



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Química
e Industrias Extractivas

ELIMINACIÓN DE LIGNINA EN AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA
PAPELERA POR OZONO

T E S I S

Que para obtener el grado de Maestro en Ciencias en
Ingeniería Química

P R E S E N T A

ING. WILLIAMS DE LOS SANTOS RAMOS

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Tatiana Timoshina Lukianova



MÉXICO, D. F.

Diciembre de 2007



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 19 del mes de Noviembre del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de La ESIQIE para examinar la tesis de grado titulada:

"ELIMINACION DE LIGNINA EN AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA PAPELERA POR OZONO"

Presentada por el alumno:

DE LOS SANTOS

Apellido paterno

RAMOS

materno

WILLIAMS

nombre(s)

Con registro: A

0	5	0	3	4	4
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de: **MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

Tatiana Timoshina
DRA. TATIANA TIMOSHINA
LUKIANOVA

Elena de la Luz Navarro Clemente
MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO
CLEMENTE

Refugio Rodriguez Vazquez
DRA. REFUGIO RODRIGUEZ
VAZQUEZ

Ivan Alejandro Cordova Reyes
DR. IVAN ALEJANDRO CORDOVA
REYES

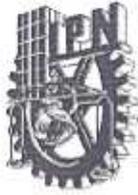
Juan Ramon Avendaño Gomez
DR. JUAN RAMON AVENDAÑO
GOMEZ

Roberto Limas Ballesteros
DR. ROBERTO LIMAS
BALLESTEROS

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Jose Javier Castro Arellano
DR. JOSE JAVIER CASTRO ARELLANO

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO
SECCION DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACION



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F., el día 26 del mes de Noviembre del 2007 el (la) que suscribe ING. WILLIAMS DE LOS SANTOS RAMOS alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA** con número de registro A050344, adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA y ceden los derechos del trabajo intitulado "ELIMINACION DE LIGNINA EN AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA PAPELERA POR OZONO", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos de Investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección tpoznyak@mail.ru. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma

ING. WILLIAMS DE LOS SANTOS RAMOS

Agradecimientos

A la E.S.I.Q.I.E., por haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios de maestría en sus instalaciones.

A la Doctora Tatiana Timoshina Lukianova, por creer en mí, darme la oportunidad de trabajar con ella y asesorarme de la mejor manera durante el desarrollo de la tesis.

A la Doctora Refugio Rodríguez Vázquez, por proporcionarnos el agua residual con la cual trabajamos en este proyecto, por habernos prestado el equipo para el análisis de DQO y por los comentarios otorgados en la revisión de la tesis.

A los Doctores Ma. Elena Navarro Clemente, Iván Alejandro Córdova Reyes, Juan Ramón Avendaño Gómez y Roberto Limas Ballesteros, por sus valiosos comentarios realizados a la mejora de esta tesis.

A la Doctora Elvia Inés García Peña por su valiosa ayuda para realizar los análisis de DBO_5 .

A la Pasante de Ingeniero Pamela Guerra Blanco, por su valiosa colaboración en los análisis de HPLC.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por la beca otorgada en el transcurso de mis estudios de maestría.

Al programa institucional de formación de investigadores PIFI por el apoyo económico otorgado.

Dedicatoria

A **DIOS** por prestarme salud, vida y por haberme dado la fuerza necesaria para terminar mi tesis.

A mi querida Madre **MA. DEL CARMEN** por ser el cimiento y el pilar de lo que ahora soy, por demostrarme esas ganas inmensas de vivir y que con la ayuda de Dios todo en esta vida es posible.

A la memoria de mi Abuela **NINFA BALBOA BETANZOS** (q.e.p.d).

A mi esposa **TZASNA** e hijos **HAROLD Y JAIME ALONSO** que sin ellos nada de esto sería posible, ya que son mi razón de ser y el motor que impulsa mi vida, por el apoyo y comprensión en cada paso y en cada decisión que tomo.
Te Amo Kirry

A mis hermanos **PACO Y GLORIA** gracias por siempre estar ahí, en las buenas y en las malas a lo largo de toda mi vida.

A mis Tíos: **JUAN, JULIO, ALONSO, FREDY Y SHANY**, por aceptarme dentro de esta gran familia que formamos, por sus sabios consejos y por ser claros ejemplos a seguir.

A mis amigos de la maestría: Campa, Bar, Ricardo, elim., Isaac, Alejandro, Karla, Pamela y Miriam, por todos los momentos vividos y por hacerme más llevadera la estancia en la escuela.

A mis amigos de siempre: Jaime, Daniel, Sinue, Enrique, Garibay, Brisa, Karla y Sire, por demostrarme el significado de la amistad y por estar en los momentos buenos y malos.

Indice

RESUMEN	iv
ABSTRACT	vi
INDICE DE TABLAS	viii
INDICE DE FIGURAS	ix
INTRODUCCIÓN	1

CAPITULO I. Generalidades

I.1. El agua en la fabricación de papel y cartón.....	4
I.1.2. Fuentes de contaminación del circuito de aguas.....	7
I.1.2.1 Materias primas fibrosas.....	7
I.1.2.2 Aditivos.....	7
I.1.2.3 Agua de alimentación.....	9
I.2. Estructuras químicas y nombres de los principales contaminantes presentes en el agua residual.....	9
I.3 Usos de la lignina.....	14
I.3.1 Tipos de lignina.....	14
I.3.2 Propiedades de la lignina.....	15
I.4. Reacciones de ozono en medio acuoso.....	17
I.4.1 Propiedades del ozono.....	17
I.4.2. Mecanismos de la reacción de ozono con materia orgánica en soluciones acuosas.....	18
I.4.3 Ventajas y desventajas del tratamiento de agua con ozono.....	19
I.5 Métodos de descomposición de ozono en solución acuosa.....	20
1.5.1. Procesos de oxidación avanzada.....	20
1.5.1.1. Definición.....	20
1.5.1.2 Procesos no fotoquímicos.....	21
1.5.1.3 Procesos fotoquímicos.....	23
I.6 Métodos alternativos de eliminación de lignina den agua.....	26

I.7 Procesos avanzados de degradación de lignina.....	27
I.8 Biodegradación de la lignina.....	30
I.8.1 Biodegradabilidad.....	31
I.8.1.2 Método para la medición de la biodegradabilidad.....	31

CAPITULO II. Parte Experimental

II.1. Características del Agua Residual Estudiada.....	34
II.2. Producción de Ozono.....	35
II.3 Medición de Ozono en Fase Gas.....	36
II.4. Metodología Experimental.....	36
II.5 Precipitación de Lignina.....	39
II.5.1 Coagulación del agua residual de la cartонера.....	39
II.5. 2 Precipitación de lignina del agua residual de papelera.....	40
II.5.3. Separación de las fases formadas en la precipitación química.....	40
II.5.4. Análisis del Lodo Precipitado.....	41
II.5.4.1. Secado del Lodo.....	41
II.5.4.2. Espectrofotometría Infrarrojo.....	41
II.6. Diagrama Experimental a Nivel Laboratorio.....	41
II.7. Ozonación de la Lignina Después de la Precipitación.....	42
II.8. Métodos Analíticos.....	43
II.8.1. Medición del pH.....	43
II.8.2. Espectroscopia UV-VIS.....	43
II.8.3. Determinación de las Unidades de Color (UC).....	43
II.8.4. Análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).....	44
II.9. Determinación de la biodegradabilidad.....	44
II.9.1. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), APHA 1992.....	45
II.9.2. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días (DBO5). Método de prueba.....	47

CAPITULO III. Resultados y Discusión

III.1 Características de las muestras estudiadas del agua residual.....	48
III.2. Coagulación Química.....	49
III.2.1. Efecto de la dosis coagulante.....	49
III.2.1.1. Agua residual proveniente de la papelera.....	49
III.2.1.2. Agua residual proveniente de la cartonera.....	50
III.2.2. Comparación de las estructuras del lodo coagulado.....	52
III.3. Proceso de ozonación.....	57
III.3.1. Descomposición de ozono en solución acuosa.....	57
III.3.2. Efecto de la concentración inicial de ozono sobre el grado de la descomposición de ozono.....	58
III.3.3. Ozonación de la muestra de agua residual de la cartonera.....	59
III.3.4. Ozonación de la muestra de agua residual de la papelera.....	61
III.3.4.1. Ozonación de la muestra precipitada a pH de 1 Bajo diferentes pHs.....	61
III.3.4.2. Ozonación de la muestra precipitada a pH de 3 bajo diferentes pHs.....	68
III.3.5. Identificación de productos de descomposición de lignina en ozonación.....	75
III.3.6. Estimación de las constantes de decoloración de lignina.....	79
CONCLUSIONES	83
BIBLIOGRAFIA.	85
TRABAJO A FUTURO.....	94
ANEXO 1.....	98

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es investigar la degradación de lignina en el agua residual de la industria papelera mediante un esquema de tratamiento que incluye dos etapas: coagulación química y ozonación simple. En la coagulación previa se utilizó el ácido sulfúrico como coagulante para promover la formación de sulfolignina, la cual es ampliamente utilizada como materia prima en la industria de los aditivos y del cemento. Se hicieron dos diferentes coagulaciones, tomando el valor de pH como parámetro de la misma. Siendo este de pH 1 con una concentración de ácido de 2.25 % vol. y de pH 3 con una concentración de ácido de 1.0125 %. En esta primera etapa de tratamiento, se logró reducir la demanda química de oxígeno (DQO) inicial en un 77 %, (de 7000 a 1599 mg/L).

En la segunda etapa se realizó una descomposición con ozono, a una concentración de 33 mg L^{-1} , con un flujo de gas de 0.5 L/min durante 60 minutos.

La coagulación demostró tener un efecto significativo en la coagulación previa de sulfolignina y en la reducción del tiempo de tratamiento con ozono de esta agua residual. A pH 1, el tiempo de ozonación para reducir el color en un 100 % fue de 15 minutos.

La degradación de la mezcla de los contaminantes durante el proceso fue controlado mediante las técnicas de UV-VIS a 254 nm. y la técnica de HPLC para determinar los productos finales de reacción de lignina con ozono, dando como resultado de la ozonación la formación de ácidos orgánicos no tóxicos y biodegradables como son principalmente: ácido fórmico, ácido maleico, y trazas de ácido fumárico, ácido malónico y catecol.

