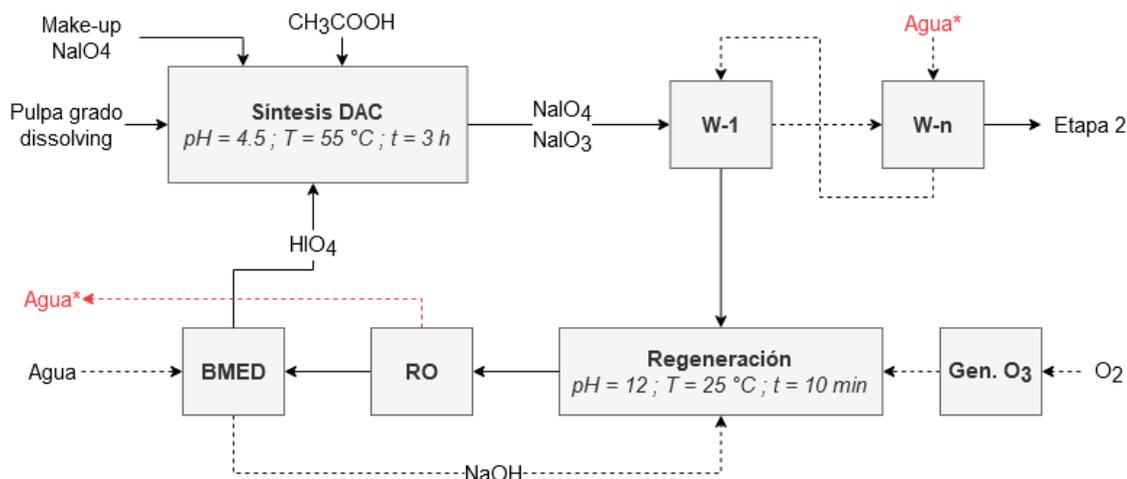


Fig. 13. Escenario 1: Corriente de filtrado enviado a ozonización.

• Escenario 2: Aplicación de ED (ES-2)

La introducción de RO en el primer escenario permite recuperar agua evitando acumulación de esta en el sistema, sin embargo, es técnicamente es poco factible debido a las características del agua de alimentación (alto contenido de TDS). ED permite tratar agua de alimentación con mayor contenido de TDS debido a que sus membranas son más resistentes a la degradación por ataque químico, ensuciamiento e incrustaciones (Strathmann, 2004). Una etapa de electrodiálisis con

membranas monovalentes permite concentrar las sales hasta en un 95% y recuperar el 50% de la alimentación, siendo conveniente utilizarla previamente a la etapa de regeneración, ya que contribuye a disminuir el tamaño del tanque de ozonización y el generador de ozono. El 61,33% del diluido producido por ED debe ser recirculado hacia la etapa de síntesis adicionándose al flujo de concentrado proveniente de regeneración, minimizando la pérdida de peryodato y permitiendo resuspender la pulpa al 10% de consistencia, la cual ahora ingresa seca (90% de consistencia), y el 38,6% restante (línea roja, Fig. 14) es recirculado para ser reutilizado en la etapa de lavado, con un contenido de TDS de 5800 ppm aproximadamente (corriente 18, Anexo B.1). Esta configuración ha sido denominada como **ES-2A**.

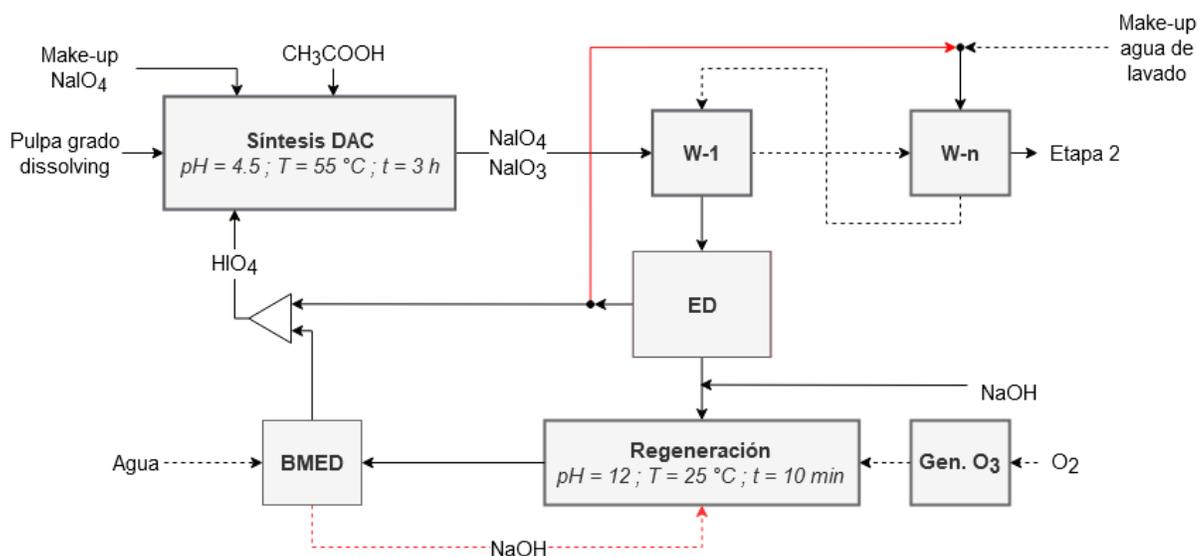


Fig. 14. Escenario 2A: Filtrado enviado a planta de ED para concentración de NaIO_4 preozonización.

Los sólidos disueltos de esta corriente están compuestos principalmente por NaIO_4 y es posible maximizar la recuperación del reactivo de interés tratando mediante RO el caudal de diluido (Fig. 15). Se sugiere operar RO en una corriente de by-pass para disminuir el tamaño de la planta. RO logra una recuperación del 40% alimentando, mediante una bomba de alta presión, el caudal a 14 bar, y concentra el 99% de las sales, produciendo un permeado con un contenido de TDS de 150 ppm aprox (corriente 23, Anexo B.2). Esta configuración se denomina **ES-2B**.

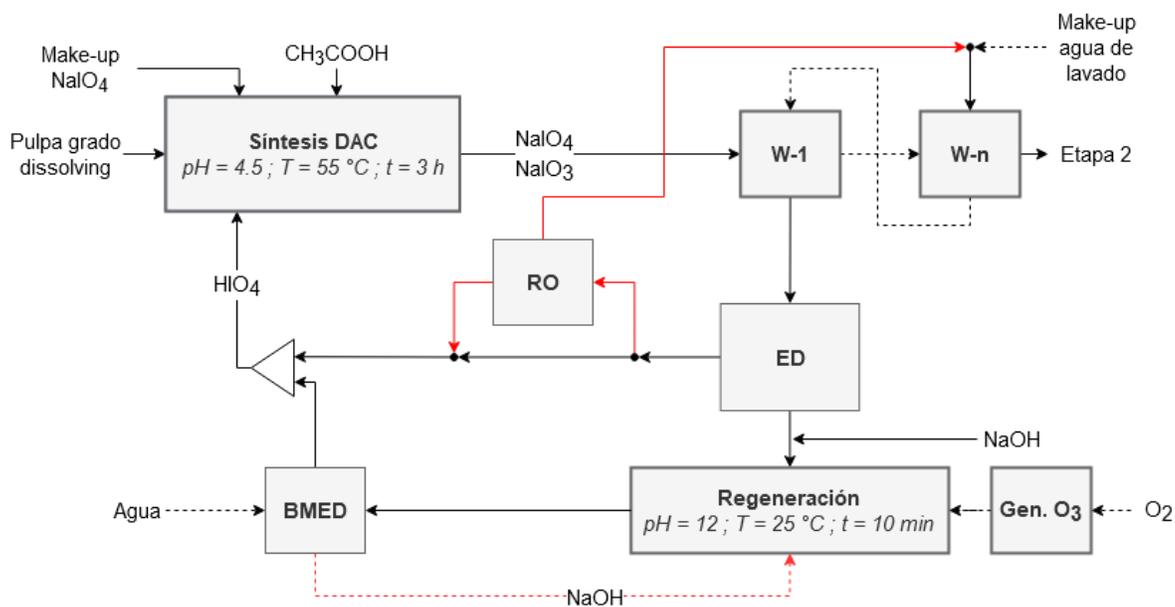


Fig. 15. Escenario 2B: Utilización de planta de RO en diluido de ED para mejoramiento de agua de lavado y maximización de la recuperación de NaIO_4 .

6.2. Prefactibilidad técnica

En la sección previa se detalló el diseño conceptual del ciclo de recuperación, del cual se desprenden 3 escenarios. A continuación, se discute las consideraciones para analizar su prefactibilidad.

Cabe destacar que, el ES-1 se descarta ya que no cumple con algunos criterios indicados en literatura. Según los manuales técnicos el máximo contenido de TDS recomendado es de 50000 ppm (Hoffman, 2008). En este caso, el agua de alimentación contiene aproximadamente 60000 ppm (TDS), en donde el principal componente es peryodato de sodio. Esto presenta dos implicancias: (1) por sobre 50000 ppm debe realizarse pretratamiento para evitar una rápida disminución del rendimiento de las membranas debido al ensuciamiento e incrustaciones. (2) Cuando se utiliza RO en algunas aplicaciones como tratamiento de aguas residuales, se deben realizar pretratamientos para eliminar agentes oxidantes utilizados para desinfección como hipoclorito de sodio, que promueven la degradación de las membranas (Sandín et al., 2013). El ion peryodato es un fuerte agente oxidante, y a pesar de que la literatura indicaría que las cadenas de poliamida no son susceptibles al ataque químico de NaIO_4 (Sklarz, 1967), no existen caracterizaciones respecto a la aplicación de membranas de poliamida para remoción de peryodato.

6.2.1. Aspectos independientes del escenario

• Eficiencia del lavado de fibra

Si bien los procesos de membrana propuestos especialmente ED son claves en la recuperación de NaIO_4 , la etapa crítica corresponde al lavado de la fibra, y cabe destacar, que las condiciones de lavado son idénticas para cada escenario.

El principal parámetro de medición de eficiencia corresponde al factor de Norden, el cual relaciona la eficiencia de remoción de soluto y la cantidad de agua de lavado utilizada. Un elevado número E representa una alta eficiencia del lavado, sin embargo, este debe ser un valor razonable que relacione la cantidad de equipos requerida y agua de lavado utilizada dentro de un rango óptimo. En literatura se indica un rango óptimo para E_{10} entre 12 y 16 para el sistema completo (Bajpai, 2018).

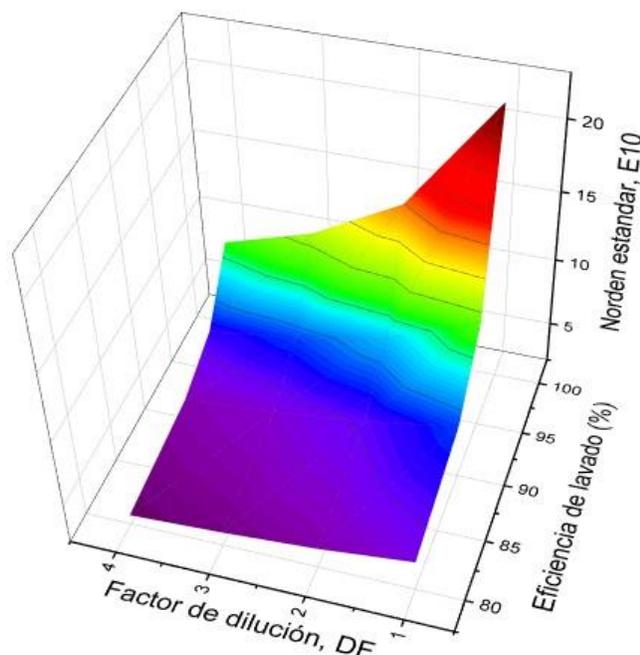


Fig. 16. Evaluación del factor de Norden estándar respecto a la eficiencia de lavado y el factor de dilución utilizado.

Es posible observar en la Fig. 16 que, para este sistema de estudio, es posible lograr valores entre 3 y 23. El rango óptimo se logra cuando se utiliza un DF entre 1,7 a 3 asociado a un $Y_L = 99\%$, que se traduce en un caudal entre 240 a 315 $m^3/día$ para el procesamiento de 1,4 toneladas diarias de pulpa.

• Ozonificación

El modelo de estado estacionario para los balances de materia entrega los requerimientos de ozono en base a la estequiometría de reacción. Según este balance, para alcanzar un rendimiento de regeneración del 97% se necesita un flujo de ozono disuelto de 54,7 kg/h. Alcanzar este valor requiere de 11 generadores capaces de producir 5 kg/h (los más grandes encontrados comercialmente), por lo que la mejor forma de diseñar esta etapa sin poseer la cinética de reacción es escalar los resultados experimentales encontrados en literatura (Koprivica et al., 2016).

La cinética de reacción está implícita en el tiempo de residencia, relacionando el volumen necesario con el caudal de alimentación. A partir de los resultados de Koprivica et al., (2016), es posible concluir que se puede regenerar un 97% utilizando altas concentraciones de yodato (100 mM), incluso con bajas concentraciones de ozono en la fase gaseosa (23 mg/L_{gas}) y altos tiempos de

residencia (1 hora). Esto resulta conveniente ya que en la corriente se encuentran otros tipos de compuestos resistentes a la degradación principalmente ácido acético, cuya degradación ha sido descrita por Takeuchi y colaboradores, quienes indican que es posible degradar el 69,51% del ácido acético a CO_2 en la misma cantidad de tiempo, y el 94% en 90 min (Takeuchi & Mizoguchi, 2017).

Debido a que el ozono se descompone rápidamente en radicales OH^\bullet a pH sobre 8, la vida media del gas disminuye rápidamente (Jung, Hong, Kwon, & Kang, 2017), lo que se ve reflejado en el tiempo de saturación del gas, es decir, el tiempo que tarda en alcanzar la concentración máxima de ozono disuelto (Galdeano et al., 2018). No obstante, estos radicales son los encargados de oxidar NaIO_3 a NaIO_4 , por lo que la disminución en la concentración de ozono disuelto no representa un problema.

Sin embargo, el montaje experimental en la regeneración de ozono considera un recipiente de 100 mL, y en este escalamiento el volumen del reactor fue inicialmente estimado en 9 m^3 para un tiempo de residencia de 1 hora. Sin duda, es necesaria la selección de un ozonizador más grande o el aumento del tiempo de residencia, ya que el efecto del flujo másico de ozono dependerá del volumen en el cual deba disolverse. Para esto, se recomienda aumentar el tiempo de residencia por sobre la concentración de ozono en la fase gas, ya que por sobre 100 mg/L, los generadores requieren de oxígeno de alta pureza, mayores requerimientos de refrigeración y mayor consumo eléctrico, por lo que los costos aumentarían significativamente. Para solventar, se aumentó el tiempo de residencia al doble (2 horas) para que los efectos físicos de lo discutido tengan una representación más acertada en los costos calculados, obteniendo un volumen de 15 m^3 para el reactor de regeneración. Es necesario estudiar la dosis óptima de ozono aplicada para un dimensionamiento correcto del generador como del tanque (Veliz, Llanes, & Fernández, 2016).

Por otra parte, debido a la alta inestabilidad y reactividad del ozono en medio acuoso, este puede reaccionar con los cationes multivalentes formando, por ejemplo, óxido de calcio (CaO cuya solubilidad es muy baja (1 g/L) formando incrustaciones rápidamente (Broadley, Vondrak, & Plane, 2007; National Center for Biotechnology Information, 2020). Para evitar esto, se recomienda operar la etapa de ED utilizando **membranas monovalentes**. Estas membranas son permeaselectivas y permiten el paso de los cationes y aniones monovalentes, restringiendo el flujo de cationes multivalentes a la etapa de ozonización (Ge et al., 2017). En este caso, favorece el paso de Na^+ , IO_3^- e IO^-_3 .

• Solubilidad como limitación en la recuperación en ED

El parámetro recuperación indica la relación entre el flujo de diluido y el flujo de alimentación del sistema. Bajo una remoción constante de sales, aumentar la recuperación produce un flujo mayor de diluido y la disminución del flujo de concentrado (o rechazo) y el aumento de la concentración en esta última. Se recomienda en literatura trabajar al 90% del límite de solubilidad ya que puede generar incrustaciones en las membranas (Strathmann, 2004), que en el caso de NaIO_4 el límite de solubilidad es de 91 g/L a 20°C .

En este sistema de estudio, el principal componente corresponde a NaIO_4 y su concentración entrante a la etapa de ED depende estrictamente de la eficiencia de remoción y el factor de dilución

utilizado (que aumenta o disminuye el flujo de filtrado) en la etapa de lavado. El flujo de concentrado impacta principalmente en el tamaño de los equipos tras la etapa de ED, fundamentalmente el tanque de ozonización.

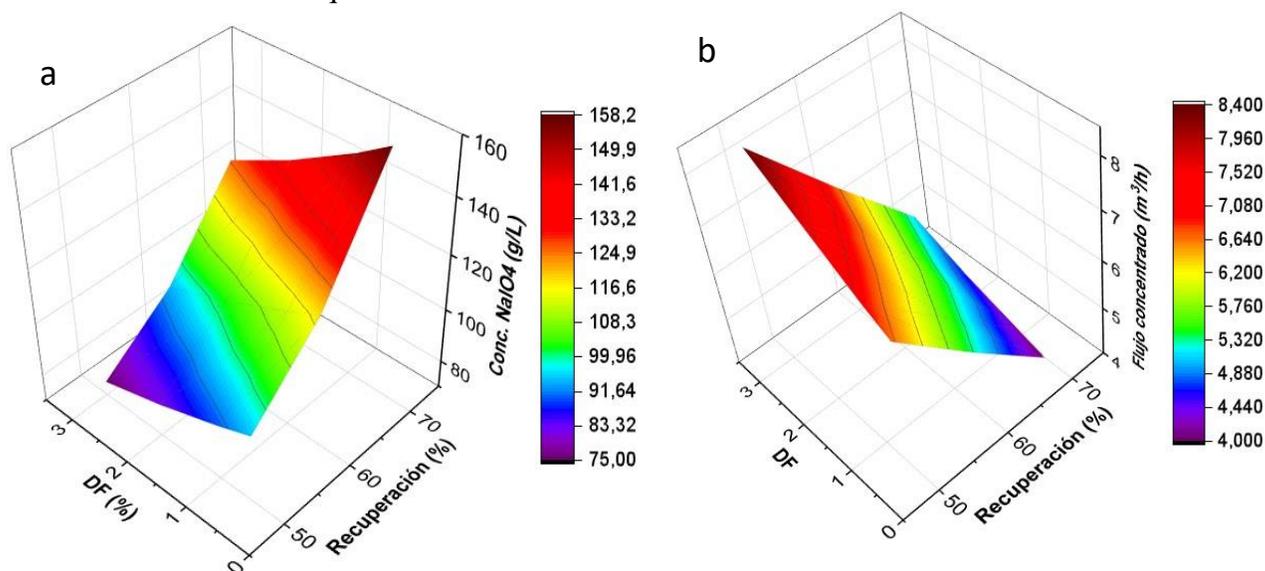


Fig. 17. (a) Efecto del DF y la recuperación de ED en la concentración de NaIO_4 . (b) Efecto del DF y la recuperación de ED en el caudal de concentrado.

El límite de concentración (90% del límite de solubilidad) para el peryodato es de 82 g/L, y se alcanza cuando la recuperación es del 50% y el DF está comprendido entre 2 y 3 (Fig. 17a). Por otra parte, en la sección anterior se mencionó que la eficiencia de Norden del lavado es mayor cuando se utiliza un menor DF, en este caso, cuando $\text{DF} = 2 \rightarrow E_{10} = 15$, valor que está comprendido en el rango óptimo según la literatura (12 a 16). Esto genera que el caudal de concentrado sea alto ($7,7 \text{ m}^3/\text{h}$) si se compara con otras condiciones ($\text{DF} < 2$) (Fig. 17b), sin embargo, corresponde al valor óptimo operacional del sistema. Otra condición implica un uso excesivo de agua o precipitaciones en el equipo de ED.

Es importante tener en cuenta que una característica del proceso de ED corresponde a que la mínima recuperación posible es del 50%, por lo tanto, la etapa es técnicamente factible.

• Generación de CO_2

Los compuestos orgánicos livianos que son arrastrados a la corriente de filtrado en la etapa de lavado pueden ser oxidados completamente a CO_2 incluyendo el ácido acético utilizado para acidificar la etapa de síntesis de DAC. Resulta difícil conocer la generación de CO_2 en esta etapa, ya que el contenido de compuestos orgánicos depende de la materia prima con la que se produzca la pulpa y el método de producción (Rodríguez, Evtyugin, Evtugin, & Prates, 2018).

Se puede realizar una estimación aproximada mediante la pérdida de rendimiento. La pérdida de rendimiento se define como la diferencia en la masa de la fibra seca antes y después del tratamiento oxidativo.

$$\text{Pérdida de rendimiento} = \frac{\text{Masa inicial} - \text{Masa final}}{\text{Masa inicial}} \quad (14)$$

La masa resultante después de la oxidación siempre será menor que la inicial debido a la degradación de la fibra en compuestos livianos solubles, y depende de las condiciones de reacción utilizadas. La pulpa de celulosa con alto contenido de hemicelulosas oxidada en mayor tiempo de reacción, genera mayores pérdidas de rendimiento (Liimatainen et al., 2012). A pesar de no tener evidencia experimental propia, algunos estudios presentan la pérdida de rendimiento según las condiciones de reacción que utilizaron. Chávez Neira, 2019, indica que al utilizar una razón molar NaIO₄:AGU de 0,5 y 4 horas de reacción, obtuvo aproximadamente un 3% de pérdida de rendimiento. Debido a las similares condiciones de reacción de Chavez Neira, 2019 con las seleccionadas en este diseño conceptual, y suponiendo una total conversión de la masa a CO₂, **la generación de CO₂ equivale a 43,4 kg/h, a partir de 1400 kg/h de pulpa que ingresan al sistema.**

6.2.2. Aspectos dependientes del escenario

- **Recuperación de NaIO₄**

El principal objetivo del proceso es recuperar y regenerar la mayor cantidad de NaIO₄ posible para disminuir el *make-up* en el proceso de síntesis, además de maximizar el aprovechamiento de agua dentro del ciclo.

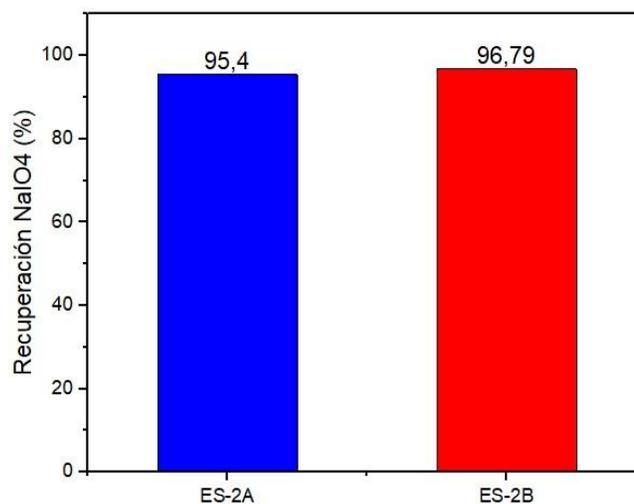


Fig. 18. Efecto en la recuperación de la implementación de una planta de RO.

Como se observa en la Fig. 18, la diferencia en la cantidad de NaIO₄ recuperado en la corriente de recirculación a etapa de síntesis y la cantidad de agua recirculada hacia la etapa de lavado en ambos escenarios es muy similar. Es lógico pensar que el ES-2B siempre recuperará una cantidad mayor que el ES-2A ya que la etapa de RO concentra el 99% de las sales de la corriente de diluido, sin embargo, esta cantidad es muy pequeña en comparación al flujo de sal en el flujo de concentrado. Considerando un precio de 40 USD/kg de NaIO₄ el ES-2B genera un ahorro mucho mayor que el ES-2A (Tabla 11).

Tabla 11. Efecto de la implementación de RO en el costo químico asociado a NaIO₄.

	ES-2A		ES-2B	
	NaIO ₄ (kg/h)	Costo (USD/h)	NaIO ₄ (kg/h)	Costo (USD/h)
Inicial	925,5	37.020,7	925,5	37.020,7
Recuperado	883,4	35.334,6	895,8	35.831,7
Diferencia	42,2	1.686,1	29,7	1.189

RO no aporta gran mejoría al sistema de estudio en cuanto a recuperación de NaIO₄, a pesar de esto, debido al alto costo de este insumo, **el ahorro en el costo operacional es sustancial (500 USD/h)**, implicando solo un costo operacional debido al uso de bombas de alta presión y el costo capital asociado al sistema de membranas.

Sin embargo, el ES-2B tiene como principal inconveniente que el sistema de RO queda expuesto a materia orgánica (OM) disuelta en el agua provenientes de la pulpa y la oxidación de la fibra de celulosa. Estas moléculas se adsorben en la superficie de la membrana formando una película que disminuye el rendimiento del sistema de osmosis inversa (Kucera, 2010). Dado que la adición de agentes químicos que degradarían la OM, como el cloro, pueden provocar daño en las membranas y la irradiación UV descompondría el NaIO₄ acuoso por su fotosensibilidad, la mejor opción es la adición de un sistema de pretratamiento de microfiltración/ultrafiltración (MF/UF), como se observa en la Fig. 19.

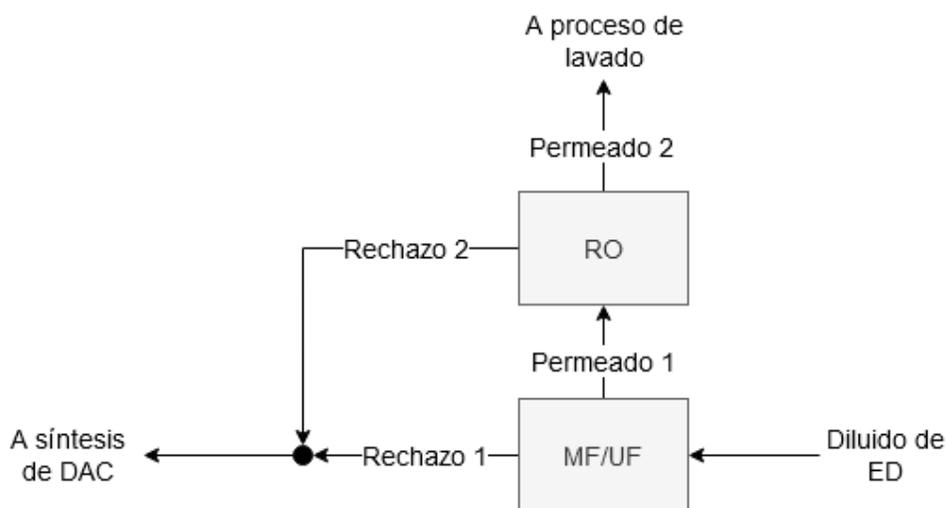


Fig. 19. Sistema de pretratamiento MF/UF de RO.

El rechazo de este sistema contiene principalmente la materia orgánica y el permeado el NaIO₄ no removido en electrodiálisis, el cual ingresa al sistema de membranas de RO. La configuración evitaría el paso de la materia orgánica por RO y, teniendo en consideración el tamaño de la planta

y que las condiciones de operación serían menores que en RO, el gasto operacional de MF/UF es justificable dado que mantiene la recuperación de NaIO_4 .

• **Sales residuales: NaIO_3 y cationes multivalentes**

Los procesos de separación no son 100% eficientes, por lo que se debe tener en consideración la cantidad de sales residuales que no alcanzan a ser removidas debido a que los procesos de membrana son especialmente sensibles al ensuciamiento y formación de incrustaciones.

Para observar la concentración de sólidos suspendidos se utilizaron como referencia la corriente de concentrado que sale de ED, la corriente de recirculación a síntesis de DAC y el flujo resultante de la recirculación del diluido de ED y su *make-up* de agua (lavado) según el escenario propuesto: corrientes 8, 17 y 18 para ES-2A y corrientes 8, 22 y 23 para ES-2B (véase Anexo B).

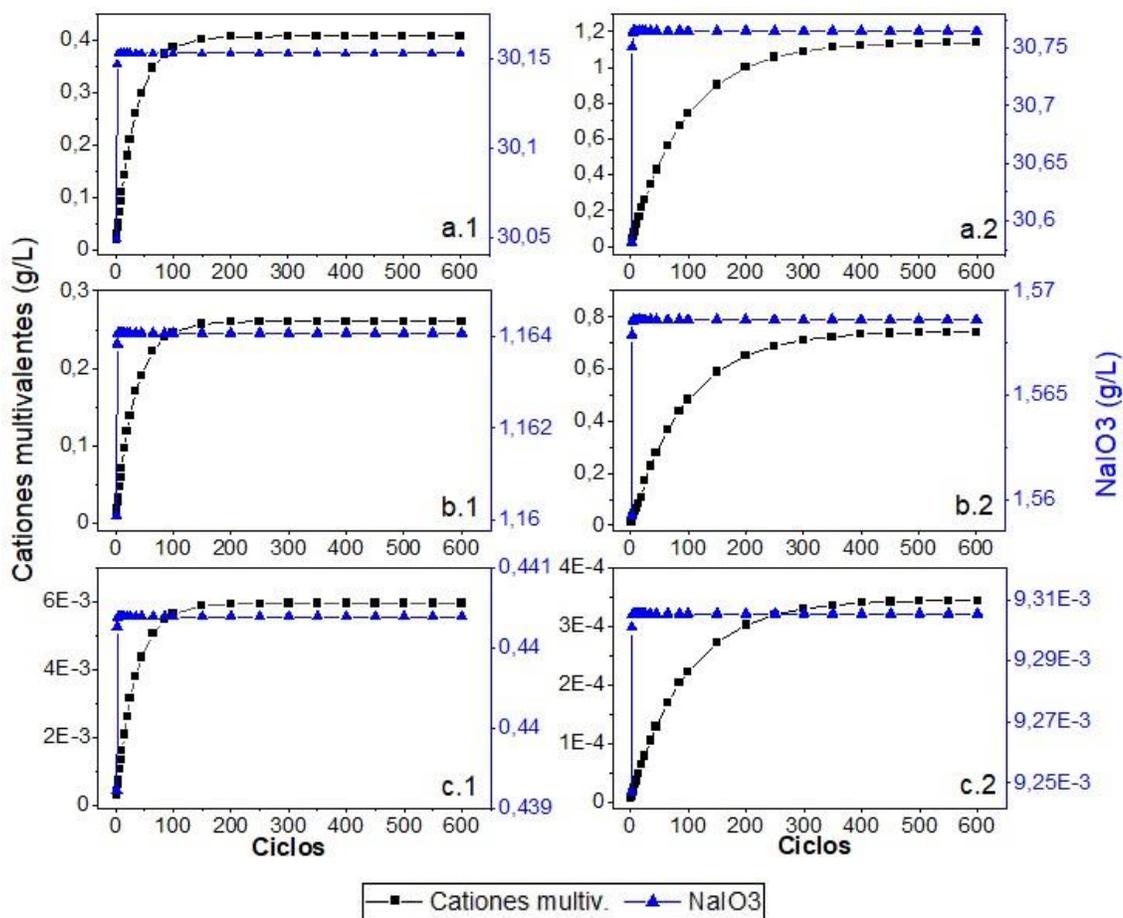


Fig. 20. Concentración de NaIO_3 y cationes multivalentes en (a) corriente de recirculación, (b) corriente de concentrado de ED y (c) concentración en corriente resultante de lavado en ES-2A (1) y ES-2B (2).

Es posible controlar la concentración del yodato residual manteniendo el rendimiento de regeneración en un 97% aumentando la cantidad de ozono en la operación.

La corriente con mayor concentración de NaIO_3 corresponde la corriente 8 (concentrado de ED) para ambos escenarios, y como se observa en la Fig. 20a.1 y 20a.2 alcanza un valor no mayor a 30,15 g/L y 30,77 g/L respectivamente, encontrándose por debajo del límite de solubilidad (94,7 g/L). Esta diferencia se debe al aporte que produce el rechazo de RO en el ES-2B, el cual es recirculado a la etapa de síntesis, produciendo también una concentración de NaIO_3 mayor que en ES-2A (Fig. 20b.1 y 20b.2). Esto implica que la corriente de recirculación de agua para lavado del ES-2B posee menor cantidad de TDS (Fig. 20c.1 y 20c.2) (ES-2A (TDS) < 1200 ppm, ES-2B (TDS) < 50 ppm).

Por lo tanto, es posible concluir que **la acumulación de sales dentro del sistema no es un problema** ya que se encuentran en el límite permitido por solubilidad, y que, operacionalmente, la inclusión de **RO implica una mejora en la calidad del agua de lavado y un ahorro sustancial en el gasto químico** del proceso.

6.3. Prefactibilidad económica

A continuación, se presentan los costos operacionales y capitales asociados al diseño de una planta de recuperación y regeneración de peryodato.

6.3.1. Costo operacional

- **Gasto químico detallado**

El gasto químico inicial detallado y del *make-up* para el ES-2A se presentan a continuación en la Tabla 12.

Tabla 12. Gasto químico detallado inicial y tras recuperación (*make-up*) para ES-2A.