Para la caracterización de las estructuras de los lodos obtenidos en la coagulación se usó la técnica de espectroscopia infrarroja (IR). Por medio del

cual se pudo comprobar que el producto formado en la precipitación es sulfolignina.

Con la finalidad de determinar la biodegradabilidad (DBO_5/DQO) del agua residual después de cada tratamiento se realizó la medición de la DQO y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5), en el cual se observó una clara mejoría con la ozonación.

Además, se estudió la cinética de descomposición de lignina con ozono, bajo diferentes pHs con el cálculo de las constantes de velocidad de decoloración mediante un programa de cómputo (MATLAB) y redes neuronales diferenciales (mínimos cuadrados recursivos), para determinar el efecto del pH en el proceso de ozonación.

Abstract

The objective of the present work is to investigate the lignin degradation in the residual water of the paper industry by a treatment outline that includes two stages: chemical coagulation and simple ozonation. In the previous coagulation we use the sulfuric acid as coagulant to promote the sulfolignin formation, which is broadly used in the industry of the additives and of the cement. Two different coagulations were made, taking the pH value like parameter of the same one. Being pH 1 with a concentration of acid of 2.25% vol. and of pH 3 with a concentration of acid of 1.0125%. In this first treatment stage, we achieved to reduce the chemical oxygen demand (DQO) initial in 77%, (of 7000 to 1599 mg/L).

In the second stage we were carried out decomposition with ozone, to a concentration of 33 mg L⁻¹, with a gas flow of 0.5 L/min during 60 minutes. The coagulation demonstrated to have a significant effect in the previous coagulation of sulfolignin and in the reduction of the time of treatment with ozone of this residual water. To pH 1, the time of ozonation to reduce the color in 100% was of 15 minutes.

The degradation of the mixture of the pollutants during the process was controlled by the technique of UV-VIS to 254 nm. and the technique of HPLC to determine the final products of lignin reaction with ozone, obtaining as a result of the ozonation the formation of organic acids toxic and biodegradable as they are: acid formic, maleic acid, and its traces of fumaric acid, malonic acid and catechol.

For the characterization of the structures of the sludge obtained in the coagulation we use the technique of infrared spectroscopy (IR). Its which could be proven that the product formed in the precipitation is sulfolignin.

With the purpose of determining the biodegradability (DBO_5/DQO) of the residual water after each treatment was carried out the value of the DQO was obtained and the biochemical oxygen demand (DBO_5), in which a clear improvement was observed with the ozonation.

Also, the kinetics of lignin decomposition was studied with ozone, under different pHs with the calculation of the constants of decolorization speed with the help of a computation program (MATLAB 7.0) and nets differential neuronales (minima square recursive), to determine the effect of the pH in the ozonation process.

Índice de tablas

Tabla I.1. Aplicaciones del agua en la fabricación del papel	5
Tabla I.2. Composición química del bagazo de caña	6
Tabla I.3. Tipo de aditivos empleados en proceso	8
Tabla I.4. Especificaciones de la sulfolignina Reax 88A	16
Tabla I.5. Constantes físicas del ozono	18
Tabla 1.6 Potenciales relativos de oxidación de algunas especies	
Oxidantes	21
Tabla 1.7 Formación de OH• derivados de la fotólisis con ozono y H ₂ O ₂	24
Tabla 1.8. Antecedentes de la aplicación de ozono para la degradación de lignina	28
Tabla I.9. Investigaciones realizadas de procesos avanzados de eliminación de lignina	29
Tabla II.1. Condiciones de operación para HPLC	45
Tabla III.1. Características de las muestras estudiadas de agua Residual	48
Tabla III.2. Efecto de la concentración del coagulante en las muestras tratadas	49
Tabla III.3. Eficiencia de la coagulación química	50
Tabla III.4. Ajuste del pH inicial de ozonación	61
Tabla III.5. Decoloración de la muestra precipitada a pH 1 en la ozonación a pHs 1, 8 y 12	66
Tabla III.6. Variación de la DQO y DBO ₅ y la biodegradabilidad del agua tratada durante la ozonación	68
Tabla III.7. Decoloración de la muestra precipitada a pH 3 en la ozonación a pHs 3, 8 y 12	72
Tabla III.8. Variación de la DQO y DBO ₅ y la biodegradabilidad de agua tratada durante la ozonación	74
Tabla III.9. Variación de los productos formados en la ozonación de lignina a diferentes pHs	79
Tabla III.10. Efecto del pH sobre la cinética de la decoloración de lignina en ozonación	81

Índice de figuras

Figura I.1. Proceso de producción de celulosa Kraft	6
Figura I.2: Tipos de contaminantes derivados del fenol	10
Figura I.3. Ácidos resinicos presentes en el agua residual de una industria papelera	11
Figura I.4. Estructura hipotética de la lignina	13
Figura I.5. Reacciones de oxidación durante la ozonación de agua	19
Figura II.1. Generador de ozono (AZCOZON)	35
Figura II.2. Analizador de Ozono BMT	36
Figura II.3. Diagrama de bloques (metodología experimental para el agua residual de la cartonera)	37
Figura II.4. Diagrama de bloques (metodología experimental)	38
Figura II.5. Diagrama de bloques (metodología experimental de la precipitación del agua residual de la cartonera)	39
Figura II.6. Diagrama de flujo de la experimentación a nivel laboratorio	42
Figura III.1. Variación de los espectros UV-VIS del agua residual de la cartonera con la dosis de coagulante	51
Figura III.2. Variación de los espectros UV-VIS del agua residual de la papelera en coagulación con ácido sulfúrico	52
Figura III.3. Comparación del espectro IR del lodo inicial del agua residual de la cartonera con el espectro de una sustancia húmica	53
Figura III.4. Espectro IR del lodo coagulado con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ del agua residual de la cartonera	54
Figura III.5. Espectros IR de los lodos iniciales del agua residual de la industria papelera	55
Figura III.6. Espectros IR de los lodos coagulados con 2.25 % vol de H_2SO_4 (pH= 1) del agua residual de la industria papelera	56
Figura III.7. Saturación de agua con ozono a distintos pHs	57
Figura III.8. Efecto de la concentración inicial de ozono sobre la descomposición de ozono	58
Figura III.9. Ozonogramas de las muestras del agua residual de la cartonera	59

Figura III.10. Efecto de coagulación previa sobre la descomposición de residuos en ozonación	60
Figura III.11. Ozonogramas de la muestra de la papelera con el pH de precipitación 1 bajo diferentes pHs de ozonación	62
Figura III.12. Variación de los espectros UV-VIS de la muestra a pH de precipitación de 1 en ozonación	63
Figura III.13. Variación de los espectros UV-VIS de la muestra a pH de precipitación de 1 en la ozonación bajo pH de 8	64
Figura III.14. Variación de los espectros UV-VIS de la muestra a pH de precipitación de 1 en la ozonación bajo pH de 12	64
Figura III.15. Variación de la concentración de la lignina (254 nm) durante la ozonación a diferentes pHs	65
Figura III.16. Decoloración de la muestra precipitada a pH de 1 en la ozonación a pHs 1, 8 y 12	66
Figura III.17. Variación del pH durante la ozonación	67
Figura III.18. Ozonogramas de la muestra de la papelera con el pH de precipitación de 3 a diferentes pHs de ozonación	69
Figura III.19. Variación de los espectros UV-VIS de la muestra a pH de precipitación de 3 en ozonación	70
Figura III.20. Variación de los espectros UV-VIS de la muestra a pH de precipitación de 3 en la ozonación a pH de 8	70
Figura III.21. Variación de los espectros UV-VIS de la muestra a pH de precipitación de 3 en la ozonación a pH de 12	71
Figura III.22. Descomposición de la lignina durante la ozonación a diferentes pHs	71
Figura III.23. Decoloración de la muestra precipitada a pH de 3 en la ozonación a pHs 1, 8 y 12	73
Figura III.24. Comportamiento del pH durante la ozonación	73
Figura III.25. Identificación de los productos formados en la ozonación a pH de 1 de la muestra precipitada a pH de 1	76
Figura III.26. Identificación de los productos formados en la ozonación a pH de 8 de la muestra precipitada a pH de 1	76
Figura III.27. Identificación de los productos formados en la ozonación a pH de 12 de la muestra precipitada a pH de 1	77
Figura III.28. Identificación de los productos formados en la ozonación a pH de 3 de la muestra precipitada a pH de 3	77

Figura III.29. Identificación de los productos formados en la ozonación a pH de 8 de la muestra precipitada a pH de 3	78
Figura III.30. Identificación de los productos formados en la ozonación a pH de 8 de la muestra precipitada a pH de 3	78
Figura A.1. Comportamiento del generador de ozono variando el flujo de oxígeno a un voltaje constante de 10 Mv	99
Figura A.2. Comportamiento del generador de ozono variando el voltaje. A un flujo constante de 500 ml min ⁻¹	99

Introducción

Históricamente, la industria de la pulpa y del papel ha sido considerada como una de las más grandes consumidoras de recursos naturales (madera, agua) y energía (combustibles fósiles y electricidad) y como un significativo contribuidor de descarga de contaminantes al medio ambiente. En el 2004 la industria de la celulosa y el papel consumió cerca de 12 % del total de las aguas de uso industrial ocupando el segundo lugar de las industrias consumidoras de agua, solo por debajo de la industria textil. (SEMARNAT, 2004).

La madera es el material principal para la industria de la pulpa y el papel, la cual, está compuesta de fibras de celulosa, carbohidratos como azúcares y lignina, como una sustancia adhesiva para las fibras de celulosa. Las actuales limitaciones medioambientales han provocado la disminución del consumo de los recursos naturales para su utilización industrial. La industria de la fabricación del papel y cartón constituye un claro ejemplo de esta tendencia, como muestra su evolución hacia el uso de materias primas fibrosas recicladas y/o alternativas, hacia un menor consumo de agua y hacia la disminución de la calidad del agua de alimentación a la planta. ⁽³⁰⁾

En México se producen 700,000 toneladas de pulpa y papel al año, el licor negro residual de la industria papelera puede contener una concentración de: carga orgánica (mayor 2.45×10^5 mg L⁻¹), turbidez, pH mayor a 9, sólidos totales en 159 mg L⁻¹, etc. ⁽⁴⁶⁾

La estructura química de la lignina no está bien definida, se sabe que es un biopolímero natural, el cual puede estar ligada a una estructura aromática, una combinación de fenilpropano, unidos con diferentes sustitutos, combinados por éter o carbón-carbonos unidos. Estas estructuras son resistentes a la

biodegradación y a los tratamientos para su eliminación de los efluentes, puesto que generalmente se trata de los productos con las estructuras más complejas. ⁽⁶⁾

Se sabe que el proceso de producción de papel genera un alto grado de contaminación sobre el medio ambiente, tanto por los volúmenes de descarga como por su contenido. Los efluentes de la industria papelera poseen alta coloración, sólidos suspendidos, pH inestable, alta demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), además de cloruros, sulfatos, etc. ⁽¹⁰⁾

Por otro lado, estos contaminantes pueden ser cancerígenos, debido a las cloro ligninas y cloro fenoles que se forman a lo largo del proceso. Es por eso que es necesario desarrollar un tren de tratamiento capaz de eliminar la lignina de esta agua residual a un precio relativamente económico y eficaz.

Los métodos frecuentemente usados para la eliminación de lignina del agua residual de la industria papelera son los métodos biológicos, los cuales usan microorganismos y hongos de putrefacción blanca para la degradación de la lignina. La desventaja de este método es que se tiene que diluir el agua residual debido a su alta coloración y solo se logran remociones no mayores al 35 % de lignina en periodos de 3 a 4 semanas de tratamiento.

El ozono es un oxidante muy fuerte que se esta empleando en la actualidad para la degradación de contaminantes presentes en aguas residuales, gracias a su poder oxidativo reduce tiempos y mejora rendimientos en la remoción de contaminantes. Siendo una desventaja de este método el costo de operación, es por eso que se buscan diferentes alternativas para reducir el costo del tratamiento con ozono, ya sea variando el pH del agua o mediante el uso de compuestos que pueden funcionar como catalizadores de la reacción, como son el carbón activado, peroxido de hidrogeno, luz ultravioleta entre otros.

En base a lo anterior, el objetivo de este trabajo es la degradación de lignina mediante la ozonación de esta agua residual previamente coagulada.

Partiendo de la premisa de que todo material insoluble en una solución de H_2SO_4 concentrado, precipita como sulfolignina y esta es ampliamente usada en la industria de los aditivos, fungicidas y del cemento, el primer paso que se propone para eliminar la lignina presente en el agua residual de una industria papelera es una coagulación química, usando como coagulante el ácido sulfúrico concentrado; para posteriormente someter la solución pretratada a un proceso de ozonación variando el pH del agua. Siendo la variación de la biodegradabilidad (DBO_5/DQO) de el agua residual el parámetro para reducir el tiempo de ozonación para la degradación de lignina.

CAPITULO I.

Generalidades

En la fabricación de papel y cartón el principal empleo del agua lo constituye su uso como medio de dispersión y transporte de las materias primas fibrosas y los aditivos, a través de las etapas del proceso de producción, que van desde el pulpeo hasta la formación. En el proceso de pulpeo se elimina la mayor cantidad de lignina posible presente en la madera ya que entre mayor sea el porcentaje de remoción de lignina mejor es la calidad de la pulpa y en consecuencia del papel.

La lignina es un contaminante muy peligroso de alto peso molecular, recalcitrante y con propiedades mutagénicas y carcinogénicas. ⁽¹⁴⁾

I.1. El agua en la fabricación de papel y cartón

El volumen de agua consumida depende de numerosos factores (lo cual explica la disparidad de los datos), entre los que cabe destacar tres principales: el tipo de fibra utilizada como materia prima, el producto fabricado y la tecnología y del proceso de producción (ver Tabla I.1).

Según los productos fabricados, los consumos de agua en las fábricas de tecnologías actuales se encuentran dentro de los siguientes intervalos:

- Cartón: 3-8 m³/t de producto.
- Papel periódico: 10-15 m³/t de producto.
- Papel tisú: 15-20 m³/t de producto.
- Papel de impresión y escritura: 200 m³/t de producto.

TABLA I.1. Aplicaciones del agua en la fabricación del papel ⁽⁴⁷⁾.

Usos	Función	Ejemplos
Agua de proceso	Transporte	Transporte de fibras, aditivos, cargas, etc.
	Dilución	Ajuste de la consistencia, preparación de aditivos.
Agua para rociadores y toberas	Mojado	Mojado de tela de formación.
	Lubricante	Rodillo de cabeza, de retorno de la tela, tensor conductor, caja de hule, etc.
	Corte, desbaste	Recorte de las laterales de la banda de papel.
	Limpieza	De la tela de formación, del filtro, de los rodillos.
	Dilución	Caja de alimentación.
	Enfriamiento	Rodillos guía, rodillo superior, partes mecánicas.
	Antiespumante	Células de flotación, caja de alimentación, etc.

En cuanto a las aguas de proceso, es imposible establecer con carácter general una cantidad de concentración de contaminantes de este efluente, debido a los tipos de procesos que se emplean, a los constituyentes que pueden formar parte de la composición de esta agua.

En este trabajo de investigación se utilizó agua residual real de una industria papelería (Kimberly Clark) ubicada en la ciudad de Orizaba Veracruz. La cual generalmente tiene la siguiente composición en el bagazo de caña (materia prima para la obtención de pulpa).

Tabla I.2. Composición química del bagazo de caña ⁽⁴⁶⁾.

Componentes	Porcentaje (%)
Celulosa	33
Hemicelulosa	30
Lignina	19
Extractivo	6
Cenizas	2
Otros	10

El proceso Kraft es el proceso de pulpeo comúnmente empleado en la industria del papel, en la cual primero se lleva a cabo una cocción química con una solución alcalina básicamente de sulfitos e hidróxido de sodio a alta temperatura y presión, para posteriormente pasar por una etapa de blanqueo, que puede ser con cloro gas, hipoclorito, peróxido de hidrógeno, ozono entre otros.

La figura II.1, muestra el diagrama típico del proceso de pulpeo Kraft; en Kimberly Clark usan cloro gas como blanqueador una solución de sulfito e hidróxido para la cocción.

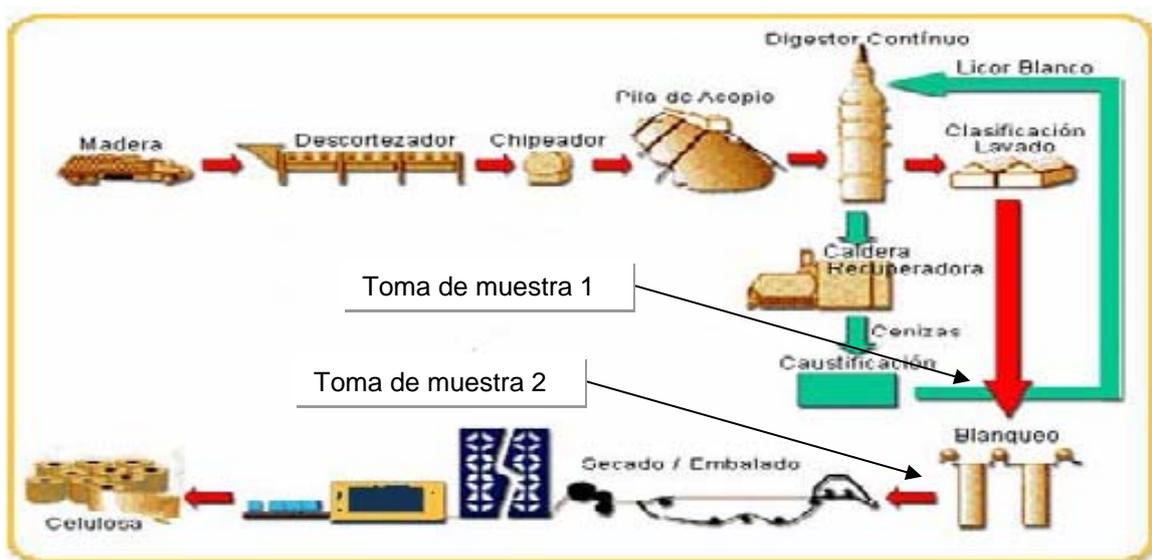


Figura I.1. Proceso de producción de celulosa Kraft.

I.1.2. Fuentes de contaminación del circuito de aguas

Las fuentes de contaminación de los circuitos de aguas en la fabricación del papel y cartón son: las materias primas fibrosas, los aditivos y el agua de alimentación.

I.1.2.1 Materias primas fibrosas

Constituyen la fuente de contaminación principal de las aguas blancas, si bien la naturaleza e importancia de la misma varía considerablemente en función del tipo de fibra utilizada en el proceso de producción. Los tres parámetros más importantes son: el contenido de partículas de finos, el contenido de materia orgánica soluble y la concentración de microorganismos ⁽⁴⁷⁾.

En la fibra virgen, la principal fuente de contaminación orgánica la constituyen las materias extractivas, como por ejemplo los ácidos resínicos y las ceras, así como las ligninas y sus derivados. Sin embargo, también pueden encontrarse contaminantes de residuos químicos utilizados en las etapas previas de pulpeo, lavado y/o blanqueo, que originan compuestos contaminantes específicos, como los organoclorados, las dioxinas, los diparabenzofenilos, etc.

Las pastas de fibra secundaria presentan una mayor variación en su contenido en materia orgánica soluble, debido a los aditivos utilizados en el proceso de fabricación de papel y cartón. La fuente de estos contaminantes potenciales son adhesivos de contacto (polímeros de estireno-butadieno, acrilatos de vinilo, etc.) y adhesivos de fusión (por ejemplo el acetato de vinilo).