Inicial			Make-up		
	Flujo másico (kg/h)	Costo (USD/h)		Flujo másico (kg/h)	Costo (USD/h)
MPP _a			MPP		
Pulpa	1403,18	1558,94	Pulpa	1403,18	1558,94
NaIO_4	925,52	37020,71	NaIO_4	42,15	1686,10
O_3	54,70	102,55			
Agua			Agua		
H_2O (pulpa 10%)	12628,65	18,94	H_2O (pulpa 90%)	155,91	0,233
H_2O (Lavado)	10757,72	16,12	H_2O (Lavado)	7770,68	11,66
MPS _b			MPS		
CH_3COOH	0,512	0,384	CH_3COOH	0	0
NaOH	3,41	2,39	NaOH	0	0
Total		38720,1	Total		3256,91

El gasto químico inicial detallado y del make-up asociado al ES-2B se presenta a continuación en la Tabla 13.

Tabla 13. Gasto químico detallado inicial y tras recuperación (make-up) para ES-2B

Inicial			Make-up		
	Fujo másico (kg/h)	Costo (USD/h)		Flujo másico (kg/h)	Costo (USD/h)
MPP			MPP		
Pulpa	1403,18	1558,94	Pulpa	1403,18	1558,94
NaIO ₄	925,52	37020,71	NaIO ₄	29,72	1188,98
O ₃	54,70	102,55			
Agua			Agua		
H ₂ O (pulpa 10%)	12628,650	18,94	H ₂ O (pulpa 90%)	155,91	0,233
H ₂ O (lavado)	10757,74	16,14	H ₂ O (lavado)	7770,71	11,64
MPS			MPS		
CH ₃ COOH	0,512	0,384	CH ₃ COOH	0	0
NaOH	3,414	2,39	NaOH	0	0
Total		38720,1	Total		2759,81

^a Materias primas primarias

^b Materias primas secundarias

De las tablas anteriores se desprende que el principal componente en el costo operacional relacionado al gasto químico es el NaIO₄. **El mayor ahorro se produce en el ES-2B.**

• Costo operacional total

El costo operacional total corresponde a la suma del gasto químico y el consumo energético producido en las distintas etapas del proceso. El OPEX total se presenta en la Tabla 14 para ambos escenarios, y expresada en USD/ADt (del inglés *Air dried tonne*, que significa 1 tonelada de pulpa secada al aire, con un 10% de agua o 90% de consistencia).

A partir de la Tabla 13 es posible concluir que el **ES-2B produce un menor gasto operacional**, debido a principalmente al efecto de la implementación de RO en el sistema y el ahorro en NaIO₄ que este significa. El gasto operacional de RO es menor al gasto químico que implicaría no implementarlo.

Tabla 14. OPEX asociado al gasto químico y consumo energético por escenario.

Ítem	ES-2A		ES-2B	
	Consumo (kW)	OPEX (USD/h)	Consumo (kW)	OPEX (USD/h)
Make-up	-	3.256,9	-	2759,8
Ozonificación	812,2	30,1	812,2	30,1
ED	21,02	0,78	21,02	0,78
BMED	77,69	2,89	77,69	2,89
RO	-	-	54,3	2
Total	910,91	3.290,6	965,21	2795,5
Total (USD/ADt)	-	2.056,6	-	1.747,2

• **Análisis de sensibilidad**

Como se observa en la Fig. 21, contrariamente a lo que pudiese esperarse, el gasto operacional aumenta cuando la eficiencia de lavado (remoción) y regeneración son menores. Esto se debe al elevado gasto que el *make-up* de peryodato produce. Por lo tanto, para sistemas de procesamiento de pulpa, al menos de baja producción como este caso, el **menor costo operacional se produce cuando se recupera y regenera la mayor cantidad de NaIO₄**.

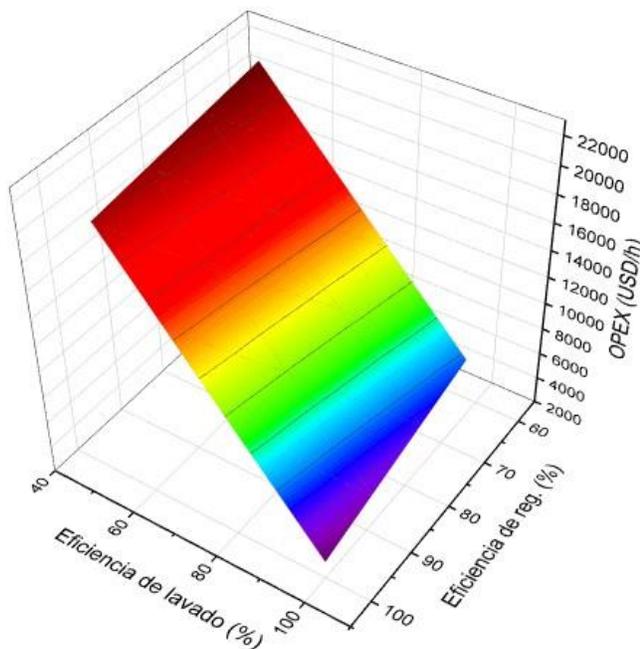


Fig. 21. Efecto de la eficiencia de la etapa de lavado y etapa de regeneración en el OPEX

6.3.2. Costo capital

A continuación, se presenta en la Tabla 15 el dimensionamiento (parámetro característico) de los principales equipos involucrados en la recuperación y regeneración de NaIO₄.

Tabla 15. Dimensionamiento de los equipos involucrados en el ciclo de recuperación.

Equipo	TAG	Parámetro característico	Valor
Reactor síntesis	R-1	Volumen, m ³	46
Reactor regeneración	R-2	Volumen, m ³	15
Tambor rotatorio	W-1	Área, m ²	2,5
Tambor rotatorio	W-2	Área, m ²	2,5
Tambor rotatorio	W-3	Área, m ²	2,5
Tambor rotatorio	W-4	Área, m ²	2,5
Generador O ₃	G-1	Prod. O ₃ , g/h	80
ED	M-1	Área membrana, m ²	860
BMED	M-2	Área membrana, m ²	18
RO	M-3	Área membrana, m ²	34

En la Tabla 16 se presentan los costos fijos totales para cada escenario. Como se observa, el CAPEX total asciende a USD 3.798.160 y USD 3.821.069 para ES-2A y ES-2B respectivamente. Esta diferencia se debe al aporte de etapa de RO en ES-2B, sin embargo, es muy pequeña por el tamaño de la planta de RO diseñada. Es posible concluir que el ES-2B presenta varias ventajas operacionales y económicas como la disminución del OPEX a costa de un leve aumento del CAPEX.

Tabla 16. CAPEX asociados a cada escenario.

Ítem	Valor (USD)		
Costo de compra de equipos (PCE)	597.857		
Costo físico de la planta (PPC)	1.883.250		
CAPEX ^A	2.636.550		
CAPEX _{ED}	1.102.132		
CAPEX _{BMED}	59.483		
CAPEX _{RO}	22.909		
ES-2A	ES-2B		
CAPEX TOTAL	3.798.160	CAPEX TOTAL	3.821.069

Por otra parte, se debe tener en consideración que el procesamiento de pulpa es relativamente bajo en comparación a la capacidad de producción de plantas asociadas a este rubro. Por ejemplo, el proyecto M.A.P.A. ubicado en Arauco, sector Horcones (Región del Bío-Bío, provincia de Arauco) proyecta una producción de 2.100.000 toneladas anuales de pulpa de celulosa.

En la Fig. 22 se muestra la relación del CAPEX respecto a la producción anual de pulpa, utilizando la relación

$$C_2 = C_1 \left(\frac{S_2}{S_1} \right)^n \quad (15)$$

Donde C_2 es el costo capital del proyecto con capacidad S_2 y C_1 es el costo capital del proyecto con capacidad S_1 . En este caso, $C_1 = \text{USD } 3.821.069$, $S_1 = 11.100$ toneladas anuales y $n = 0,6$, lo que se conoce como la regla de los seis décimos (R. K. Sinnott, J. M. Coulson, 2005).

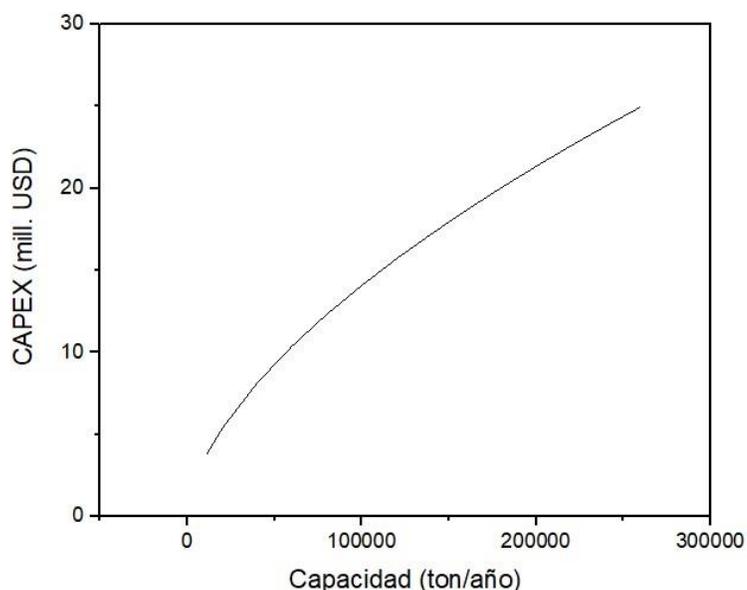


Fig. 22. CAPEX de ciclo recuperativo de NaIO_4 según capacidad de procesamiento de la planta.

Se debe tener cuidado al utilizar relaciones que entreguen valores de costo directamente proporcionales ya que en la realidad algunos podrían aumentar exponencialmente. Sin embargo, en términos generales, el CAPEX aumenta linealmente si las concentraciones utilizadas se mantienen constantes en un escalamiento o aumento de la capacidad de procesamiento de la planta (Department of water affairs and forestry, 2007; Nagasubramanian et al., 1977; Strathmann, 2004). Para 100.000 toneladas anuales, el CAPEX es de $\text{USD } 14.278.451 \pm 5.711.381$ ($\pm 40\%$ de error).

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. Conclusiones

Se realizó el diseño conceptual de un proceso de recuperación y regeneración de NaIO_4 a partir del estudio de distintas operaciones unitarias, principalmente procesos de membrana y la utilización de ozono para la oxidación de NaIO_3 a NaIO_4 , permitiendo un uso eficiente de recursos hídricos, minimizando la generación de efluentes. Además, el proceso propuesto comprende un rango de condiciones de operación leves (de 20 a 55 °C a presión atmosférica), a excepción de la etapa de RO cuya operación requiere presiones moderadamente elevadas (14 bar).

Respecto a los criterios técnicos, se consideró principalmente la solubilidad de las especies, ya que las membranas son especialmente sensibles al ensuciamiento e incrustaciones. En este sentido, la concentración de NaIO_4 depende estrictamente de la remoción y el factor de dilución en la etapa de lavado y para este sistema es posible operar sin alcanzar los límites de solubilidad, maximizando la vida útil de las membranas.

De este estudio se desprende que un aspecto importante es la concentración de cationes multivalentes que ingresan apareados con la fibra. En la realidad, estos poseen cierto nivel de afinidad que varía según el catión y disminuye la remoción de estos en el lavado, por lo que al considerar en este trabajo que se encuentran disueltos en el medio acuoso, se puede asegurar que la concentración se mantendrá estable en el tiempo con valores incluso menores a los estimados, sin precipitación de sólidos.

El acotado rango de temperaturas y de presión no permiten realizar integración energética, sin embargo, esto no tiene un impacto negativo ya que las utilidades necesarias para calefacción y refrigeración del proceso serían mínimas.

Económicamente, la producción de 11.100 toneladas anuales genera un CAPEX que asciende a USD 3.821.068 ± 1.528.427,52 considerando un margen de error del 40%, y un OPEX de 1747 USD/ADt. El bajo valor de CAPEX se debe a la baja capacidad de procesamiento de pulpa, siendo esta una planta pequeña. La recuperación del reactivo NaIO_4 y producción del ácido y álcali por BMED implican un ahorro del 92,9% del costo químico inicial, lo que permite dilucidar una buena rentabilidad del proceso.

7.2. Recomendaciones

- Se propone estudiar detalladamente la cinética de reacción para la síntesis de DAC y estimar un modelo que permita la optimización de esta y el diseño del equipamiento. Si se desea mayor rendimiento de reacción, optar por mayores tiempos de residencia, ya que concentraciones mayores pueden generar problemas en sistemas de membranas (Véase Anexo E.1).
- Estudiar la cinética de reacción en la regeneración de NaIO_4 para realizar un diseño apropiado y seleccionar la dosis óptima de ozono, para reducir el costo asociado a la producción de ozono (Véase Anexo E.2).

- Es necesario realizar caracterización de la superficie de las membranas de RO y ED para evaluar el ataque químico del agente oxidante NaIO_4 .
- Para sistemas con concentraciones elevadas de NaIO_4 se recomienda estudiar la recuperación de este reactivo mediante cristalización.

8. Bibliografía

- Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Ben-Shalom, T., ... Shoseyov, O. (2016). Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Current Opinion in Biotechnology*. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>
- Aimin, T., Hongwei, Z., Gang, C., Guohui, X., & Wenzhi, L. (2005). Influence of ultrasound treatment on accessibility and regioselective oxidation reactivity of cellulose. *Ultrasonics Sonochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.07.003>
- American Water Works Association. (1999). *Electrodialysis and Electrodialysis Reversal. AWWA Manual M38*.
- Bajpai, P. (2018). Wood and Fiber Fundamentals. In *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814240-0.00002-1> Besemer, A. (2002). *Patent No. WO 02/48029 A1*.
- Broadley, S. L., Vondrak, T., & Plane, J. M. C. (2007). A kinetic study of the reactions of Ca⁺ ions with O₃, O₂, N₂, CO₂ and H₂O. *Physical Chemistry Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1039/b704920j>
- Calvini, P., Gorassini, A., Luciano, G., & Franceschi, E. (2006). FTIR and WAXS analysis of periodate oxycellulose: Evidence for a cluster mechanism of oxidation. *Vibrational Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2005.08.004>
- Carrillo, C. A., Laine, J., & Rojas, O. J. (2014). Microemulsion systems for fiber deconstruction into cellulose nanofibrils. *ACS Applied Materials and Interfaces*. <https://doi.org/10.1021/am5067332>
- Chandan, B. A. (1989). *Periodate Oxidation of Cellulose - A Complete Kinetic Study*. Oregon State University.
- Chasanah, U., Yulianto, E., Zain, A. Z., Sasmita, E., Restiwijaya, M., Kinandana, A. W., ... Nur, M. (2019). Evaluation of Titration Method on Determination of Ozone Concentration produced by Dielectric Barrier Discharge Plasma (DBDP) Technology. *Journal of Physics: Conference Series*. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1153/1/012086>
- Chauve, G., & Bras, J. (2014). *Industrial Point of View of Nanocellulose Materials and Their Possible Applications*. https://doi.org/10.1142/9789814566469_0014
- Chávez Neira, E. (2019). *Pretratamiento de oxidación de celulosa empleando peryodato y clorito para la producción de nanofibras de celulosa (CNF)*. Universidad de Concepción.
- Chemin, M., Rakotoveloa, A., Ham-Pichavant, F., Chollet, G., Da Silva Perez, D., Petit-Conil, M., ... Grelier, S. (2016). Periodate oxidation of 4-O-methylglucuronoxylans: Influence of the reaction conditions. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.025>
- Chen, C., Duan, C., Li, J., Liu, Y., Ma, X., Zheng, L., ... Ni, Y. (2016). Cellulose (dissolving pulp) manufacturing processes and properties: A mini-review. *BioResources*, 11(2), 5553–5564.
- Corzo, M. A. (1972). *Introducción a la ingeniería de proyectos*.

- Crotogino, R. H., Poirier, N., & Trinh, D. T. (1987). *PRINCIPLES OF PULP WASHING*.
- da Silva Perez, D., Montanari, S., & Vignon, M. R. (2003). TEMPO-mediated oxidation of cellulose III. *Biomacromolecules*. <https://doi.org/10.1021/bm034144s>
- Dalcanale, E., & Montanari, F. (1986). Selective Oxidation of Aldehydes to Carboxylic Acids with Sodium Chlorite-Hydrogen Peroxide. *Journal of Organic Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/jo00354a037>
- Davis, N. J., & Flitsch, S. L. (1993). Selective oxidation of monosaccharide derivatives to uronic acids. *Tetrahedron Letters*. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)77522-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)77522-8)
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Tarrés, Q., Alcalà, M., Pèlach, M. À., & Mutjé, P. (2015). Approaching a low-cost production of cellulose nanofibers for papermaking applications. *BioResources*. <https://doi.org/10.15376/biores.10.3.5330-5344>
- Department of water affairs and forestry. (2007). *Report of the department of water affairs and forestry*. Retrieved from https://www.gov.za/sites/default/files/gcis_document/201409/dwafanrep07full.pdf
- Dinand, E., Chanzy, H., & Vignon, R. M. (1999). Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp. *Food Hydrocolloids*. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(98\)00084-8](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(98)00084-8)
- Dixon, J. S., & Lipkin, D. (1954). Spectrophotometric Determination of Vicinal Glycols. *Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/ac60090a046>
- DOW. (2013). Water & Process Solutions, FILMTEC™ Reverse Osmosis Membranes: Technical Manual. *Dow Chemical Company*.
- Dufresne, A. (2013). Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. *Materials Today*. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>
- Duroudier, J.-P. (2016). *3 - Solution Activity Coefficients* (J.-P. B. T.-T. Duroudier, Ed.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-176-5.50003-0>
- Eriksen, Ø., Syverud, K., & Gregersen, Ø. (2008). The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. <https://doi.org/10.3183/npprj-2008-23-03-p299-304>
- Eyholzer, C., Bordeanu, N., Lopez-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T., & Oksman, K. (2010). Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose*. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9372-3>
- Fogler, H. S. (2001). Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. *Elementos de Ingeniería de Las Reacciones Químicas*.
- Forni, L., Bahnemann, D., & Hart, E. J. (1982). Mechanism of the hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/j100391a025>

- Fujisawa, S., Togawa, E., & Kuroda, K. (2017). Nanocellulose-stabilized Pickering emulsions and their applications. *Science and Technology of Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1401423>
- Galdeano, M. C., Wilhelm, A. E., Goulart, I. B., Tonon, R. V., Freitas-Silva, O., Germani, R., & Chávez, D. W. H. (2018). Effect of water temperature and pH on the concentration and time of ozone saturation. *Brazilian Journal of Food Technology*. <https://doi.org/10.1590/19816723.15617>
- Gardoni, D., Vailati, A., & Canziani, R. (2012). Decay of Ozone in Water: A Review. *Ozone: Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1080/01919512.2012.686354>
- Ge, L., Wu, B., Yu, D., Mondal, A. N., Hou, L., Afsar, N. U., ... Xu, T. (2017). Monovalent cation perm-selective membranes (MCPMs): New developments and perspectives. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(11), 1606–1615. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.06.002>
- Gopi, S., Balakrishnan, P., Chandradhara, D., Poovathankandy, D., & Thomas, S. (2019). General scenarios of cellulose and its use in the biomedical field. *Materials Today Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.04.012>
- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>
- Hasan, D., Mahmood, I., Ahmad, I., Aziz, F., & Ahmad, I. (2019). Development of an HPLC method for formic acid analysis through peak exclusion approach. *Sains Malaysiana*. <https://doi.org/10.17576/jsm-2019-4805-09>
- Head, F. S. H. (1953). 13—The effect of daylight on the periodate oxidation of β -methyl glucoside, β -methyl cellobioside, and cellulose. *Journal of the Textile Institute Transactions*. <https://doi.org/10.1080/19447025308659740>
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L. A., & Lindström, T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038>
- Hoffman, A. M. (2008). *DESIGN GUIDELINES FOR A REVERSE OSMOSIS DESALINATION PLANT* (North-West University). Retrieved from https://repository.nwu.ac.za/bitstream/handle/10394/4211/Hoffman_AntonMichael.pdf?sequence=3&isAllowed=y
- Huang, C., & Xu, T. (2006). Electrodialysis with bipolar membranes for sustainable development. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es060039p>
- Ibrahim, G. P. S., Isloor, A. M., & Farnood, R. (2020). Fundamentals and basics of reverse osmosis. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816777-9.00006-x>
- Isogai, A. (2018). Development of completely dispersed cellulose nanofibers. *Proceedings of the Japan Academy Series B: Physical and Biological Sciences*. <https://doi.org/10.2183/pjab.94.012>

- Jonoobi, M., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2012). Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Industrial Crops and Products*. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.03.018>
- Jung, Y., Hong, E., Kwon, M., & Kang, J. W. (2017). A kinetic study of ozone decay and bromine formation in saltwater ozonation: Effect of O₃dose, salinity, pH, and temperature. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.113>
- Kesselmans, R. (1998). *Patent No. WO 1998027118 A1*.
- Kim, U. J., & Kuga, S. (2001). Ion-exchange chromatography by dicarboxyl cellulose gel. *Journal of Chromatography A*. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00800-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00800-7)
- Kim, U. J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T., & Kondo, T. (2000). Periodate oxidation of crystalline cellulose. *Biomacromolecules*. <https://doi.org/10.1021/bm0000337>
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., & Wagenknecht, W. (1998). Comprehensive Cellulose Chemistry: Volume I: Fundamentals and analytical Methods. In *Methods*. <https://doi.org/10.1002/3527601929>
- Klemm, Dieter, Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 50(24), 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>
- Klemm, Dieter, Schumann, D., Kramer, F., Heßler, N., Hornung, M., Schmauder, H.-P., & Marsch, S. (2006). *Nanocelluloses as Innovative Polymers in Research and Application BT - Polysaccharides II* (Dieter Klemm, Ed.). https://doi.org/10.1007/12_097
- Kopra, R., Kari, E., Harinen, M., Tirri, T., & Dahl, O. (2012). Improving brown stock washing by on-line measurement - Mill investigations. *O Papel*.
- Koprivica, S., Siller, M., Hosoya, T., Roggenstein, W., Rosenau, T., & Potthast, A. (2016). Regeneration of Aqueous Periodate Solutions by Ozone Treatment: A Sustainable Approach for Dialdehyde Cellulose Production. *ChemSusChem*, 9(8), 825–833. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501639>
- Kristiansen, K. A., Potthast, A., & Christensen, B. E. (2010). Periodate oxidation of polysaccharides for modification of chemical and physical properties. *Carbohydrate Research*. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.02.011>
- Krotscheck, A. W. (2008). Pulp Washing. In *Handbook of Pulp*. <https://doi.org/10.1002/9783527619887.ch5>
- Kucera, J. (2010). Reverse Osmosis: Design, Processes, and Applications for Engineers. In *Reverse Osmosis: Design, Processes, and Applications for Engineers*. <https://doi.org/10.1002/9780470882634>
- Kukreja, V. K., Ray, A. K., & Singh, V. P. (1998). Mathematical models for washing and dewatering zones of a rotary vacuum filter. *Indian Journal of Chemical Technology*.
- Kumar, V. (2003). *Patent No. WO 2003020191 A1*.

- Larsson, P. A., Berglund, L. A., & Wågberg, L. (2014). Ductile All-Cellulose Nanocomposite Films Fabricated from Core–Shell Structured Cellulose Nanofibrils. *Biomacromolecules*, *15*(6), 2218–2223. <https://doi.org/10.1021/bm500360c>
- Lee, H. J., Sarfert, F., Strathmann, H., & Moon, S. H. (2002). Designing of an electro dialysis desalination plant. *Desalination*. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00208-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00208-4)
- Lenntech. (2020). Electro Membrane (separation) processes. Retrieved from <https://www.lenntech.de/processes/electro-membrane-processes.htm>
- Li, J., Zhang, H., Duan, C., Liu, Y., & Ni, Y. (2015). Enhancing hemicelluloses removal from a softwood sulfite pulp. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.107>
- Liimatainen, H., Sirviö, J., Pajari, H., Hormi, O., & Niinimäki, J. (2013). Regeneration and Recycling of Aqueous Periodate Solution in Dialdehyde Cellulose Production. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, *33*(4), 258–266. <https://doi.org/10.1080/02773813.2013.783076>
- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J. A., Hormi, O. E. O., & Niinimäki, J. (2012). Enhancement of the nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate-chlorite oxidation. *Biomacromolecules*. <https://doi.org/10.1021/bm300319m>
- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J., Hormi, O., & Niinimäki, J. (2013). Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment. *Cellulose*. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9865-y>
- Liu, X., Wang, L., Song, X., Song, H., Zhao, J. R., & Wang, S. (2012). A kinetic model for oxidative degradation of bagasse pulp fiber by sodium periodate. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.027>
- McGuire, T. A., & Mehlretter, C. L. (1971). Chemical Process for Making Dialdehyde Starch. *Starch - Stärke*. <https://doi.org/10.1002/star.19710230203>
- Missoum, K., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2013). Nanofibrillated cellulose surface modification: A review. *Materials*. <https://doi.org/10.3390/ma6051745>
- Mohammad, F., Bwatanglang, I. B., Al Balawi, A. N., Chavali, M., & Al-Lohedan, H. A. (2020). Chapter 1 - General introduction on sustainable nanocellulose and nanohydrogel matrices. In F. Mohammad, H. A. Al-Lohedan, & M. B. T.-S. N. and N. from N. S. Jawaid (Eds.), *Micro and Nano Technologies* (pp. 1–31). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12816789-2.00001-8>
- Montgomery, W., Witte, J., & Fan Lo, C. (1975). *Patent No. US 4082743A*. Retrieved from <https://patents.google.com/patent/US4082743A/en>
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, *40*(7), 3941–3994. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>

- Nagasubramanian, K., Chlanda, F. P., & Liu, K. J. (1977). Use of bipolar membranes for generation of acid and base - an engineering and economic analysis. *Journal of Membrane Science*. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)83237-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83237-8)
- National Center for Biotechnology Information. (2020). PubChem Compound Summary for CID 14778, Calcium oxide.
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>
- Niu, X., Liu, Y., Fang, G., Huang, C., Rojas, O. J., & Pan, H. (2018). Highly Transparent, Strong, and Flexible Films with Modified Cellulose Nanofiber Bearing UV Shielding Property. *Biomacromolecules*. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01252>
- Occupational Safety and Health Administration. *Access to employee exposure and medical records*. , (2001).
- Ojovan, M. I., & Lee, W. E. (2014). *14 - Treatment of Radioactive Wastes* (M. I. Ojovan & W. E. B. T.-A. I. to N. W. I. (Second E. Lee, Eds.)). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-008-099392-8.00014-0>
- Okamoto, Y., & Lienhard, J. H. (2019). How RO membrane permeability and other performance factors affect process cost and energy use: A review. *Desalination*. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.07.004>
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Osterberg, M., ... Lindström, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934–1941. <https://doi.org/10.1021/bm061215p>
- Patankar, S. C., & Renneckar, S. (2017). Greener synthesis of nanofibrillated cellulose using magnetically separable TEMPO nanocatalyst. *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c7gc02383a>
- Plappert, S. F., Nedelec, J. M., Rennhofer, H., Lichtenegger, H. C., & Liebner, F. W. (2017). Strain Hardening and Pore Size Harmonization by Uniaxial Densification: A Facile Approach toward Superinsulating Aerogels from Nematic Nanofibrillated 2,3-Dicarboxyl Cellulose. *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00787>
- R. K. Sinnott, J. M. Coulson, J. F. R. (2005). Coulson and Richardson's Chemical Engineering Volume 6 - Chemical Engineering Design (4th Edition). In *Coulson and Richardson's Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-041865-0.50014-3>
- Rahn, K., & Heinze, T. (1998). New cellulosic polymers by subsequent modification of 2,3-dialdehyde cellulose. *Cellulose Chemistry and Technology*.
- Reid, J. D., & Weihe, H. D. (1938). Determination of Formic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 10(5), 271–272. <https://doi.org/10.1021/ac50121a013>

- Reyes, G., Borghei, M., King, A. W. T., Lahti, J., & Rojas, O. J. (2019). Solvent Welding and Imprinting Cellulose Nanofiber Films Using Ionic Liquids. *Biomacromolecules*. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01554>
- Richardson, J. F., Harker, J. H., & Backhurst, J. . (1991). Coulson and Richardson's Chemical Engineering Volume 2: Particle Technology and Separation Processes. *Chemical Engineering Science*. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(60\)80030-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(60)80030-9)
- Rodrigues, P. F., Evtuyugin, D. D., Evtuguin, D. V., & Prates, A. (2018). Extractive Profiles in the Production of Sulfite Dissolving Pulp from Eucalyptus Globulus WOOD. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. <https://doi.org/10.1080/02773813.2018.1513037>
- Rol, F., Belgacem, M. N., Gandini, A., & Bras, J. (2019). Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Progress in Polymer Science*. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.002>
- Rousseau, R. W. (1987). *Handbook of separation process technology*. John Wiley & Sons.
- Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., & Isogai, A. (2009). Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules*. <https://doi.org/10.1021/bm900414t>
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Vignon, M., & Isogai, A. (2006). Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*. <https://doi.org/10.1021/bm060154s>
- Sandín, R., Ferrero, E., Repollés, C., Navea, S., Bacardit, J., Espinós, J. P., & Malfeito, J. J. (2013). Reverse osmosis membranes oxidation by hypochlorite and chlorine dioxide: Spectroscopic techniques vs. Fujiwara test. *Desalination and Water Treatment*. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.700010>
- Santos, R. B., & Hart, P. W. (2014). Brown stock washing - A review of the literature. *PEERS Conference 2014*.
- Shah, S. R., Wright, N. C., Nepsky, P. A., & Winter, A. G. (2018). Cost-optimal design of a batch electro dialysis system for domestic desalination of brackish groundwater. *Desalination*. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.05.010>
- Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>
- Sirvio, J., Hyvakko, U., Liimatainen, H., Niinimäki, J., & Hormi, O. (2011). Periodate oxidation of cellulose at elevated temperatures using metal salts as cellulose activators. *Carbohydrate Polymers*, 83(3), 1293–1297. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.036>
- Sirviö, J., & Iaitos, O. y Iiopisto. K. (2011). *Dialdehyde Cellulose (DAC): Advanced Periodate Oxidation of Birch Cellulose and Further Derivatization to be Used in Flocculation Applications*. Retrieved from <https://books.google.cl/books?id=lfEWzQEACAAJ>

- Sirviö, Juho, Liimatainen, H., Niinimäki, J., & Hormi, O. (2011). Dialdehyde cellulose microfibrils generated from wood pulp by milling-induced periodate oxidation. *Carbohydrate Polymers*, 86(1), 260–265. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.054>
- Sixta, H. (2008). Handbook of Pulp. In *Handbook of Pulp*. <https://doi.org/10.1002/9783527619887>
- Sklarz, B. (1967). Organic chemistry of periodates. *Quarterly Reviews, Chemical Society*. <https://doi.org/10.1039/qr9672100003>
- Smith, R. L. (2016). Conceptual Chemical Process Design for Sustainability. In *Sustainability in the Design, Synthesis and Analysis of Chemical Engineering Processes*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802032-6.00003-7>
- Soustelle, M. (2011). An Introduction to Chemical Kinetics. In *An Introduction to Chemical Kinetics*. <https://doi.org/10.1002/9781118604243>
- Stankiewicz, A. I., & Moulijn, J. A. (2000). Process intensification: Transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*.
- Steyermark, A. (1984). Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. *Microchemical Journal*. [https://doi.org/10.1016/0026-265x\(84\)90073-0](https://doi.org/10.1016/0026-265x(84)90073-0)
- Strathmann, H. (2004). Ion-Exchange Membrane Separation Processes. In *Membrane Science and Technology Series*, 9. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Strathmann, H. (2010). Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>
- Surawanvijit, S., Rahardianto, A., & Cohen, Y. (2016). An Integrated approach for characterization of polyamide reverse osmosis membrane degradation due to exposure to free chlorine. *Journal of Membrane Science*. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.044>
- Takeuchi, N., & Mizoguchi, H. (2017). Study of optimal parameters of the H₂O₂/O₃ method for the decomposition of acetic acid. *Chemical Engineering Journal*, 313, 309–316. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.040>
- Taya, M., Van Volkenburgh, E., Mizunami, M., Nomura, S., Taya, M., Van Volkenburgh, E., ... Nomura, S. (2016). Principles of structural organization and functions in biological species. In *Bioinspired Actuators and Sensors*. <https://doi.org/10.1017/cbo9781107588271.003>
- Tejado, A., Alam, M. N., Antal, M., Yang, H., & van de Ven, T. G. M. (2012). Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. *Cellulose*. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9694-4>
- Triandi Tjahjanto, R. (2012). Ozone Determination: A Comparison of Quantitative Analysis Methods. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 1(1). <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.21776/ub.jpacr.2012.001.01.103>
- Tsiakis, P., & Papageorgiou, L. G. (2005). Optimal design of an electrodialysis brackish water desalination plant. *Desalination*. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.08.031>

- Turbak, A. F., Snyder, F. W., & Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*
- Varma, A. J., & Kulkarni, M. P. (2002). Oxidation of cellulose under controlled conditions. *Polymer Degradation and Stability*. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00073-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00073-3)
- Veliz, E., Llanes, J. G., & Fernández, L. A. (2016). Coagulación-floculación, filtración y ozonización de agua residual para reutilización en riego agrícola. *Tecnología y Ciencias Del Agua*.
- Vlessidis, A. G., & Evmiridis, N. P. (2009). Periodate oxidation and its contribution to instrumental methods of micro-analysis-A review. *Analytica Chimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.065>
- Wu, M., & Kuga, S. (2006). Cationization of cellulose fabrics by polyallylamine binding. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.22895>
- Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A. N., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M., & Handa, K. (2005). Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.200400597>
- Zhao, H., & Heindel, N. D. (1991). Determination of Degree of Substitution of Formyl Groups in Polyaldehyde Dextran by the Hydroxylamine Hydrochloride Method. *Pharmaceutical Research: An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*. <https://doi.org/10.1023/A:1015866104055>
- Zimmermann, T., Bordeanu, N., & Strub, E. (2010). Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.045>