I.1.2.2 Aditivos

Se consideran la segunda fuente de contaminación de las aguas de proceso en la industria papelera. El número elevado de aditivos que se puede

incorporar durante el proceso de fabricación hace difícil definir la naturaleza e importancia de esta fuente de contaminación. En la siguiente tabla I.3 se presentan los principales aditivos utilizados en esta industria así como su aplicación más importante.

TABLA I.3. Tipo de aditivos empleados en proceso ⁽⁴⁷⁾.

Descripción	Usos
ADITIVOS FUNCIONALES	
Encolantes internos	Control de la penetración de líquidos.
Encolantes superficiales	Mejoras de la resistencia superficial, de la lisura, de la resistencia al agua, de la abrasividad, etc.
Aditivos de resistencia en seco	Aumento de la resistencia en seco.
Resinas de resistencia en húmedo	Aumento de la resistencia en húmedo.
Pigmentos	Colorantes, mejoran las propiedades ópticas y de impresión.
Retardadores de llama	Mejora la resistencia al fuego.
Agentes de esponjosidad	Aumenta el volumen por unidad de masa.
ADITIVOS DE PROCESO	
Ácidos, bases y sales	Control de pH, mejora de la formación retención y drenaje.
Agentes de pulpeo y destintado	Pulpeo y destintado del papelote.
Aditivos de retención	Mejora de la retención de fibras finas, cargas y pigmentos.
Aditivos de drenaje	Mejora de la eliminación del agua.
Biocidas	Control del crecimiento de los microorganismos.
Antiespumantes	Control de espumas.

Los aditivos que afectan en mayor medida a la contaminación de las aguas de proceso son:

Caolín, carbonato de calcio, alumina, silicatos, almidones, urea-formaldehído, poliamida-epiclorobidrina, archilamida-glioxal, melaminaformaldehído, ácidos grasos, peróxidos, etc.

I.1.2.3 Agua de alimentación

Con el agua de alimentación se puede introducir en el proceso una gran variedad de contaminantes, que pueden interferir en el mismo. Se pueden establecer dos grupos de recursos: aguas superficiales (lagos ríos y pantanos), y aguas subterráneas (pozos).

Las aguas superficiales contienen diferentes contaminantes de naturaleza inorgánica, orgánica y biológica cuya concentración varía de acuerdo a la época del año, de las características del cauce, etc. Las aguas subterráneas, sin embargo, presentan una calidad estable a lo largo del año y se caracterizan por la ausencia o baja concentración de materia orgánica y por un mayor contenido de materia inorgánica disuelta.

I.2. Estructuras químicas y nombres de los principales contaminantes presentes en el agua residual

No se sabe con exactitud la estructura de la lignina, se considera, debido a su peso molecular un biopolímero o polímero natural la cual puede estar ligada una estructura aromática, una combinación de fenilpropano, unidos con diferentes sustitutos, combinados por éter o carbono-carbonos unidos ⁽¹⁴⁾.

Estas estructuras son las siguientes:

1. Derivados del fenol ⁽³¹⁾.

En la figura I.1 se presentan diferentes tipos de estructuras derivadas del fenol que pueden estar presentes en el efluente de una industria papelera, estas estructuras son tóxicas para el medio ambiente.

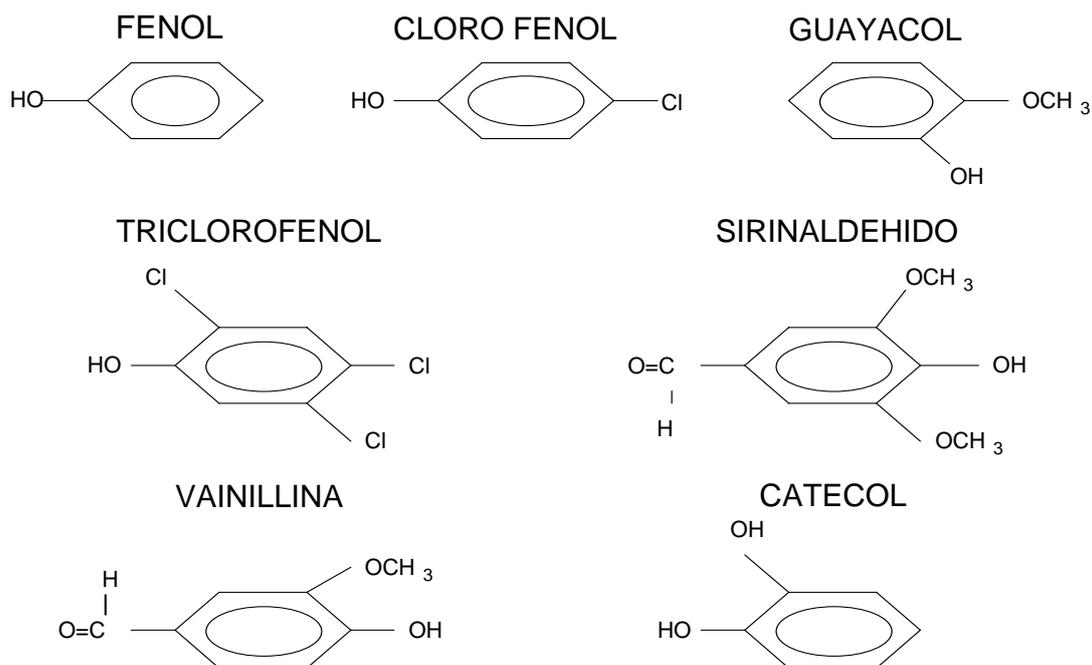


Figura I.2: Tipos de contaminantes derivados del fenol.

2. Ácidos resínicos ⁽³³⁾.

Estos ácidos pueden estar presentes en este tipo de agua residual como residuos o fragmentos de lignina, los cuales son solubles en solventes orgánicos neutrales y en agua, son llamados extractos de madera (S. Korhonen et al. 2000); su principal estructura consiste en resinas de tres anillos bencénicos, los cuales son llamados los del tipo abietano y los del tipo pimarano.

La figura I.3 presenta las principales estructuras de los ácidos resínicos del tipo abietano y pimarano, en las cuales podemos ver que son estructuras con el mismo número de carbonos, hidrógenos y oxígenos, solo cambia la

conjugación de los grupos funcionales, presentan el mismo peso molecular, temperatura de ebullición, etc.

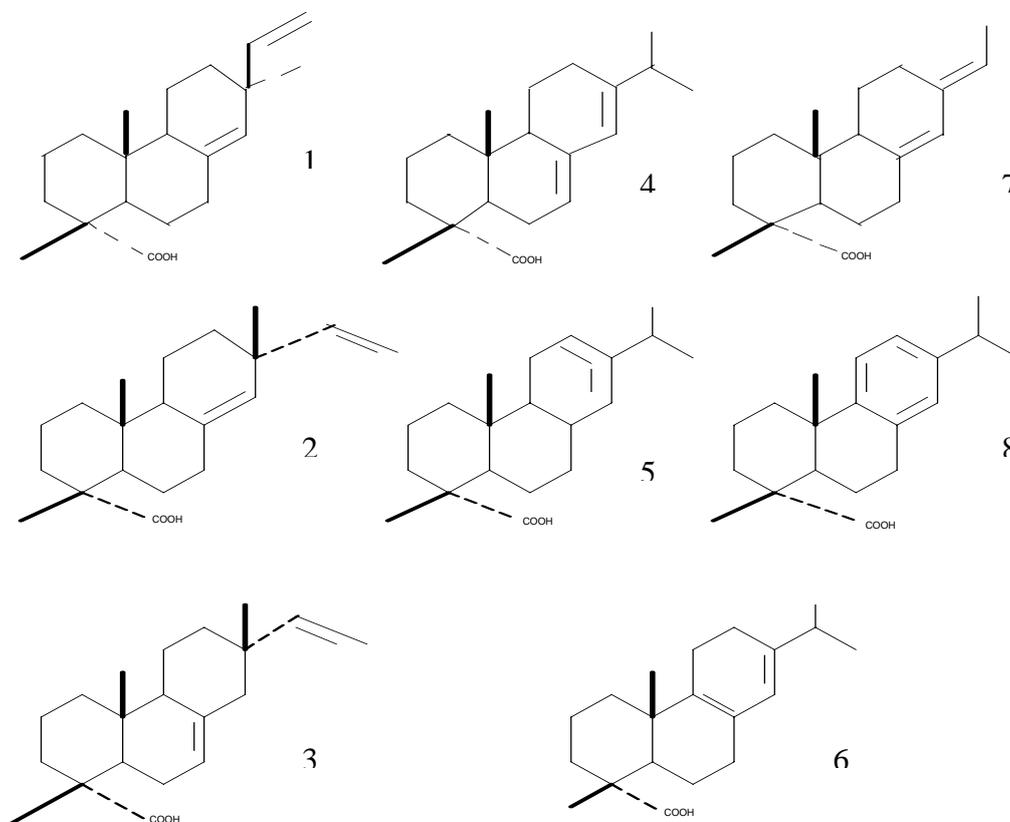


Figura I.3. Ácidos resinicos presentes en el agua residual de una industria papelerera. *Tipo pimarano:* (1) Ácido pimarico, (2) Ácido sandaropimarico, (3) Ácido iso-pimarico. *Del tipo abietano:* (4) Ácido abiótico, (5) Ácido levopimarico, (6) Ácido palustrito, (7) Ácido neoabietico, (8) Ácido dehidroabietico.

Las concentraciones en el efluente kraft de estos ácidos varían de niveles indetectables hasta los 1000 ppm y en el efluente del pulpeo mecánico varía de 10 a 10 000 ppm o mas. ⁽⁸⁾.

Los ácidos resinicos son muy tóxicos para la bacteria en los tratamientos anaerobios y son los mayores contribuidores de toxicidad en el efluente del pulpeo, además de causar severos daños a los peces y otras formas de vida acuática. ⁽³³⁾.

La figura I.4 muestra una estructura hipotética de la lignina, en la cual se puede observar el gran tamaño de la molécula; cabe mencionar que en el agua residual pueden estar presentes solo fragmentos de la estructura, debido al tipo de proceso empleado para la producción de pulpa de papel (procesos mecánicos, termomecánicos y proceso Kraft).

Estas estructuras son resistentes a la biodegradación y a los tratamientos para su eliminación de los efluentes, puesto que, generalmente, se trata de los productos con las estructuras más complejas.