ANEXO A Datos por componente

Tabla A.1. Datos termodinámicos utilizados

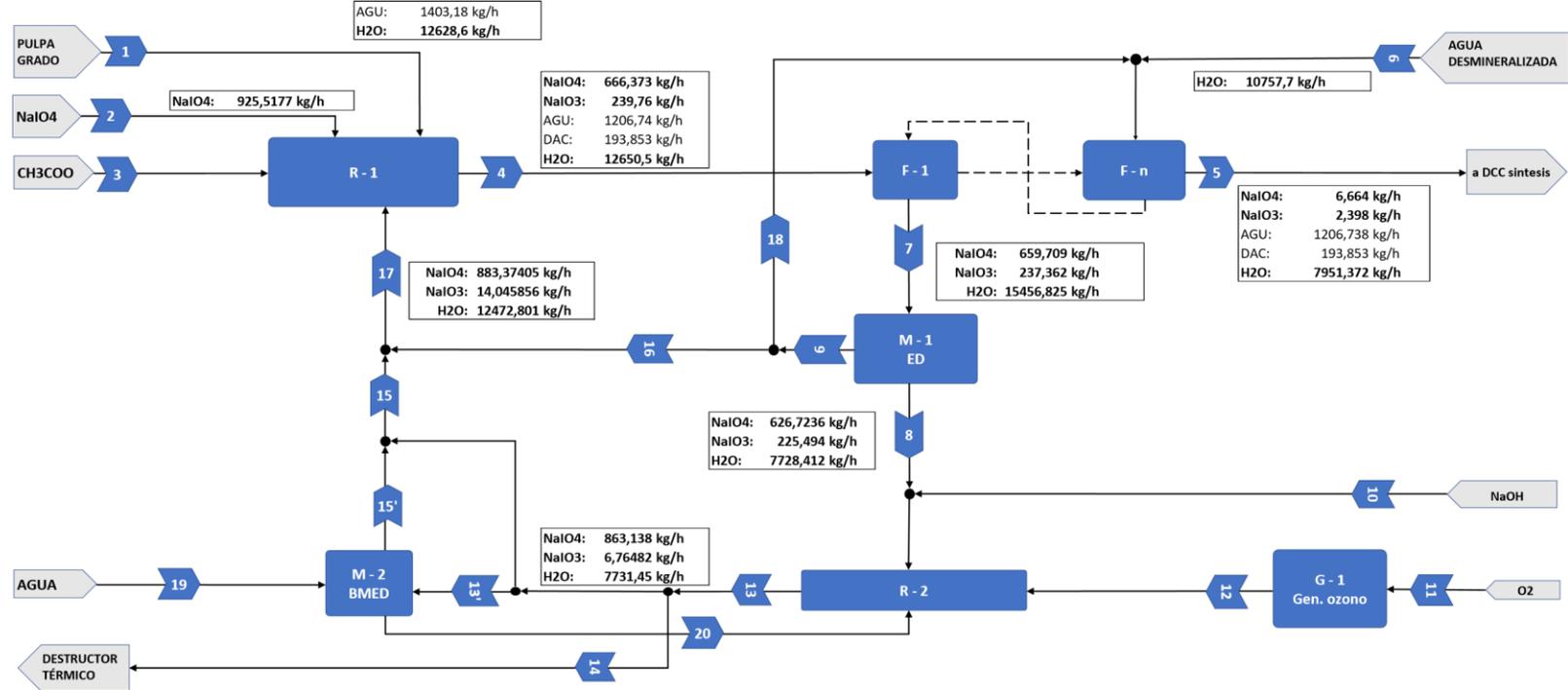
Componente	Nomenclatura	Peso molecular (g/mol)	Solubilidad en agua* (g/L)	Cp* (J/molK)	H° (kJ/mol)
Peryodato de sodio	NaIO ₄	213,89	91	No disponible	-429,3
Yodato de sodio	NaIO ₃	197,89	94,7	92	-481,8
Celulosa	AGU	162,14	-	251,317	-960,6
Celulosa dialdehído	DAC	160,14	-	No disponible	No disponible
Agua	H ₂ O	18	-	75,4	-285,84
Ozono	O ₃	48	-	39,2	142,7
Oxígeno molecular	O ₂	32	-	64,6	-217,3
Ácido acético	CH ₃ COOH	60,052	-	-	-
Hidróxido de sodio	NaOH	40	1110	-	-
Calcio	Ca	40	-	-	-
Magnesio	Mg	24,3	-	-	-
Manganeso	Mn	54,9	-	-	-
Hierro	Fe	55,8	-	-	-
Silicio	Si	60,08	-	-	-

* 20 °C y 1 bar

Tabla A.2. Costo por componente

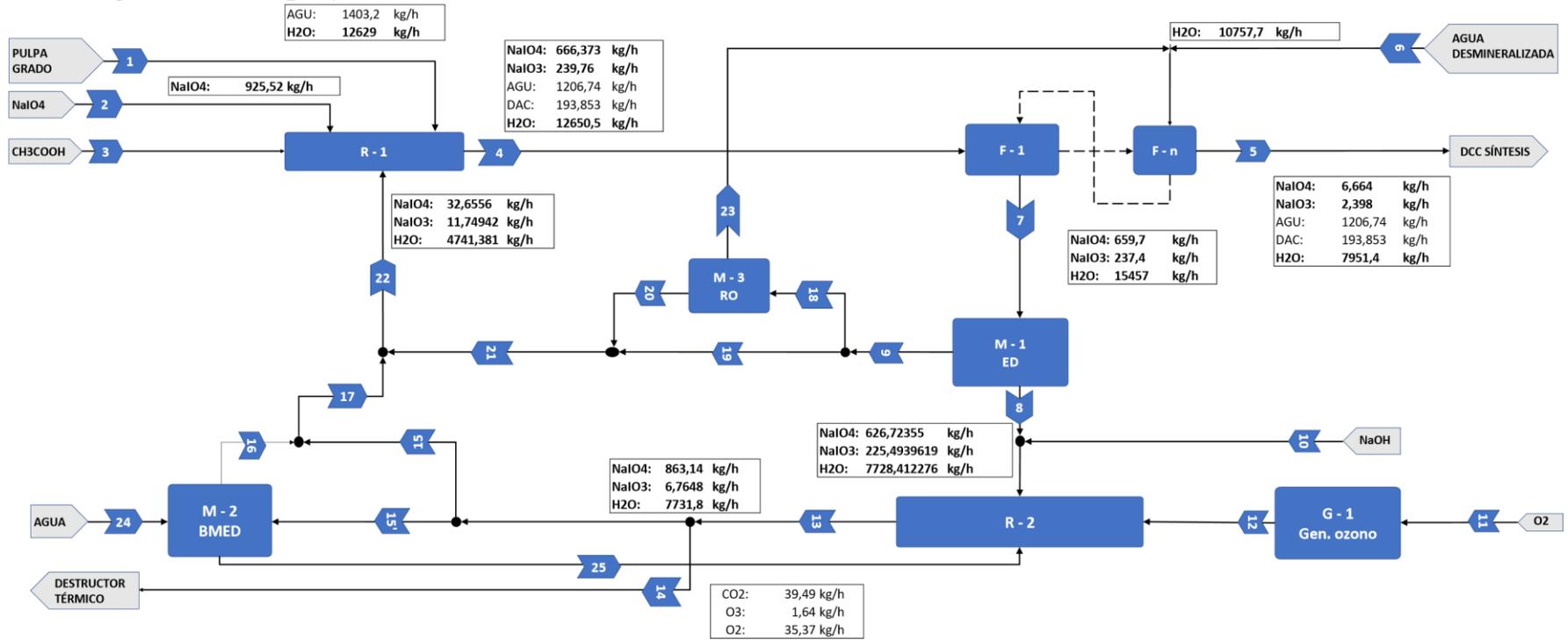
Componente	NaIO ₄	CH ₃ COOH	NaOH	H ₂	O ₃	Pulpa	Energía
Unidad	USD/ton	USD/ton	USD/ton	USD/m ³	MWh/ton	USD/ton	USD/MWh
Costo	40000	700	700	0,24	15	1111	80

ANEXO B (B.1) Diagramas de bloque y balances de materia ES-2A



		Balance de materia - promedio anual																					
Compuesto	Unidad	Carga de pulpa al 10%	Alim. NaIO4	Modificador de pH (ácido acético)	Salida reactor	Descarga lavado (pulpa al 15%)	Entrada agua de lavado	Filtrado / Alim. ED	Concentrado ED	Diluido ED	Entrada soda 50% wt	Toma de aire	Flujo de gas de ozono	Descarga ozon.	Alimentación BMED	Descarga gases	Corriente HIO4	Conexión By-pass BMED	A recirculación	Corriente recirculación	A lavado	Agua BMED	Recup. soda 16% wt
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	13'	14	15'	15	16	17	18	19	20
IO4-	kmol/h	0	4,33	0	3,12	0,03	0	3,08	2,93	0,15	0	0	0	4,04	0,090	0	0,090	4,04	0,095	4,13	0,060	0	0
IO3-	kmol/h	0	0	0	1,21	0,01	0	1,20	1,14	0,06	0	0	0	0,034	7,6,E-04	0	7,6,E-04	0,034	0,037	0,071	0,023	0	0
H2O	kmol/h	701,59	0	0	702,80	441,74	597,65	858,71	429,36	429,36	0,17	0	0	429,52	9,56	0	9,56	429,52	263,41	692,93	165,95	1,67	0,902
O2	kmol/h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	1,11	0	1,11	0	0	0	0	0	0	0
O3	kmol/h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,14	0,034	0	0,034	0	0	0	0	0	0	0
CO2	kmol/h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,898	0	0	0	0	0	0	0
Salas																							
Ca	kmol/h	6,1,E-04	0	0	6,1,E-04	6,1,E-06	0	6,1,E-04	3,0,E-05	5,8,E-04	0	0	0	3,0,E-05	6,8,E-07	0	6,8,E-07	3,0,E-05	3,5,E-04	3,8,E-04	2,2,E-04	0	0
Mg	kmol/h	1,9,E-03	0	0	1,9,E-03	1,9,E-05	0	1,9,E-03	9,3,E-05	1,8,E-03	0	0	0	9,3,E-05	2,1,E-06	0	2,1,E-06	9,3,E-05	1,1,E-03	1,2,E-03	6,8,E-04	0	0
Mn	kmol/h	1,0,E-05	0	0	1,0,E-05	1,0,E-07	0	1,0,E-05	5,1,E-07	9,6,E-06	0	0	0	5,1,E-07	1,1,E-08	0	1,1,E-08	5,1,E-07	5,9,E-06	6,4,E-06	3,7,E-06	0	0
Fe	kmol/h	1,0,E-04	0	0	1,0,E-04	1,0,E-06	0	9,9,E-05	5,0,E-06	9,5,E-05	0	0	0	5,0,E-06	1,1,E-07	0	1,1,E-07	5,0,E-06	5,8,E-05	6,3,E-05	3,7,E-05	0	0
Si	kmol/h	3,5,E-04	0	0	3,5,E-04	3,5,E-06	0	3,5,E-04	1,7,E-05	3,3,E-04	0	0	0	1,7,E-05	3,9,E-07	0	3,9,E-07	1,7,E-05	2,0,E-04	2,2,E-04	1,3,E-04	0	0
Solidos																							
AGU	kmol/h	8,65	0	0	7,44	7,44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DAC	kmol/h	0	0	0	1,21	1,21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Modificador de pH																							
CH3COO-	kmol/h	0	0	8,5,E-03	8,5,E-03	8,5,E-05	0	8,4,E-03	8,0,E-03	4,2,E-04	0	0	0	8,0,E-05	1,8,E-06	0	1,8,E-06	2,4,E-06	2,6,E-04	2,6,E-04	1,6,E-04	0	0
H+	kmol/h	0	0	8,5,E-03	8,5,E-03	8,5,E-05	0	8,4,E-03	8,0,E-03	4,2,E-04	0	0	0	8,0,E-05	1,8,E-06	0	1,8,E-06	9,7,E-03	2,6,E-04	1,0,E-02	1,6,E-04	0	0
Na+	kmol/h	0	4,33	0	4,33	0,043	0	4,28	4,07	0,21	0,076	0	0	4,15	0,09	0	4,5,E-03	4,060188	0,131	4,191592	0,083	0	857,143
OH-	kmol/h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,076	0	0	0,076	1,7,E-03	0	1,7,E-03	0,076	0	0,076	0	0	857,143

(B.2) Diagramas de bloque y balances de materia ES-2B



Balace de materia - promedio anual

Compuesto	Unidad	Carga de pulpa al 10%	Alim. NaIO4	Modificador de pH (ácido acético)	Salida reactor	Descarga lavado (pulpa al 15%)	Entrada agua de lavado	Filtrado / Alim. ED	Concentrado ED	Diluido ED	Entrada soda 50% wt	Toma de aire	Flujo de gas de ozono	Descarga ozon.	Descarga gases	By-pass BMED	Alimentación BMED	Corriente HIO4	Conexión By-pass BMED	Alim. RO	By-pass RO	Rechazo RO	Conexión By-pass RO	Corriente de recirculación	Permeado RO	Agua BMED	Recup. soda 15% wt	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	15'	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
IO4-	kmol/h	0	4,33	0	3,12	0,03	0	3,08	2,93	0,15	0	0	0	4,04	0	3,945	0,090	0,090	4,035	0,154	0	0,153	0,153	4,188	0,002	0	0	
IO3-	kmol/h	0	0	0	1,21	0,01	0	1,20	1,14	0,06	0	0	0	0,034	0	0,033	7,5,F-04	7,5,F-04	0,034	0,060	0	0,059	0,059	0,094	0,001	0	0	
H2O	kmol/h	701,59	0	0	702,80	441,74	597,65	858,71	429,36	429,36	0,19	0	-	429,546	0	419,97	9,58	9,58	429,55	429,36	0	263,41	263,41	692,96	165,946	1,567	0,902	
O2	kmol/h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	1,11	1,105	1,081	0,025	0,025	1,1053067	0	0	0	0	0	0,000	0	0	
O3	kmol/h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,14	0,034	0,034	0,033	7,5,F-04	7,5,F-04	0,0341847	0	0	0	0	0	0	0	0	
CO2	kmol/h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,898	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Salas																												
Ca	kmol/h	6,1,E-04	0	0	6,1,E-04	6,1,E-06	0	6,1,E-04	5,8,E-04	3,0,E-05	0	0	0	5,8,E-04	0	5,6,E-04	1,3,F-05	1,3,F-05	5,8,E-04	3,0,E-05	0	3,0,E-05	3,0,E-05	6,1,E-04	3,0,E-07	0	0	
Mg	kmol/h	1,9,E-03	0	0	1,9,E-03	1,9,E-05	0	1,9,E-03	1,8,E-03	9,3,E-05	0	0	0	1,8,E-03	0	1,7,E-03	3,9,E-05	3,9,E-05	1,8,E-03	9,3,E-05	0	9,2,E-05	9,2,E-05	1,9,E-03	9,3,E-07	0	0	
Mn	kmol/h	1,0,E-05	0	0	1,0,E-05	1,0,E-07	0	1,0,E-05	9,6,E-06	5,1,E-07	0	0	0	9,6,E-06	0	9,4,E-06	2,1,F-07	2,1,F-07	9,6,E-06	5,1,E-07	0	5,0,E-07	5,0,E-07	1,0,E-05	5,1,E-09	0	0	
Fe	kmol/h	1,0,E-04	0	0	1,0,E-04	1,0,E-06	0	9,9,E-05	9,5,E-05	5,0,E-06	0	0	0	9,5,E-05	0	9,2,E-05	2,1,F-06	2,1,F-06	9,5,E-05	5,0,E-06	0	4,9,E-06	4,9,E-06	9,9,E-05	5,0,E-08	0	0	
SI	kmol/h	3,5,E-04	0	0	3,5,E-04	3,5,E-06	0	3,5,E-04	3,3,E-04	1,7,E-05	0	0	0	3,3,E-04	0	3,2,E-04	7,3,F-06	7,3,F-06	3,3,E-04	1,7,E-05	0	1,7,E-05	1,7,E-05	3,5,E-04	1,7,E-07	0	0	
Solidos																												
AGU	kmol/h	8,65	0	0	7,44	7,44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
DAC	kmol/h	0	0	0	1,21	1,21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Modif. pH																												
CH3COO-	kmol/h	0	0	8,5,E-03	8,5,E-03	8,5,E-05	0	8,4,E-03	8,0,E-03	4,2,F-04	0	0	0	0,008	0	7,8,F-03	1,78899E-04	1,78899E-04	0,008	4,2,F-04	0	4,2,F-04	4,2,F-04	0,008	4,2,F-06	0	0	
H+	kmol/h	0	0	8,5,E-03	8,5,E-03	8,5,E-05	0	8,4,E-03	8,0,E-03	4,2,F-04	0	0	0	0,008	0	7,8,F-03	1,8,F-04	9,8,F-03	0,018	4,2,F-04	0	4,2,F-04	4,2,F-04	0,018	4,2,F-06	0	0	
Na+	kmol/h	0	4,33	0	4,327	0,043	0	4,283802	4,069612	0,214	0,085	0	0	4,15	0	4,06	0,093	0,004	4,07	2,1,E-01	0	2,1,E-01	0,212	4,279	2,1,E-03	0	857,143	
OH-	kmol/h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,085	0	0	0,008	0	0,008	0	0	0,008	0	0	0	0	0,008	0	0	0	

ANEXO C Balances de materia, energía y diseño de operaciones unitarias

C.1. Síntesis de DAC

• Balance de materia

El balance de materia para cada componente, en estado estacionario (EE) se indica a continuación.