Se sabe que el proceso de producción de papel genera un alto grado de contaminación sobre el medio ambiente, tanto por los volúmenes de descarga como por su contenido. Los efluentes de la industria papelera poseen alta coloración, sólidos suspendidos, pH inestable, alta demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), además de cloruros, sulfatos, etc.

Por otro lado, estos contaminantes pueden ser carcinogénicos, debido a las cloro ligninas y cloro fenoles que se forman a lo largo del proceso.

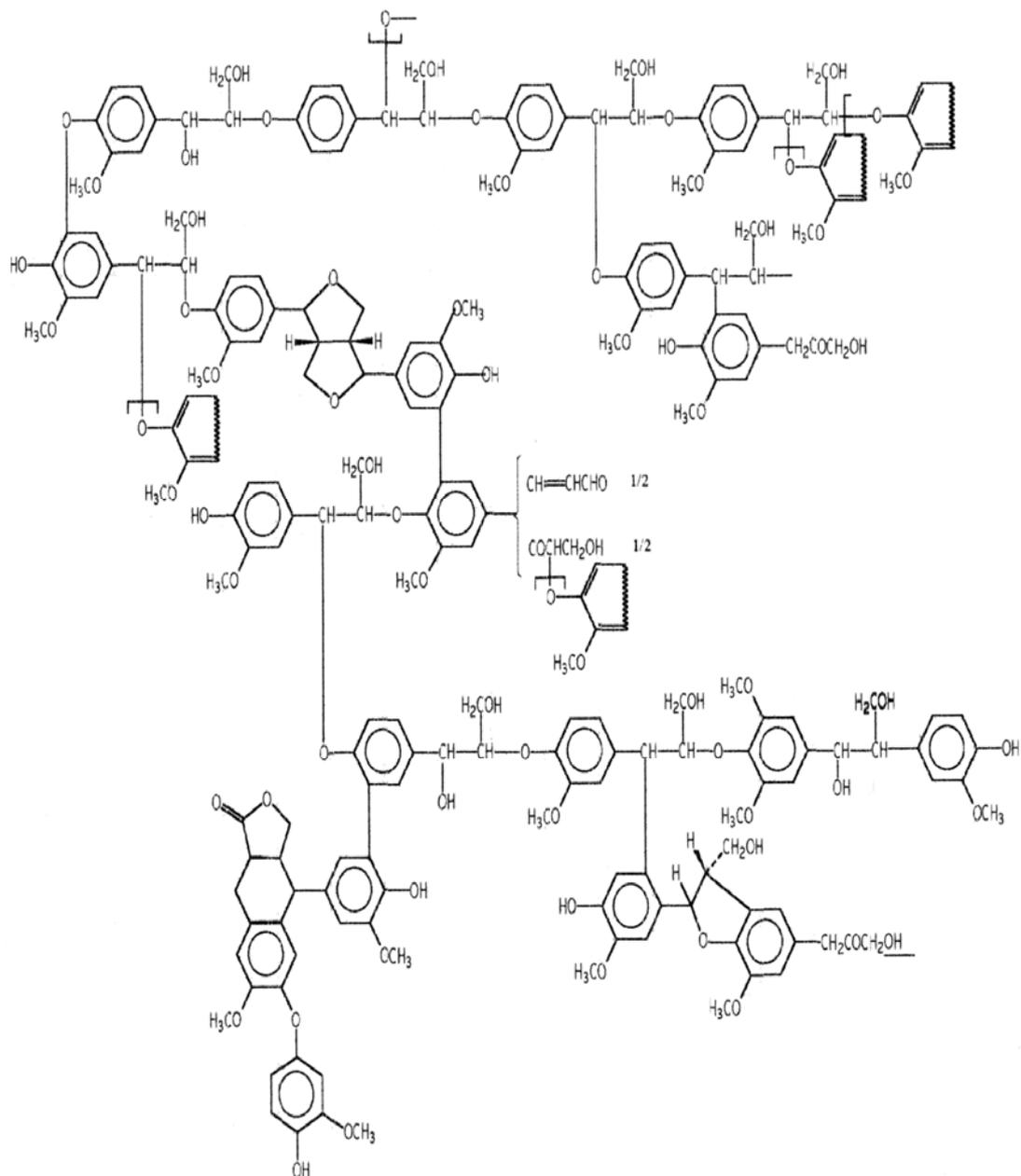


Figura I.4. Estructura hipotética de la lignina ⁽⁷⁾.

La figura anterior es hipotética por que en la actualidad no esta bien definida la estructura de la lignina, ya que va a depender del tipo de árbol de la cual es extraída, así como también de la edad del árbol y del tipo de clima donde se siembre.

Cabe mencionar que la regularmente la lignina no esta presente como tal en el agua residual sino que en partes o fracciones de ella, esto va a depender del tipo de proceso que se emplee para la obtención de la pulpa de papel o celulosa.

Un estudio realizado por L. Roy-Arcand ⁽³³⁾, demostró que un grupo importante de compuestos son responsables de la toxicidad de esta agua residual, la resina derivada de los árboles y los ácidos grasos, pueden alcanzar los 500-550 mg/l, esta cantidad de tóxicos en el río dañan la vida de los peces y otra vida acuática ⁽³⁵⁾. Los efluentes del proceso de la pulpa mecánica tienen concentraciones mortales medianas de 4-10 % en análisis de la Trucha. Los ácidos resinicos son los componentes tóxicos principales en este efluente, los cuales alcanzan valores de 0.4-1.1 mg/l.

I.3 Usos de la lignina

Como se menciona anteriormente, la lignina es un biopolímero natural, el cual puede ser ampliamente utilizado en la industria como aglutinantes, rellenos, extendedores, obtención de vainillina, materiales curtientes, dispersantes para reforzar materiales de relleno para caucho entre otros ⁽⁴⁸⁾.

I.3.1 Tipos de lignina

Generalmente existen principalmente dos tipos de ligninas que son: Ligninas de sulfito y Ligninas alcalinas. En México no se producen ningún tipo de ligninas.

Las marcas comerciales de ligninas que existen son entre otras: Benaloid; Binderine, Furafile; Glutrin; Goulac; Indulin; Isofil; Marasperse; Maratan; Maratex; Meadol; Silvacon; Tomlinite., a continuación se presentan las especificaciones de un tipo en particular de lignina ⁽¹⁴⁾.

I.3.2 Propiedades de la lignina

Las ligninas aisladas experimentalmente o que se encuentran en el comercio son sólidos friables, por lo general polvos, sin forma cristalina visible, ni aún en el microscopio electrónico. Según su origen, tienen densidades de 1.3 a 1.4, y un índice de refracción de 1.6. Su color suele ser pardo, aunque experimentalmente se han logrado ligninas muy claras. Las ligninas son insolubles en agua, en ácidos minerales fuertes y en hidrocarburos. Su insolubilidad en ácido sulfúrico al 72% es la base de una prueba cuantitativa para distinguirlas de la celulosa y otros carbohidratos en maderas y pulpas de madera. Las ligninas comerciales son solubles en soluciones alcalinas acuosas, y algunas son también solubles en muchos compuestos orgánicos oxigenados y en aminas. Por el calor, las ligninas no se funden. Sino que se reblandecen y después se carbonizan ⁽¹⁴⁾.

La tabla I.4, muestra las propiedades de un tipo especial de lignina, la cual es comercializada por industrias Indulin de Estados Unidos, la cual proviene de un proceso Kraft.

Este producto es una sal de sodio de un compuesto de polímero de lignina modificada del proceso Kraft de bajo peso molecular, solubilizado con 5 grupos sulfonados. Se recomienda como un dispersante primario en formulaciones base-agua y base-seca de ingredientes activos órgano-metálicos y alcalinos. Es particularmente efectivo como un dispersante cuando se hacen formulaciones de dispersantes en base de sulfonato de naftaleno.

La composición elemental de las ligninas varía entre el 61-65% de carbono; 5-6.2% de hidrógeno, y el resto oxígeno. El calor de combustión se ha cifrado en 6278 kilocal./kg. Las ligninas parecen consistir en una mezcla de polímeros de un monómero de peso molecular 840-880. La unidad molecular es, por lo menos parcialmente, de estructura aromática y se caracteriza por un hidroxilo fenólico y tres o más hidroxilos alcohólicos secundarios o terciarios. También hay un número variable de metoxilos. Un grupo carbonilo se cree que existe en algunas ligninas, en otras falta o no puede demostrarse por las pruebas usuales. El número de metoxilos depende del origen de la lignina y del

procedimiento utilizado para su separación de otros componentes de la madera. Así, las maderas duras dan ligninas que contienen más grupos metoxilos que las maderas blandas. El 20-21% de metoxilo en las ligninas de maderas duras corresponde a 6 grupos metoxilos por monómero: el 14-15% de metoxilo en las ligninas de maderas blandas sugiere 4 grupos metoxilos por monómero. ⁽¹⁴⁾

Tabla I.4. Especificaciones de la sulfolignina Reax 88A ⁽¹⁴⁾ a

Propiedades Típicas	Valor
Forma física	Polvo color castaño
Densidad	0.45 Kg/L
Catión	Sodio
Grado de sulfonación mol NaSO ₃ /1000 unidades de peso de lignina	2.9 mol
Humedad	5 %
pH al 15 % w/v en solución acuosa	4.2
Punto de fusión	265 °C
Solubilidad en agua	Completa
Estabilidad	Estable bajo condiciones normales
Tensión superficial (solución al 1 %)	52.2 Nm/m
Contenido de sulfuro	10.14 %
Peso molecular promedio	3100 g/gmol

El estudio de los espectros de absorción ultravioleta de las ligninas indica un anillo bencénico con un átomo de oxígeno y la presencia de grupos cromofóricos, como carbonilos o enlaces dobles conjugados con el anillo bencénico. El espectro infrarrojo sugiere también un núcleo aromático y

muestra una razón elevada de grupos alifáticos saturados C-H. También aparecen hidroxilos y carbonilos de aldehído o cetona. El estudio con rayos X muestra imágenes típicas de red cristalina de las sustancias orgánicas de peso molecular alto. La baja viscosidad específica de las soluciones de ligninas indica que el grado de polimerización es mucho menor que el de la celulosa y que los polímeros no están formados por cadenas largas ⁽¹⁴⁾.