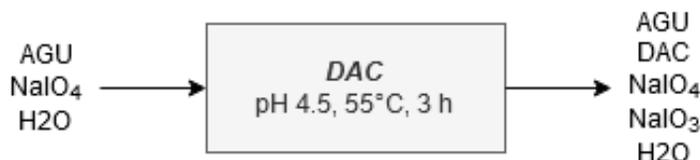


Fig. C.1. Síntesis de DAC

$$\left(\begin{array}{c} \text{Moles que} \\ \text{entran} \\ \text{al sistema} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Moles que} \\ \text{salen del} \\ \text{sistema} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Moles que} \\ \text{se generan} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Moles que se} \\ \text{acumulan en} \\ \text{el sistema} \end{array} \right)$$

Las ecuaciones:

$$NaIO_4: n_e^{NaIO_4} - n_s^{NaIO_4} - \xi = 0 \quad (C. 1.1)$$

$$NaIO_3: n_e^{NaIO_3} - n_s^{NaIO_3} + \xi = 0 \quad (C. 1.2)$$

$$AGU: n_e^{AGU} - n_s^{AGU} + \xi = 0 \quad (C. 1.3)$$

$$DAC: n_e^{DAC} - n_s^{DAC} - \xi = 0 \quad (C. 1.4)$$

$$H_2O: n_e^{H_2O} - n_s^{H_2O} + \xi = 0 \quad (C. 1.5)$$

El rendimiento de reacción corresponde al cociente entre el flujo de producto (DAC) obtenido respecto al de materia prima (AGU) alimentado.

$$Y_{R1}(\%) = \frac{n_s^{DAC}}{n_e^{AGU}} \cdot 100 \quad (C. 1.6)$$

• Estimación y diseño

Considerando el flujo de agua que ingresa con la carga de pulpa al 10% de consistencia y un tiempo de residencia de 3 horas:

De la Ec. 11, el volumen calculado

$$V = \tau \cdot Q$$

Dado que no se conoce la densidad de la pulpa, el volumen final corresponde al volumen más el 20% de este

$$V_f = 1,2 \cdot V \quad (C. 1.7)$$

C.2. Lavado a contracorriente

• Balance de materia

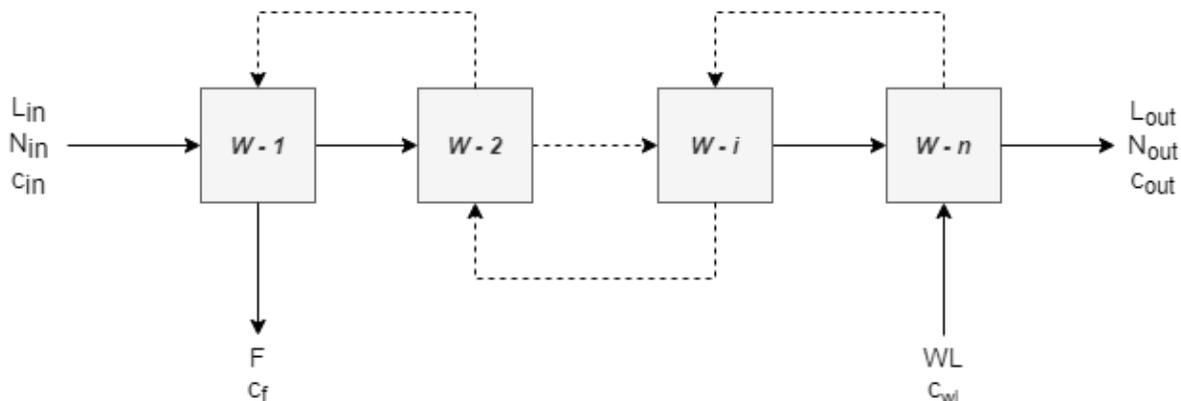


Fig. C.2. Diagrama lavado a contracorriente multietapa.

Donde

L_{in} : Caudal de entrada

L_{out} : Caudal de salida

F : Filtrado

WL : Agua de lavado

N_{in} : Consistencia de entrada

N_{out} : Consistencia de salida

c_{in} : Sólidos totales disueltos en el caudal de entrada

c_{out} : Sólidos totales disueltos en caudal de salida

c_{wl} : Sólidos totales disueltos en agua de lavado

c_f : Sólidos totales disueltos en filtrado

El balance de materia respecto al agua se escribe

$$L_{in} + WL = L_{out} + F \quad (C. 2.1)$$

Por su parte, el balance de sólidos

$$L_{in}c_{in} + WLC_{wl} = L_{out}c_{out} + Fc_f \quad (C. 2.2)$$

• Estimación y diseño

La cantidad de equipos se calculó mediante la eficiencia de Norden estándar, con un valor E_{10} (total) = 15. Suponiendo que los tambores rotatorios de vacío (equipos más típicamente utilizados) pueden alcanzar un valor E_{10} (del equipo) de 4. Por lo tanto

$$\text{Número de equipos} = \frac{E_{10}^{total}}{E_{10}^{equipo}} \rightarrow \text{Número de equipos} = \frac{15}{4} \approx 4$$

C.3. Electrodiálisis (ED)

Los parámetros geométricos del stack, de la solución, y requerimientos de producción se presentan en Tabla C.1, C.2 y C.3 respectivamente.

Tabla C.1. Parámetros geométricos para stack de ED.

Parámetro	Valor	Unidad
Espesor de membrana (Δ)	0,00065	m
Ancho de membrana (w)	0,42	m
Largo de membrana (L)	1,3	m
Factor de volumen efectivo (α)	0,8	-
Factor de área efectivo (β)	0,7	-

Tabla C.2. Parámetros de la solución.

Parámetro	Valor	Unidad
Conductividad molar (Δ)	10,5	S m ² /keq
Resistencia total de membrana (r_{ac})	0,0007	Ohm m ²
Densidad de corriente límite (i_{lim})	60	A/m ²
Factor de seguridad (s)	0,7	-
Constante de Faraday (F)	96485300	A s/keq
Utilización de corriente (ξ)	0,9	-

Tabla C.3. Parámetros de funcionamiento de la planta.

Parámetro	Valor	Unidad
Recuperación (R_{ED})	0,5	%
Remoción de sales	95	%
Caudal de alimentación al compartimiento diluido (Q^{fd})	0,002	m ³ /s
Velocidad lineal del fluido (u)	0,03	m/s

• Balance de materia

El modo de operación *feed and bleed* se representa en Fig. C.3.

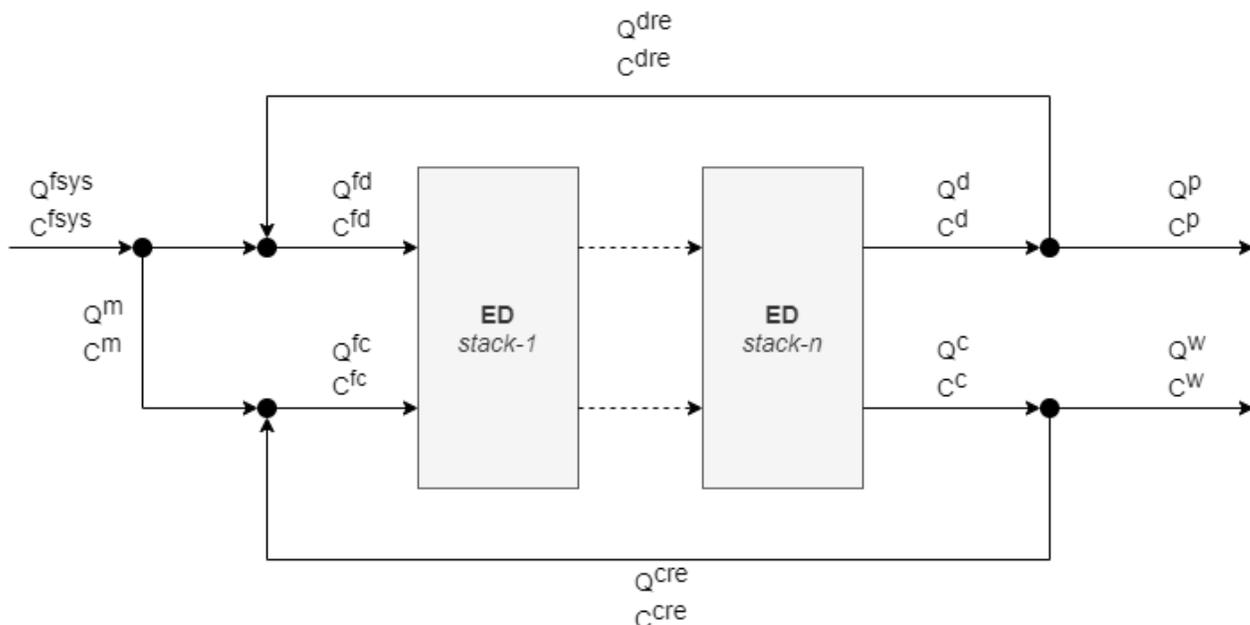


Fig. C.3. Diagrama proceso de electrodiálisis.

El balance global de materia se escribe

$$Q^{fsys} = Q^w + Q^p \quad (C. 3.1)$$

El balance dentro del stack de ED

$$Q^{fd} = Q^{dre} + (Q^{fsys} - Q^m) \quad (C. 3.2)$$

$$Q^{fc} = Q^m - Q^{cre} \quad (C. 3.3)$$

$$Q^p = Q^d - Q^{dre} \quad (C. 3.4)$$

$$Q^w = Q^c - Q^{cre} \quad (C. 3.5)$$

$$Q^m = Q^{fsys}(1 - R_{ED}) \quad (C. 3.6)$$

$$Q^{cre} = Q^{fsys}(F_{rb}R_{ED} - 1) \quad (C. 3.7)$$

Para evitar deformaciones dentro del stack de ED, el caudal que recorre el compartimento concentrado debe ser igual al del diluido, por lo tanto

$$Q^{fd} = Q^d = Q^{fc} = Q^c \quad (C. 3.8)$$

Al suponer una mezcla homogénea de los sólidos disueltos, la concentración en las corrientes donde no existe dilución ni otro tipo de modificación se mantiene constante. Esto quiere decir que

$$C^{fsys} = C^m \quad (C. 3.9)$$

$$C^{dre} = C^d = C^p \quad (C. 3.10)$$

$$C^{cre} = C^c = C^w \quad (C. 3.11)$$

El balance de sólidos se escribe

$$Q^{fd}C^{fd} = (Q^{fsys}C^{fsys} - Q^mC^m) + Q^{dre}C^{dre} \quad (C. 3.12)$$

$$Q^{fd}C^{fd} + Q^{fc}C^{fc} = Q^dC^d + Q^cC^c \quad (C. 3.13)$$

$$C^c = \frac{C^{fd} - R_{ED}C^d}{1 - R_{ED}} \quad (C. 3.14)$$

Q^{fsys} : Caudal de alimentación al sistema

Q^m : Caudal de división

Q^{fd} : Caudal de alimentación al compartimiento diluido

Q^d : Caudal de salida del compartimiento diluido

Q^{fc} : Caudal de alimentación al compartimiento concentrado

Q^c : Caudal de salida del compartimiento concentrado

Q^{dre} : Caudal de diluido recirculado

Q^{cre} : Caudal de concentrado recirculado

Q^p : Caudal recuperado

Q^w : Caudal con alta concentración de $NaIO_4$ y $NaIO_3$

• Estimación de parámetro característico

El principal parámetro en el proceso de ED es el área de membrana requerida. Esta es una función de la densidad de corriente aplicada y la geometría del stack. El algoritmo de cálculo consiste en estimar primero la distancia de paso, que se define como la distancia que recorre el fluido por los compartimientos de cada stack en serie. La metodología se detalla a continuación.

- 1) A partir de los parámetros geométricos, de la solución y operacionales seleccionados en Tablas C.1, C.2 y C.3, estimar la distancia de paso según la Ec. C.3.15

$$L_{st} = \frac{\left[\ln \frac{C^c C^{fd}}{C^d C^{fc}} + \frac{\Delta(r_{ac})(C^{fd} - C^d)}{\Delta} \right] Fu \Delta a}{\left[\frac{C^d}{C^c} + 1 + \frac{\Delta C^d}{\Delta} (r_{ac}) \right] si_{lim} a \beta \xi} \quad (C. 3.15)$$

- 2) El área de un compartimiento puede obtenerse al multiplicar la distancia de paso y el ancho de membrana

$$A_{cell} = L_{st}W \quad (C. 3.16)$$

- 3) El caudal total puede expresarse en términos de la geometría del stack y la velocidad lineal del fluido

$$Q^p = N_{cell} w \Delta u \alpha \quad (C. 3.17)$$

Reemplazando la Ec. C.3.18, el número de celdas se expresa como

$$N_{cell} = \frac{Q_p L_{st}}{\Delta u \alpha A_{cell}} \quad (C. 3.18)$$

- 4) El **área total** corresponde al producto entre el área de la celda y el número de celdas

$$A_{st} = A_{cell} N_{cell} \quad (C. 3.19)$$

- 5) Los requerimientos energéticos se obtienen a partir de la corriente aplicada (Ec. C.3.20)

$$I = \frac{Q_{cell} F (C_{fd} - C_d)}{\xi} \quad (C. 3.21)$$

Luego, el voltaje de la celda

$$U_{cell} = i_{lim} \left(\frac{\Delta(C^c + C^d)}{\Delta C^c C^d} \right) \quad (C. 3.22)$$

La potencia eléctrica requerida para la desalinización en la celda se calcula como

$$P_{des} = U_{cell} I \quad (C. 3.23)$$

- 6) Finalmente, la **energía específica** requerida por metro cúbico tratado se obtiene mediante la Ec. C.3.24

$$E_{des/spec} = \frac{P_{des} N_{cell}}{Q^p} \quad (C. 3.24)$$

Los resultados en el diseño de la planta de electrodiálisis se detallan en la Tabla C.4

Tabla C.4. Resultados planta electrodiálisis.

Parámetro	Valor	Unidad
Número de celdas	328	-
Área total	915,5	m ²
Corriente aplicada	175,10	A
Energía específica de desalinización	1,36	kWh/m ³

C.4. Osmosis inversa (RO)

- **Balance de materia**

El modo de operación continuo se representa en la Fig. C.4. El balance de materia es similar a la etapa de ED, con la diferencia de que no existe recirculación del permeado ni del rechazo.

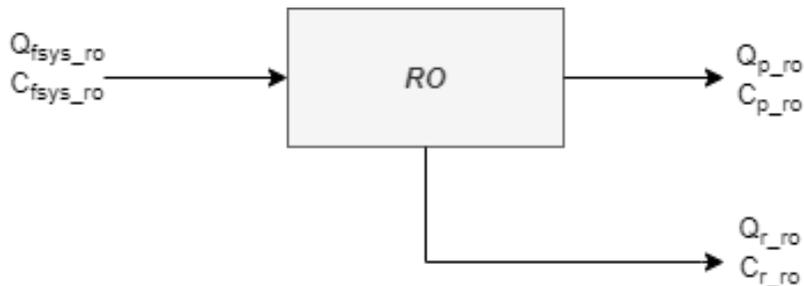


Fig. C.4. Diagrama osmosis inversa

El balance de agua y solidos se escribe, respectivamente

$$Q_{RO}^{f_{sys}} = Q_{RO}^p + Q_{RO}^r \quad (C. 4.1)$$

$$Q_{RO}^{f_{sys}} C_{RO}^{f_{sys}} = Q_{RO}^p C_{RO}^p + Q_{RO}^r C_{RO}^r \quad (C. 4.2)$$

Donde

$Q_{RO}^{f_{sys}}$: Caudal de alimentación al sistema de RO

$C_{RO}^{f_{sys}}$: Concentración de sólidos disueltos en la alimentación

Q_{RO}^p : Flujo de permeado producido

C_{RO}^p : Concentración de sólidos disueltos en permeado (paso de sales)

Q_{RO}^r : Flujo de rechazo producido

C_{RO}^r : Concentración de sólidos disueltos en el rechazo (rechazo de sales)

- **Estimación y diseño**

La metodología de diseño se indica a continuación

- 1) Determinar la calidad de la alimentación, flujo de alimentación/producto requerido y calidad de producto requerido. Los sólidos totales disueltos (TDS) se indican a continuación en la Tabla C.5.