I.4 Reacciones de ozono en medio acuoso

I.4.1 Propiedades del ozono

El ozono es un gas inestable, mas pesado que el aire y de olor característico. Es un agente oxidante muy poderoso con un potencial de oxidación de 2.07 volts ⁽⁴⁹⁾.

Una concentración de 3 mg/L, mata a animales pequeños en 5 minutos y la concentración letal por 2-4 horas de exposición es de 0.003-0.04 mg/L. En los hombres, afecta, principalmente, a los órganos respiratorios, (de malestar de la garganta al edema del pulmón, dependiendo de la concentración y del período de la exposición). Irrita los ojos, baja la presión sanguínea, crea dolor de cabeza, causa un sentimiento de presión en el pecho, y la dilatación de los vasos capilares ⁽²⁰⁾.

Los límites bajos de concentración de ozono a la cual puede percibirse su olor va de 0.0004 a 0.98 $\mu\text{g} / \text{L}$.

La diversidad de las aplicaciones del ozono en la investigación científica y tecnológica, hacen necesarias la investigación detallada de sus propiedades. En la tabla I.5 se muestran los valores de las constantes físicas del ozono.

Tabla I.5. Constantes físicas del ozono.

Constante	Valor
Peso molecular	48
Punto de ebullición (760 mm Hg)	-111.9 °C
Punto de fusión (760 mmHg)	-192.7 °C
Temperatura crítica	-12.1 °C
Presión crítica	54.6 Kgf/cm ²
Densidad crítica	0.437 g/ml
Volumen crítico	0.147 l/mol
Densidad del gas (0 °C)	2.144 g/l
Densidad del liquido	
(-183 °C)	1.151 g/ml
(-195.4 °C)	1.614 g/ml
Tensión superficial (-183 °C)	48.4 dinas/cm
Capacidad calorífica, Cp	
(100 °C)	43.4 KJ/mol-deg
(-173 °C)	33.2 KJ/mol-deg
Viscosidad (liquido a -183 °C)	1.55+-0.22 Cp
Calor de evaporación (-112 °C)	316 KJ/g
Calor de formación (H, 25 °C)	144 KJ/mol
Calor de solución (H ₂ O, 18 °C)	15.3 KJ/mol
Energía libre (F, 25 °C)	135.1 KJ/mol
Constantes de Van der Waals	
a	3.545 Kgf/cm ² *l ² mol ⁻²
b	0.04903 l/mol
susceptibilidad magnetica x 10 ⁻⁶	
gas	0.002 unidades cgs
líquido	0.15 unidades cgs
Coeficiente de expansión térmica x 10 ³	
(-183 °C)	2.0
(-112.4 °C)	2.5
Entropía	
(S _T + R)	234.5 KJ/mol.deg
(S _V)	1.59 KJ/mol.deg
Potencial de ionización	12.8 eV
Afinidad electrónica	1.9-2.7 eV

I.4.2. Mecanismos de la reacción de ozono con materia orgánica en soluciones acuosas

La figura I.6 se muestra los dos tipos de mecanismos con los cuales puede reaccionar el ozono en solución acuosa ⁽⁵⁰⁾:

1. Oxidación por ozono molecular
2. Oxidación por radicales libres producidos mediante la presencia de ozono.

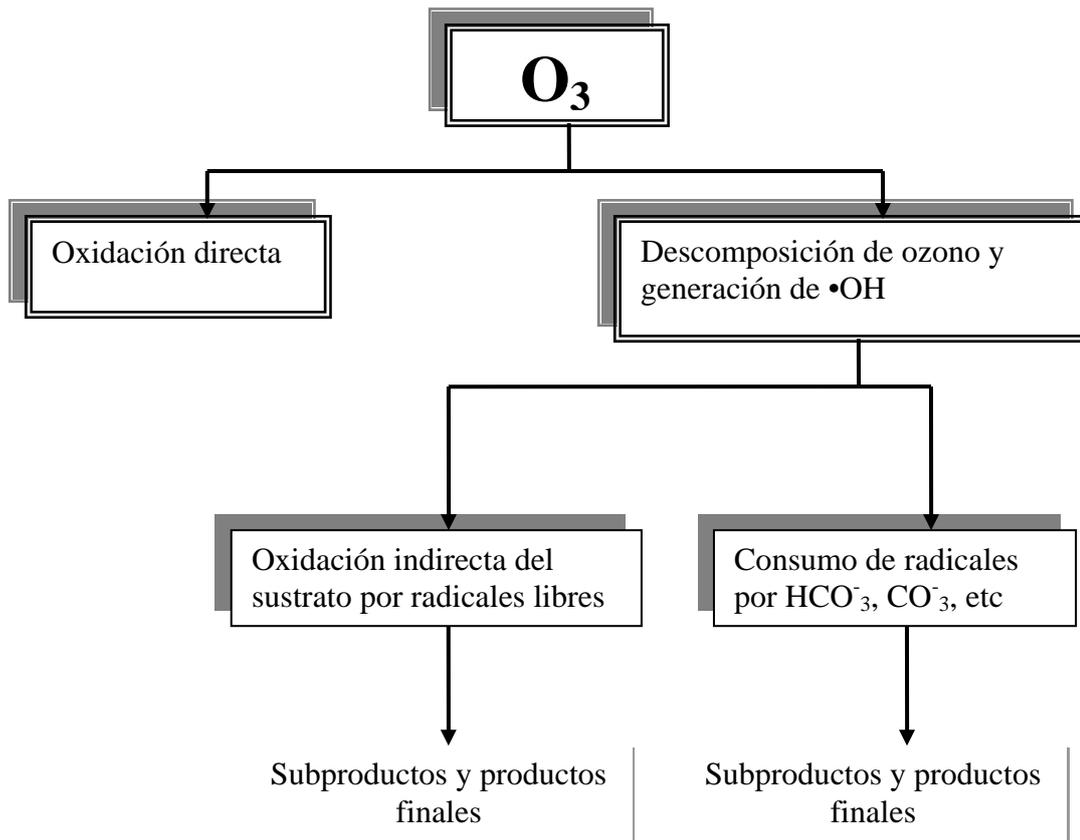


Figura I.5. Reacciones de oxidación durante la ozonación de agua.

En sistemas acuosos es posible que se presenten los dos tipos de ozonación al mismo tiempo. La proporción en la que puede presentarse los dos tipos de oxidación va a depender de factores como las impurezas presentes, pH, temperatura, y la presencia de otros radicales que inhiban al radical OH (carbonatos y sulfatos alcoholes terciarios).

I.4.3 Ventajas y desventajas del tratamiento de agua con ozono

Las ventajas más importantes de la aplicación de ozono en el tratamiento de aguas son:

- Es el agente oxidante más fuerte disponible para la humanidad.
- El único producto de su degradación es el oxígeno.
- Es usado en procesos de oxidación avanzada.
- Puede usarse como una etapa previa a una biodegradación, acortando tiempos y reduciendo costos.

Las principales desventajas son:

- A temperatura y presión ambiente el ozono es inestable.
- Presenta baja solubilidad en el agua.
- Económicamente es más costoso que otros oxidantes.
- Requiere de material resistente para el diseño del equipo.

I.5 Métodos de descomposición de ozono en solución acuosa

I.5.1. Procesos de oxidación avanzada

I.5.1.1. Definición

Los procesos de oxidación avanzada involucran la generación de radicales hidroxilo para efectuar la purificación de agua a condiciones ambientales. Estos radicales son oxidantes químicos no selectivos, es decir, una vez generados, atacan rápida y agresivamente a los compuestos orgánicos. Dependiendo de la naturaleza de la especie orgánica, se presentan dos tipos de posibles ataques: el radical hidroxilo puede tomar un átomo de hidrógeno desde el compuesto, esto sucede en alcoholes y alcanos, o puede agregarse al contaminante como en el caso de las olefinas y compuestos aromáticos.

En la tabla 1.6 se presentan los potenciales de oxidación de diferentes especies, es evidente que el radical hidroxilo, es el segundo oxidante mas fuerte solo después del fluor, es por ello que los AOP's involucran la generación de este radical.

Como los radicales hidroxilos son reactivos y no son estables, ellos pueden ser continuamente producidos por reacción química o fotoquímica. Es difícil hacer una clasificación de los AOP's, por las diversas combinaciones que pueden ser presentadas, por esta razón, se considera la siguiente división como una de las mas apropiadas.

Tabla 1.6 Potenciales relativos de oxidación de algunas especies oxidantes ⁽⁵⁰⁾

Especie oxidante	Potencial relativo de oxidación (V)
Fluor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peroxido de hidrógeno	1.77
Permanganato	1.67
Acido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.50
Acido hipocloroso	1.49

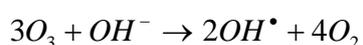
1.5.1.2 Procesos no fotoquímicos

Existen cuatro métodos para la generación de radicales hidroxilo sin utilizar luz UV-Vis, estos los cuales son: la ozonación a pH's elevados (pH > 8), combinación O₃/H₂O₂, O₃/catalizador y sistema Fenton.

Ozonación a pH's elevados

Conforme se incrementa el pH en una solución acuosa se genera un aumento en la descomposición de ozono en agua; esto es debido a que el ión hidroxilo actúa como iniciador en el mecanismo de descomposición. La oxidación de especies orgánicas bajo estas condiciones ocurren debido a la combinación de reacciones con ozono molecular y con radicales OH[•].

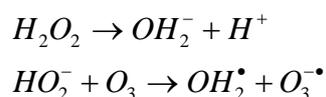
La reacción entre el ión hidroxilo y el ozono lleva a la formación del anión radical súper-óxido O₂^{•-} y al radical hidroperoxil HO₂[•], éste radical y el ozono producen otro radical llamado anión ozónido O₃^{•-}, el cual se descompone inmediatamente produciendo al radical OH[•].



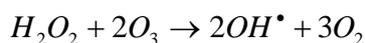
Los carbonatos y bicarbonatos tienen un papel importante como inhibidores de radicales OH^\bullet , los productos de esta reacción no interactúan con ozono o compuestos orgánicos.⁽²⁾

Procesos $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

La adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al ozono puede iniciar su descomposición, resultando la formación de radicales OH^\bullet ⁽³⁾ :



La combinación de diferentes pasos de reacción muestran que dos moléculas de ozono producen dos radicales OH^\bullet :



Proceso $\text{O}_3/\text{Catalizador}$

Otra forma de acelerar las reacciones de ozonación es utilizando la catálisis homogénea o heterogénea. Varios iones y óxidos metálicos (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 , Ru/CeO_2 , TiO_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , etc) han sido estudiados ⁽⁴⁾ y algunas veces se obtiene una aceleración significativa en la descomposición de los compuestos orgánicos, aunque el mecanismo de reacción en todos los casos no es muy representativo.

La ozonación catalítica tiene como objetivo la eliminación de compuestos recalcitrantes del agua, tales como: ácidos carboxílicos de cadena corta, cetonas, aldehídos, etc., los cuales son formados en un proceso de oxidación convencional (ozonación); estas sustancias permanecen como productos finales, los cuales evitan la mineralización de la materia orgánica.

Sistema Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})

Este proceso se lleva a cabo mediante la siguiente reacción:



Las sales de hierro actúan como catalizador para la descomposición del peróxido de hidrógeno, además de regenerarse el hierro II. El uso de este proceso para la oxidación de aguas residuales es atractivo debido a que el hierro es muy abundante y es un elemento no tóxico.

El proceso Fenton ⁽³⁾ es muy efectivo para la generación de radicales OH^\bullet , aunque por cada molécula de H_2O_2 se genera solo un radical OH^\bullet , por lo que se necesitan altas concentraciones de H_2O_2 para producir mayores cantidades de este radical.

I.5.1.3 Procesos fotoquímicos

Este tipo de procesos involucran radiación UV y su cinética de reacción puede ser aumentada por la adición de peróxido de hidrógeno y/o ozono, sales metálicas o semiconductores. El sistema UV/oxidante involucra una excitación directa de un sustrato debido a la radiación con una posterior reacción de oxidación.

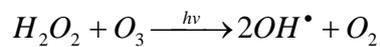
Proceso UV/ O_3

Este sistema es un método que se usa para la destrucción y oxidación de compuestos orgánicos en agua ⁽³⁾. Básicamente se tiene un sistema acuoso saturado con ozono, el cual es irradiado con luz UV de 254 nm. El coeficiente de extinción del ozono a 254 nm es de $3300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y es más alto que el del peróxido de hidrógeno $20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, lo que representa una gran producción de radicales OH^\bullet utilizando ozono (ver tabla 1.6)

Tabla 1.7 Formación de OH• derivados de la fotólisis con ozono y H₂O₂ ⁽³⁾

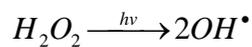
Oxidante	$\epsilon_{254\text{nm}}, \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Estequiometría	Formación de OH• por fotón incidente
H ₂ O ₂	20	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH^\bullet$	0.09
O ₃	3300	$3O_3 \xrightarrow{h\nu} 2OH^\bullet$	2.00

Los AOP's con radiación UV y ozono se inicia con la fotólisis del ozono, produciendo H₂O₂ como intermediario y finalmente esto conduce a la formación de dos radicales hidroxilo.



Proceso UV/H₂O₂

La fotólisis directa del peróxido de hidrogeno, conduce a la formación de radicales OH•:



Proceso O₃/UV/ H₂O₂

La adición de H₂O₂ al sistema UV/O₃ acelera la descomposición del ozono, lo que resulta en un incremento en la generación de radicales OH•. Algunas ventajas de este proceso son:

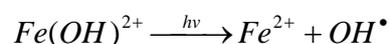
- Es un proceso de destrucción de contaminantes que puede generar productos tales como dióxido de carbono, agua y sales inertes.
- No requiere de algún tratamiento adicional.
- Los tiempos de residencia necesarios para la disminución de la concentración del contaminante (hasta ciertos niveles), son más bajos que utilizando sistemas como O₃, UV/O₃ y UV/H₂O₂.

Algunas desventajas:

- Cada constituyente que lo conforma es peligroso. El ozono es explosivo, tóxico e irrita la piel, ojos, tracto respiratorio y la membrana de la mucosa. El peróxido de hidrógeno es irritante, puede causar quemaduras y es explosivo. La luz UV puede dañar el sistema nervioso central, inflamación de la nariz y el tracto respiratorio, además de causar quemaduras en la piel.
- Las sustancias que presentan una alta turbiedad, partículas sólidas y metales pesados en las soluciones acuosas pueden interferir en este sistema, reduciendo la efectividad del mismo.

Proceso foto-Fenton

El proceso Fenton es fuertemente acelerado por irradiación con luz UV-VIS por lo tanto, se presenta un aumento en la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos. Es una ampliación del proceso Fenton, la fotólisis que se lleva a cabo se simplifica con la siguiente reacción:



Las aplicaciones de este proceso requieren de un estricto control del pH y de los lodos formados durante el proceso ⁽⁵⁾.

Fotocatálisis heterogénea

Esta oxidación química ^(4, 51) se realiza en presencia de un catalizador (semiconductor) y radiación UV que foto excita al mismo, empleando oxígeno. Bajo estas circunstancias la especie oxidante puede formar radicales hidroxilos o huecos libres. El proceso es heterogéneo porque hay dos fases activas (sólido y líquido). El TiO₂ es el catalizador más ampliamente usado debido a su alta estabilidad, bajo costo y su buen desempeño.

I.6 Métodos alternativos de eliminación de lignina en agua

Existen varios métodos para degradar lignina en agua, a continuación se mencionan algunas de ellas (ver Tabla I.5).

Thiago José Momenti & Eduardo Cleto Piers (2006) ⁽³⁶⁾, combinan un tratamiento biológico, y un químico (oxidación con ozono). Este proceso es un poco ilógico, en el sentido de que el agua residual es altamente tóxica y no biodegradable, por esta razón el proceso biológico como primera etapa del tratamiento no es eficaz, ya que los microorganismos se morirían rápidamente debido a la alta toxicidad del contaminante.

O. Tünay1 y col. (2004) comparan tres tipos de tratamientos los cuales son: una coagulación química con diversos coagulantes, una biodegradación con microorganismos y una ozonación. Dando como mejor resultado la coagulación química, este resultado es lógico, debido a que se precipita la mayor parte de la materia orgánica, pero el agua sigue quedando con contaminantes ya que la sola coagulación no es suficiente para este tipo de agua residual y en el proceso de ozonación, el tiempo de reacción es muy largo debido a que el ozono tarda mucho tiempo en descomponer las estructuras iniciales de la lignina en agua residual.

M. Kuosa & J .Kallas (2006) estudiaron la dinámica de descomposición de la lignina mediante una ozonación simple variando únicamente el valor del pH del agua residual, reportándose un aumento considerable de la biodegradabilidad, sin especificar el tiempo de tratamiento con ozono que es muy importante para este tipo de agua residual con alto contenido de lignina.

Cabe mencionar que los trabajos presentados en la tabla 1.7, en su mayoría tratan de soluciones modelos o de aguas reales pero aíslan un contaminante en si para su estudio (ácidos resínicos, ácido maleico, derivados de fenol (ver figura I.2), etc.) y no dan detalladamente los resultados obtenidos como formación de subproductos y productos finales, tiempos de proceso; basando la eficiencia de los tratamientos propuestos solo con medición de DQO, DBO₅ y las unidades de color (UC). Las UC no son un buen parámetro de control de

eliminación de contaminantes, ya que solo mide la disminución de la concentración de los contaminantes generadores de color (grupos cromóforos) y no representa la descomposición de los principales contaminantes, como lignina, clorolignina entre otros. Por otra parte la DQO y la DBO₅ son parámetros importantes para controlar proceso de mineralización de contaminantes pero en el caso de la lignina es muy difícil alcanzar su completa mineralización. Haciendo una relación de la DBO₅ con respecto a la DQO es posible determinar la biodegradabilidad de cualquier contaminante orgánico, que nos indica que tan factible es realizar un tratamiento biológico a cualquier agua residual. Pero en el caso de la lignina, este valor aumenta muy poco ya que es un compuesto recalcitrante, por lo que es necesaria la identificación de los productos que se están formando durante el tratamiento para asegurarnos que se están produciendo compuestos iguales o más tóxicos que la lignina.

I.7 Procesos avanzados de degradación de lignina

Existen una gran variedad de procesos avanzados para remover lignina en agua residual, desde procesos que oxidan y degradan a la lignina (fenton, UV, carbón activado, combinaciones como: O₃/H₂O₂, O₃/UV, entre otros), hasta procesos de eliminación sin degradación de lignina (ultrafiltración, nanofiltración, membranas, osmosis inversa). En la tabla I.6 se presentan algunos de los trabajos realizados de procesos avanzados de eliminación de lignina.

Jaime Rodríguez y col., estudio la degradación de lignina de un efluente de extracción alcalina del proceso Kraft mediante un proceso Fenton, en el cual usan peroxido de hidrogeno y fierro. Pero solo reportan resultados de toxicidad del agua residual, suponiendo que este efluente presenta clorofenoles como principales contaminantes, por esta razón, preparan muestras modelo de clorofenoles, el cual después de cierto tiempo de tratamiento le hacen análisis de disminución de los mismos.

Tabla 1.8. Antecedentes de la aplicación de ozono para la degradación de lignina.