Tabla C.5. Composición alimentación a sistema osmosis inversa

Componente	Valor	Unidad
NaIO ₄	4313	ppm
NaIO ₃	1494	ppm
Ca	0,157	ppm
Mg	0,292	ppm
Mn	0,004	ppm
Fe	0,036	ppm
Si	0,135	ppm
TDS	5808	ppm

- 2) Seleccionar el tipo de elemento de membrana de acuerdo con la aplicación, salinidad del agua de alimentación y el flujo de permeado requerido. Del catálogo de Dupont, se escoge el elemento estándar Filmtec™ BW30-365 que posee un área de membrana de 33,9 m².
- 3) Seleccionar flux promedio de acuerdo con rango especificado por el fabricante para el elemento seleccionado. A continuación, se muestra en Tabla C.6 el flux recomendado según *Technical Manual Reverse Osmosis Membrane* (DOW, 2013).

Tabla C.6. Flux recomendado según manual.

Fuente de alimentación	(SDI)	Flux recomendado (g/ft ² d)
Aguas residuales	< 5	8 – 12
Aguas residuales pretratadas con UF	< 3	10 – 14
Agua de mar	< 5	7 – 10
Agua de pozo de alta salinidad	< 3	8 – 12
Agua superficial	< 3	12 – 16
Agua de pozo	< 3	13 – 17
Permeado de RO/UF	< 1	21 – 30

A partir de la Tabla C.6 se escoge un flux de 15 (g/ft²día)

- 4) Calcular el número de elementos de membrana requeridos mediante Ec. C.4.3

$$N_E = \frac{Q_{RO}^p}{f A_E} \quad (C.4.3)$$

5) Calcular el número de tubos presurizados requeridos mediante Ec. C.4.4

$$N_E = \frac{N_E}{N_{EpV}} \quad (C.4.4)$$

Donde

N_E : Número de elementos de membrana

A_E : Área de membrana

f : Flux (flujo por unidad de área)

N_{EpV} : Número de elementos por tubo presurizado

6) Estimar la presión de alimentación. Hoffman, (2008) indica la Ec. C.4.5 para calcular los requerimientos de presión en la alimentación

$$P_f \approx \frac{\pi_f}{1-R} + \left(\frac{f}{a} + 5\right) \cdot 1,034^{(25-T)} \quad (C.4.5)$$

Donde

P_f : Presión de alimentación

π_f : Presión osmótica de la alimentación

a : Coeficiente de permeabilidad de membrana

El flujo de permeado viene dado por los requerimientos de la planta, y puede calcularse mediante la Ec. C.4.6.

$$Q_{RO}^p = N_E \cdot A_E \cdot \pi_c \cdot TCF \cdot FF \cdot \left(P_f - \frac{\Delta \bar{P}_{fc}}{2} P_p - \pi_f \right) \left(\frac{\bar{C}_{RO}^{fc}}{C_f} p_f - (1-r) \right) \quad (C.4.6)$$

Donde

Q_{RO}^p : Caudal de permeado producido

a : Coeficiente de permeabilidad de la membrana

π_c : Presión osmótica del lado concentrado del sistema

TCF : Factor de correccion de temperatura

FF : Factor de ensuciamiento

P_f : Presión de alimentación

$\Delta \bar{P}_{fc}$: Caída de presión del lado concentrado

P_p : Presión del permeado

π_f : Presión osmótica de la alimentación

$\bar{C}_{R\bar{o}f\bar{c}}$: Concentración promedio del lado concentrado

C_{RO}^f : Concentración de la alimentación

r : Rechazo de sales del sistema de RO

pf : Factor de polarización

El coeficiente de permeabilidad y el factor de polarización se obtienen a partir de las siguientes correlaciones

$$a(\pi) = \begin{cases} 0,125, & \pi < 25 \\ 0,125 - 0,011 \left(\frac{\pi - 25}{35} \right), & 25 \leq \pi \leq 200 \\ 0,070 - 0,0001(\pi - 200), & 200 \leq \pi \leq 400 \end{cases} \quad (C. 4.7)$$

$$pf = \exp(0,7\bar{R}_{RO}) \quad (C. 4.8)$$

$$\bar{R}_{RO} = 1 - (1 - R_{RO})^{\frac{1}{N_E}} \quad (C. 4.9)$$

Donde

R_{RO} : Recuperación promedio por elemento de membrana

La presión osmótica se estima utilizando la Ec. C.4.10 (Duroudier, 2016).

$$\pi_i = \phi RT \sum m_i \quad (C. 4.10)$$

Donde

π : Presión osmótica de la solución

ϕ : Coeficiente osmótico

R : Constante de gases

T : Temperatura

$\sum m_i$: Sumatoria de las molalidades

Los parámetros calculados en el diseño se resumen a continuación en Tabla C.7.

Tabla C.7. Parámetros involucrados en el diseño de la planta de RO

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Presión del permeado	P_p	4,25	bar
Caída de presión	ΔP_{fc}	5	bar
Presión osmótica alimentación	π_f	0,615	bar
Presión osmótica rechazo	π_c	1,11	bar
Coefficiente osmótico	ϕ	0,902	-
Coefficiente de permeabilidad	A	3,08	L/m ² hbar
Factor de ensuciamiento	FF	0,85	-
Factor de corrección de Temperatura	TCF	1	-
Factor de polarización	pf	1,06	-
Recuperación promedio por elemento de membrana	R_{RO}	7,98%	%

Los resultados en el diseño de la planta de osmosis inversa se detallan en la Tabla C.8

Tabla C.8. Resultados planta de osmosis inversa

Parámetro	Valor	Unidad
Área total	199,13	m
Número de elementos de membrana	6	-
Número de tanques presurizados	2	-
Número de elementos por tanque	3	-
Presión de alimentación	<14,3	bar

C.5. Electrodíálisis con membranas bipolares (BMED)

Los parámetros geométricos del stack, de la solución, y requerimientos de producción se presentan en Tabla C.9, C.10 y C.11 respectivamente.

Tabla C.9. Parámetros geométricos membrana

Parámetro	Valor	Unidad
Espesor de membrana (Δ)	0,001	m
Ancho de membrana (w)	0,500	m
Largo de membrana (L)	0,500	m

Tabla C.10. Parámetros de la solución

Parámetro	Valor	Unidad
Resistencia memb. cat. (r_{cat})	2,0E-04	Ohm m ²
Resistencia memb. bip. (r_{bp})	3,5E-04	Ohm m ²
Resistencia región transición (r_{tr})	3,6E-04	Ohm m ²
Densidad de corriente límite (i_{lim})	200	A/m ²
Conductividad molar (Λ)	10,5	S m ² /keq
Utilización de corriente (ξ)	0,7	-
Constante de Faraday (F)	96485300	A s/keq

Tabla C.11. Parámetros de producción de planta

Parámetro	Valor	Unidad
Velocidad lineal del fluido (u)	2E-02	m/s
Caudal de alimentación al compartimiento de álcali (Q^{fb})	5E-5	m ³ /s

• Balances de materia

El modo de operación *feed and bleed* se representa en la Fig. C.5.

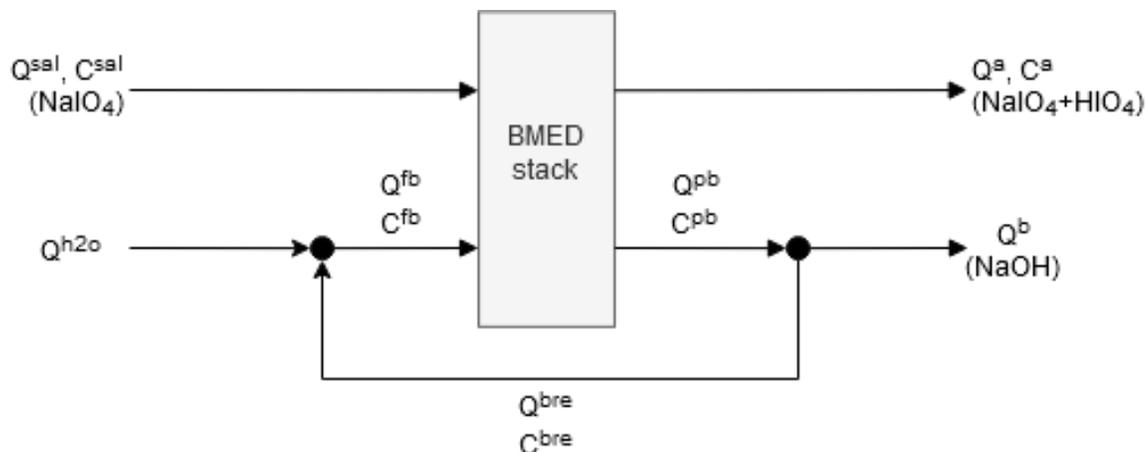


Fig. C.5. Diagrama proceso BMED

El balance de materia para el proceso de BMED difiere con el de ED en que el primero requiere de una alimentación independiente de agua al stack para una producción de álcali de buena pureza. Para una concentración máxima de álcali del 16% en peso las ecuaciones para el balance de materia

$$Q^{h2o} + Q^{bre} = Q^{fb} \quad (C. 5.1)$$

$$Q^b = Q^{pb} - Q^{bre} \quad (C. 5.2)$$

El flujo en ambos compartimientos debe ser iguales para evitar deformación en las membranas

$$Q^{sal} = Q^a = Q^{pb} \quad (C. 5.3)$$

La concentración en la alimentación del compartimiento de álcali se escribe como

$$C^{fb} = \frac{Q^{bre} C^{bre}}{Q^{fb}} \quad (C. 5.4)$$

Donde

Q^{sal} : Flujo de entrada de sal ($NaIO_4$) al stack de BMED

Q^a : Salida de ácido (HIO_4) y sal ($NaIO_4$)

Q^{h2o} : Flujo de entrada de agua al sistema

Q^{fb} : Alimentación al compartimiento de álcali

Q^{pb} : Salida de álcali ($NaOH$) del sistema

Q^{bre} : Recirculación de $NaOH$ a la alimentación

Q^p : Flujo de producto (álcali)

C^{sal} : Concentración de sal a la entrada del stack

C^a : Concentración de ácido a la salida

C^{fb} : Concentración de álcali en la alimentación

C^{bp} : Concentración de álcali en la corriente de producto

• **Estimación y diseño**

El parámetro característico del proceso de BMED es el **área total** de membrana requerida. Esta se obtiene a partir de la Ec. C.5.5.

$$A = \frac{Q^{fb}F(C^{bp} - C^{fb})}{i_{lim}\xi} \quad (C. 5.5)$$

El área total se puede expresar como el producto entre el número de compartimientos y las dimensiones de la membrana (ancho y largo)

$$A = N_{cell}L_w \rightarrow N_{cell} = \frac{A}{L_w} \quad (C. 5.6)$$

Para obtener los requerimientos energéticos es necesario calcular la caída de voltaje en la celda a partir de la Ec. C.5.7

$$U_{cell} = i_{lim} \left[\Delta \left(\sum_i \frac{\ln \left(\frac{C^{fi}}{C^{pi}} \right)}{\Delta_i (C^{fi} - C^{pi})} \right) + r_{cat} + r_{bp} + r_{tr} \right] \quad (C. 5.7)$$

La caída de voltaje total en el stack es el producto entre la caída de voltaje del compartimiento y el número de compartimientos

$$U_{st} = N_{cell}U_{cell} \quad (C. 5.8)$$

Por otra parte, la corriente aplicada corresponde al producto entre el área y la densidad de corriente aplicada

$$I = A i_{lim} = \frac{Q^{fb}F(C^{bp} - C^{fb})}{\xi} \quad (C. 5.9)$$

Finalmente, la energía específica requerida por metro cúbico para la operación se obtiene utilizando la Ec. C.5.10

$$E_{esp} = \frac{IU_{st}}{Q^{fb}} \quad (C. 5.10)$$

ANEXO D Estimación de costos capitales

• **ED (Metodología 1)**

El modelo de Nagasubramanian et al., (1977) arroja valores utilizando el Índice de Costos de Plantas de Ingeniería Química (CEPCI). Este índice muestra la variación de los costos de construcción de una planta de ingeniería química. Tiene un valor promedio de 204,1 para el año 1977 y 607,5 para el año 2019, el último registro encontrado en dominio público. Los costos capitales se obtienen a partir de la Ec. D.1.1.

$$CAPEX_{2019} = CAPEX_{1977} \frac{CEPCI_{2019}}{CEPCI_{1977}} \quad (D. 1.1)$$

La Fig. D.1 muestra el costo capital directo en términos del área de membrana requerida. El $CAPEX_{1977}$ se calculó utilizando un valor de 7 USD/ft² (USD de 1977) según proveedor (Amerindia).

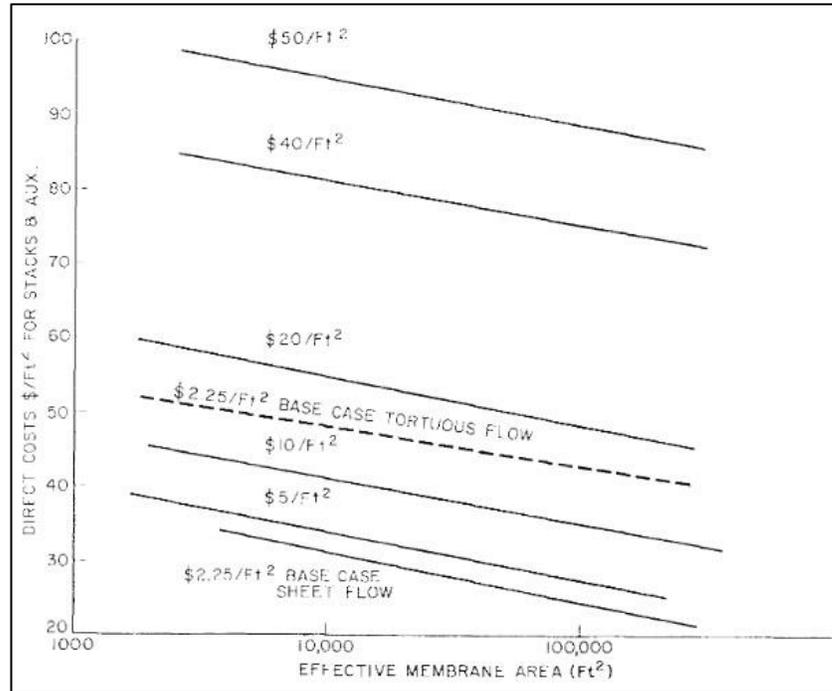


Fig. D.1. Costos directos para una planta de ED según área requerida.

• RO (Metodología 1)

El CAPEX para la planta de RO se estimó análogamente al de la planta de ED utilizando el modelo de Department of water affairs and forestry, (2007) (Fig. D.2) que entrega el costo directo de una planta según el área de membrana requerida para el año 2006. El $CEPCI_{2006}$ tiene un valor promedio de 499,6.

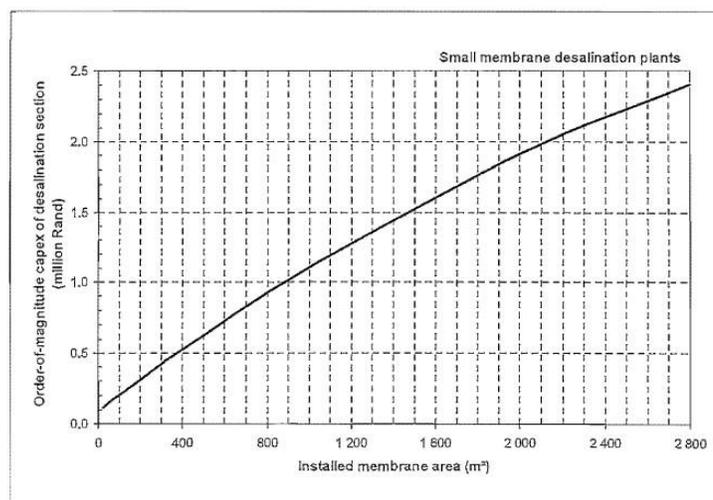


Fig. D.2. Costo directo para una planta pequeña de RO según área de membrana.

• **BMED (Metodología 2)**

La estimación del CAPEX de la planta de BMED se realizó utilizando la metodología descrita por (Strathmann, 2004). El valor del costo fijo corresponde a la sumatoria de los costos de construcción del stack y la instalación de equipos periféricos, lo que se resume en la Tabla D.1.

Tabla D.1. Metodología de estimación de costos para BMED

Costo del stack (SC)	$1,5 \times$ costo de membrana
Costo de equipos periféricos (PC)	$0,5 \times$ costo de membrana
Costo total	SC + PC

El costo de membrana es el producto entre el área de membrana requerida y el precio. El precio es dado por proveedor (Ameridia) y posee un valor de 1400 USD/m².

• **Resto de la planta (Metodología 3)**

El costo capital del resto de los equipos fue calculado mediante el método de factores de Lang. El método consiste en calcular inicialmente el PCE utilizando los parámetros entregados en sección 6.6.2 de la 4^{ta} edición de *Chemical Engineering Design* (Tabla D.3)

Tabla D.2. Parámetros por equipo para estimación de costo de compra

Equipo	Parámetro característico	Rango de tamaño	Constante (C)	Índice de material (n)	Observación
Reactor	Volumen, m ³	3 a 50	15.000	0,4	Acero al carbono
Tambor de vacío	Área, m ²	1 a 10	34.000	0,6	Acero al carbono

El costo del equipo se calcula utilizando la Ec. D.1.2.

$$C_e = CS^n \tag{D. 1.2}$$

Donde

C_e : el costo de compra del equipo

C : la constante de compra

S : el parámetro característico de dimensionamiento

n : el índice para el tipo de material

Luego, se utilizan los factores de Lang, paso que se resume en Fig. D.3, donde se utilizó el fluidos-sólidos para el tipo de proceso.

Item	Process type		
	Fluids	Fluids-solids	Solids
1. Major equipment, total purchase cost	PCE	PCE	PCE
f_1 Equipment erection	0.4	0.45	0.50
f_2 Piping	0.70	0.45	0.20
f_3 Instrumentation	0.20	0.15	0.10
f_4 Electrical	0.10	0.10	0.10
f_5 Buildings, process	0.15	0.10	0.05
* f_6 Utilities	0.50	0.45	0.25
* f_7 Storages	0.15	0.20	0.25
* f_8 Site development	0.05	0.05	0.05
* f_9 Ancillary buildings	0.15	0.20	0.30
2. Total physical plant cost (PPC)			
PPC = PCE (1 + f_1 + ... + f_9)			
= PCE ×	3.40	3.15	2.80
f_{10} Design and Engineering	0.30	0.25	0.20
f_{11} Contractor's fee	0.05	0.05	0.05
f_{12} Contingency	0.10	0.10	0.10
Fixed capital = PPC (1 + f_{10} + f_{11} + f_{12})			
= PPC ×	1.45	1.40	1.35

Fig. D.3. Factores de Lang para la estimación de costos capitales

ANEXO E Literatura recomendada para estudios cinéticos y de caracterización

Dado que no existen métodos para medir directamente las propiedades de reacción, la medición se centra en la cuantificación de cantidades relacionadas con el grado de la reacción en el tiempo, y así, obtener curvas integrales. La derivación de estos datos respecto al tiempo conduce a la tasa de transformación en cualquier momento.

E.1. Cinética de reacción en la oxidación de celulosa con peryodato

En el caso del reactivo peryodato de sodio ha sido ampliamente estudiado en el área de química orgánica para la oxidación de azúcares, especialmente la reacción con almidón y celulosa. Sin embargo, el desarrollo del método estudiado en esta habilitación profesional se encuentra aún en escala de laboratorio ya que la falta de estudios cinéticos no permite el escalamiento correcto del proceso. La experimentación es clave para conocer algunas propiedades cinéticas, principalmente el grado de reacción y la velocidad.

Como se mostró en la revisión bibliográfica, amplias condiciones de reacción han sido evaluadas, por lo que este anexo tratará métodos para cuantificación de la concentración de los reactivos y/o productos en el tiempo.

• **Caracterización de DAC, NaIO_4 y otros compuestos generados**

En la oxidación de celulosa destacan dos principales factores: la concentración de NaIO_4 y el tiempo de reacción. El rendimiento de reacción podría ser medido cuantificando la concentración de NaIO_4 en el tiempo, suponiendo una estequiometría de reacción 1:1. Sin embargo, la literatura indica que la sobre-oxidación de la celulosa puede provocar escisión hidrolítica en la cadena polimérica y/o dentro de la unidad de anhidroglucosa, lo cual genera una disminución en la selectividad hacia el producto DAC, dado la formación de ácido fórmico y otros compuestos de reacción intermediarios (Fig. E.1). La tasa de hidrólisis aumenta significativamente cuando el pH de la reacción es muy ácido o alcalino. El rango de pH en donde estas reacciones secundarias son minimizadas y la síntesis de DAC es maximizada es de 3 a 5 (Chandan, 1989).

Por otra parte, la descomposición fotolítica del peryodato a yodato más un radical de oxígeno provoca la oxidación de ácido fórmico a CO_2 . Esto se puede evitar llevando a cabo la reacción en condiciones de oscuridad (Head, 1953).

El rendimiento de reacción (tasa de transformación de AGU a DAC) entonces puede determinarse como los moles de NaIO_4 consumidos menos los moles de NaIO_4 consumidos en la formación de ácido fórmico. **Para cuantificar el consumo de NaIO_4** existen diversos métodos.

Un método recomendado ampliamente utilizado es el descrito por Dixon & Lipkin, (1954). Consiste en una técnica espectrofotométrica en donde el NaIO_4 disuelto en medio acuoso presenta una banda de absorción alrededor de los 223 μm . Esto permite una cuantificación directa de la velocidad de reacción.

Por otra parte, los autores Vlessidis & Evmiridis, (2009) recopilaron una amplia variedad de métodos más actualizados de medición de ácido y sales peryódicas, que van desde técnicas electroquímicas, por colorimetría, espectrofotométricas, entre otras.

Para cuantificar la formación de ácido fórmico, el método analítico desarrollado por Reid & Weihe, (1938) permite la determinación mediante la oxidación a CO_2 por adición de sales mercurícas, sin embargo, actualmente es común la utilización cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (Hasan, Mahmood, Ahmad, Aziz, & Ahmad, 2019). Incluso la utilización de cromatografía de intercambio iónico (IEC) (Takeuchi & Mizoguchi, 2017).

Para cuantificar la generación de grupos aldehídos, es común la utilización de métodos analíticos. El método más ampliamente utilizado es el desarrollado por Zhao & Heindel, (1991) que consiste en realizar una reacción de oximación utilizando hidrocloreuro de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), donde el HCl liberado de la reacción se titula con una solución de NaOH de concentración conocida.

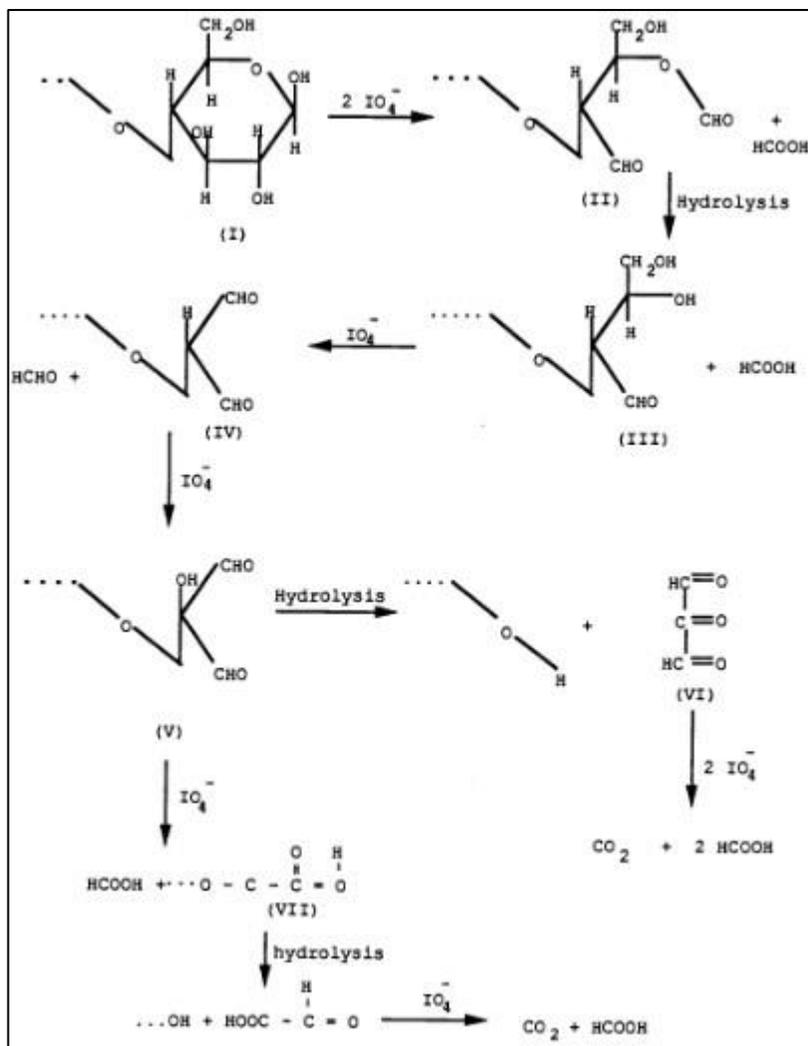


Fig. E.1. Mecanismo de sobre-oxidación de celulosa (Chandan, 1989).

• **Parámetros cinéticos y leyes de velocidad**

Con la cuantificación de la concentración de las especies químicas involucradas en el tiempo es posible obtener una serie de parámetros cinéticos que permiten establecer la ley de velocidad, y con esto, el correcto dimensionamiento del reactor.

Los principales parámetros para reacciones heterogéneas en un modelo de ley de potencia corresponden a la constante cinética de reacción (k), y el orden de la reacción por reactivo α y β (Ec. E.1.1)

$$\frac{dC_a}{dt} = kC_b^\alpha C_c^\beta \tag{E.1.1}$$

Dentro de los métodos más comunes para su cálculo se encuentra el método de las velocidades iniciales, el cual consiste en la diferenciación del polinomio asociado a la variación de la

concentración en el tiempo, evaluado en tiempo 0. Esto se describe de manera práctica en capítulo 5 del libro Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas (Fogler, 2001).

Además de los autores ya mencionados, se recomienda la revisión del trabajo realizado por Chandan, (1989), un completo estudio cinético en la oxidación de almidón con peryodato, y para complementar aspectos cinéticos el libro *An Introduction to Chemical Kinetics* (Soustelle, 2011).

E.2. Cinética de reacción en la oxidación de yodato a peryodato con ozono

La cinética de descomposición de ozono en agua ha sido ampliamente estudiada a lo largo de los años, y como resultado hoy se encuentran aplicados los procesos de oxidación avanzada. Estos procesos consisten en la descomposición del ozono en radicales hidroxilo (OH^\bullet), cuyo poder oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) es mayor al del ozono molecular ($E^\circ = 2,07$) (Forni et al., 1982).

La medición de los radicales (OH^\bullet) en la práctica es difícil, por lo que se recomienda la cuantificación de la concentración de ozono y peryodato en el tiempo. El tratamiento de estos datos permite conocer las expresiones mencionadas en el Anexo E.1. Además, se recomienda la inclusión del efecto del peróxido de hidrógeno, el cual se reporta como iniciador de la descomposición del ozono y la influencia del pH.

Los métodos de medición de $NaIO_4$ ya fueron mencionados. Algunos **métodos de medición de ozono** corresponden a la titulación con tiosulfato de sodio (Chasanah et al., 2019), un método analítico que permite conocer los moles de ozono residual por oxidación de KI. El ozono oxida el KI a I_2 equimolarmente el cual se titula con tiosulfato de sodio.

La concentración de ozono también puede medirse mediante la oxidación de naranjo de metileno por ozonización, suponiendo reacción equimolar. La concentración de naranjo de metileno de puede monitorear por espectrofotometría en un pico de absorbancia de 460 nm (Triandi, 2012).

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es un método más directo y práctico para medir la concentración de los reactivos, reportado por Koprivica et al., (2016), los autores del estudio utilizado para el escalamiento del proceso.

E.3. Caracterización de membranas

• Osmosis Inversa

El objetivo de caracterizar las membranas es poder evaluar el efecto que tiene la exposición de estas al ataque químico de fuertes agentes oxidantes en el desempeño del proceso. Para el caso de RO, la literatura indica dos parámetros: permeabilidad y el rechazo de sales (Okamoto & Lienhard, 2019). Un aumento de la permeabilidad de la membrana se traduce en un aumento del flux y, por lo tanto, en la disminución de la cantidad de permeado producido. Por su parte, una disminución en el rechazo de sales disminuye la calidad del permeado (Kucera, 2010).

Para determinar el efecto en estos parámetros es común en la literatura pruebas en sistemas experimentales tipo “recirculación total”, donde el permeado y el rechazo son recirculados a un reservorio y del cual se vuelve a recircular (Fig. E.2). Esto permite mantener una concentración de

las especies disueltas constante y medir la concentración del rechazo mediante conductividad (Surawanvijit, Rahardianto, & Cohen, 2016).

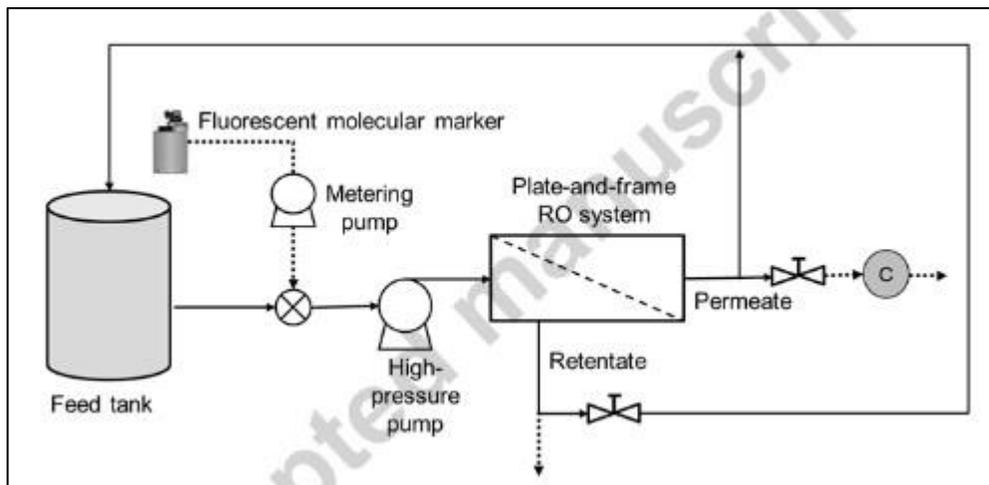


Fig. E.2. Sistema de recirculación total (Surawanvijit et al., 2016).

La degradación de las membranas se puede evaluar mediante la exposición directa de trozos de la membrana a la solución con el agente oxidante en distintas concentraciones para evaluar su efecto en el tiempo. Una manera de identificar la presencia de daño de las membranas es el test de Fujiwara, sin embargo, posee un alto porcentaje de error y debe realizarse como un indicador cualitativo y no cuantitativo (Sandín et al., 2013).

La caracterización del proceso de degradación puede realizarse mediante distintas técnicas. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) permite observar el decaimiento de la intensidad de la señal de la banda “amida II” (con peak a 1540 cm⁻¹), como muestra la Fig. E.3. Un peak idéntico para una membrana virgen y otra degradada se puede observar en un número de onda de 1585 cm⁻¹. Esto permite calcular el Índice de Degradación (DI) mediante la siguiente relación.

$$DI = \frac{\{T^{N1540 \text{ cm}^{-1}}/T^{N1585 \text{ cm}^{-1}}\}_{\text{sample}} - \{T^{N1540 \text{ cm}^{-1}}/T^{N1585 \text{ cm}^{-1}}\}_{\text{virgin}}}{\{T^{N1540 \text{ cm}^{-1}}/T^{N1585 \text{ cm}^{-1}}\}_{\text{virgin}}}$$

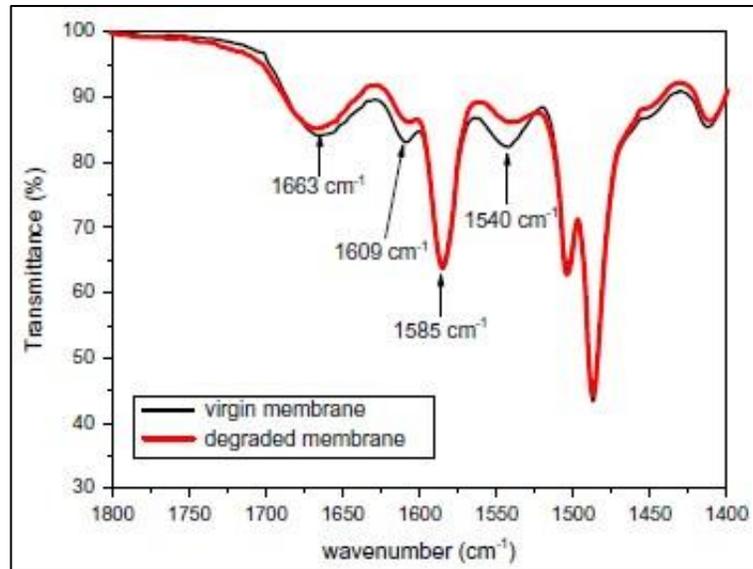


Fig. E.3. Espectro FTIR de membranas vírgenes y degradadas (Sandín et al., 2013).