REFERENCIA	METODO	CONDICIONES	RESULTADOS
Jose Momenti & Cleto Piers, 2006	Proceso Anaerobio y Ozonación	Relación de COD: N:P = 500:5:1 [O ₃] = 20 g m ³	La biodegradabilidad aumenta en un 41 a 113 % con una remoción de color del 42 al 68 %
O. Tünay ¹ et al. 2006	Tratamiento Biológico, Químico y O ₃	Nutrientes: K ₂ PO ₄ , KH ₂ PO ₄ y NH ₄ Cl Coagulantes: FeCl ₃ .6H ₂ O, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, Ca(OH) ₂ [O ₃] = 40 mg min ⁻¹	Se obtiene una buena remoción de color y una reducción en el DQO del 80 %
M. Kuosa & J. Kallas, 2006	O ₃	Variación en el pH de la solución, [O ₃] = 2.9-16 mg L ⁻¹	La biodegradabilidad presenta un aumento considerable.
R. S Freire et al. 2001	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ /O ₃ /UV	pH = 3, 11 [O ₃] = 0.2 y 0.7 g/h, [H ₂ O ₂] = 0.1 mol l ⁻¹ , lampara de mercurio = 31.1 J m ² s ⁻¹	Se logra una mayor disminución de color y fenoles totales con (O ₃ /H ₂ O ₂) 90%, se redujo la toxicidad de la muestra en un 30% con O ₃ /pH11
Balcioglu et al 2005	O ₃	[O ₃] = 1224 mg/L, tiempo de O ₃ = 60 min	Reducción de DQO del 44 % y aumento de la biodegradabilidad de 0.16 a 0.32, disminución del 87 % de AOX totales.
Svenia Bierbaum et al, 2005	Tratamiento Biológico y O ₃	Hongos de putrefacción blanca, [O ₃] = 1.8 g/ g DQO, tiempo de O ₃ = 60 min	Reducción del 48 % de DQO y aumento en la biodegradabilidad de 0.04 a 0.36.
A. laari et al, 1999	O ₃ , temperatura 150-180°C y presión baja con catalizador	Flujo de O ₃ = 500-800 mg/l	Reducción del 90 % de LWE's con la ozonación y reducción del 50% de DQO con calentamiento.

Tabla I.9. Investigaciones realizadas de procesos avanzados de eliminación de lignina.

REFERENCIA	METODO	RESULTADOS
Jaime Rodríguez et al., 1999 ⁽¹⁵⁾	FENTON (H ₂ O ₂ , Fe)	Buena degradación en muestras modelos de dicloro-fenoles (99%), 80 % de eliminación de AOX, disminución de la toxicidad entre un 33 y 85 %.
Alfred Helble et al., 1999 ⁽¹⁶⁾ .	O ₃ , reactor conformación de biopelícula,	Reducción del DQO del 80% y buena reducción de color y aumento en la biodegradabilidad.
Ma. Cristina Yeber et al., 1999 ⁽¹⁷⁾	Fotocatálisis (TiO ₂ , ZnO)	Se logra una remoción del 70% del DQO, un aumento de biodegradabilidad de 0.3 a 0.5 y una reducción de toxicidad de 4.5 a 1.9
I. Koynucu et al., 1999 ⁽²³⁾ .	Ultrafiltración y Osmosis inversa	Se logra una eliminación de color entre el 83% y 90 %, una eliminación de conductividad del 80% al 90 %, por ultimo la DQO se redujo en un 85% a 90%.

Alfred Helble y col., usan un proceso de zonación y un reactor de bio-película con arreglo de camas en dos etapas. Es decir, primero ozonan después usan el reactor de bio-película, para posteriormente repetir el proceso en el mismo orden. En este tratamiento usan agua residual, con niveles de contaminantes relativamente bajos, haciendo solo el análisis de la DQO, DBO5 y la biodegradabilidad; la reducción de color la observan visualmente, y no especifican el tiempo de duración del proceso. La biodegradabilidad aumenta de un de 0.025 a 0.3.

Ma. Cristina Yerber, aplica un proceso de Fotocatálisis, utilizando un catalizador de dióxido de titanio y oxido de zinc y la ayuda de una lámpara UV de 122 watts. Estos catalizadores fueron soportados en anillos rashing de vidrio y se les burbujeo oxigeno. El tiempo de reacción fue de 2 horas y se les determino las unidades de color, orgánicos halogenados absorbibles, DQO, DBO₅, TOC y toxicidad. El agua estudiada provenía de un efluente alcalino de

pulpa blanqueada Kraft. La biodegradabilidad aumenta de 0.3 a 0.5 y tienen una reducción de la DQO del 70 %. Este proceso parece ser bueno, solo que los niveles de contaminantes iniciales son muy bajos, comparados con los niveles promedio de esta agua residual, además los procesos foto-catalíticos son efectivos con niveles bajos de contaminantes. Además, en este caso usan una gran cantidad de catalizador (20 g/L) la cual hace sumamente caro el proceso.

I. Koyuncu, utiliza una ultra-filtración para la eliminación de lignina del agua residual de una industria papelera. Las condiciones de operación son de 55 bar de presión con un área de la membrana de 2 m², en la cual remueven el color en un 83-90 %, con una remoción de DQO de 60-80 %. Como método de eliminación de lignina, se obtienen buenos resultados, pero lo único que la ultrafiltración hace, es cambiar la carga de contaminante de un medio acuoso a un medio sólido.

1.8 Biodegradación de la lignina

La lignina puede ser biodegradada por métodos biológicos, pero con agua residual muy diluida, con valores de DQO por debajo de los 2500 mg/L, obteniéndose porcentajes de lignina removida relativamente bajos. Además, la lignina es altamente recalcitrante provocando la muerte rápida de los microorganismos destinados para su biodegradación ⁽³⁹⁾.

También es usada ampliamente la biodegradación por hongos de la putrefacción blanca para biodegradar la lignina, obteniéndose porcentajes de remoción no mayor al 35 %, presentando el inconveniente de que se tiene que diluir el agua debido a su alta coloración, además de que el tiempo requerido para este tipo de biodegradación es de 30-90 días de tratamiento ^(36, 37).

En base a lo anterior, uno de los objetivos de este trabajo es demostrar que la ozonación se puede aplicar como etapa previa de tratamiento de la lignina, con la finalidad de degradarla hasta concentraciones bajas de ácidos orgánicos para posteriormente poderlas eliminar con una biodegradación.

I.8.1 Biodegradabilidad

La biodegradabilidad es la característica de algunas sustancias químicas de poder ser utilizadas como sustrato por microorganismos, que las emplean para producir energía (por respiración celular) y crear otras sustancias como aminoácidos, nuevos tejidos y nuevos organismos.

La biodegradación puede emplearse en la eliminación de ciertos contaminantes como los desechos orgánicos urbanos, papel, hidrocarburos, etc. No obstante en vertidos que presenten materia biodegradable estos tratamientos pueden no ser efectivos si nos encontramos con otras sustancias como metales pesados, o si el medio tiene un pH extremo. En estos casos se hace necesario un tratamiento previo que deje el vertido en unas condiciones en la que las bacterias puedan realizar su función a una velocidad aceptable.

Otra causa de que la biodegradación no pueda ser efectiva es la característica del agua residual (contaminantes presentes son demasiado tóxicos y/o recalitrantes) que pueden matar al microorganismo.

Este es el caso del agua residual proveniente de la industria de la pulpa y el papel; por lo tanto se pretende hacerle un pretratamiento (pre-ozonación) para posteriormente hacerle un tratamiento biológico con hongos de la putrefacción blanca.

I.8.1.2 Método para la medición de la biodegradabilidad

El método o la forma más común de medir la biodegradabilidad es por la relación DBO_5/DQO y es la que se usara en este trabajo, otros métodos de determinación de la biodegradabilidad son: destrucción del sustrato, mediciones de toxicidad, conteo de crecimiento de células y niveles de ATP intracelular.

La demanda bioquímica de oxígeno, DBO_5 , Expresa la cantidad de oxígeno necesario para la oxidación bioquímica, de los compuestos orgánicos degradables existentes en el agua. Fijando ciertas condiciones de tiempo y temperatura, por ej. en 5 días y a $20^{\circ} C$. Cantidad de oxígeno consumida durante un tiempo determinado, a una temperatura dada, para descomponer por oxidación las materias orgánicas. Es una característica cuantificable del grado de contaminación del agua a partir de su contenido de sustancias biodegradables. Ese contenido se expresa en función de la demanda de oxígeno de los microorganismos participantes en la degradación de la materia orgánica presente a $20^{\circ} C$ en un tiempo predeterminado (usualmente 5 días).

La demanda química de oxígeno, DQO, expresa la cantidad de oxígeno necesario para la oxidación química de la materia orgánica. Generalmente es mayor que el valor de la DBO_5 , porque suele ser mayor el número de compuestos que se oxidan por vía química que biológica, ante la presencia de un oxidante fuerte como los dicromatos. La fijación química se debe al oxígeno consumido por los cuerpos reductores sin intervención de organismos vivos, esto es común en los efluentes industriales. Es una característica cuantificable del grado de contaminación del agua por la presencia de sustancias orgánicas mensurando la cantidad de oxígeno necesario para su oxidación. El dicromato de potasio en generalmente utilizado como agente oxidante. La DQO generalmente presenta valores superiores a la DBO_5 y a veces considera sustancias que no son biodegradables.

En base al análisis crítico de los estudios previos y al uso que tiene la lignina en el mercado, el presente trabajo esta dirigido hacia la remoción de color del agua residual de la papelera Kimberly Clark ubicada en la ciudad de Orizaba Veracruz por medio de un proceso de oxidación con ozono, hasta niveles que permitan su recirculación en el proceso, para reducir el volumen de agua limpia o fresca que esta agua ocupa; así como también la reducción del volumen de agua residual que esta genera.

Con el fin de obtener un proceso económicamente viable, se propone un pretratamiento de esta agua con el propósito de disminuir el tiempo de

ozonación. Este pretratamiento es una precipitación con H_2SO_4 concentrado, aprovechando el amplio uso en la industria del cemento y los aditivos que tiene la sulfolignina, principal producto obtenido de la precipitación con dicho ácido.

Otro punto que este trabajo aborda es la degradación de la lignina y sus derivados presentes en esta agua residual con ozono, hasta niveles que permitan su degradabilidad por medio de un proceso biológico tomando como parámetro de tiempo de ozonación la biodegradabilidad del agua residual antes y después de la oxidación con ozono mediante la relación de DBO_5/DQO . Con el fin de crear un tren de tratamiento de esta agua, eficiente y económico.

Además, de lo antes expuesto, también se pretende efectuar un control de descomposición con ozono de lignina, con la identificación de productos intermedios y finales que se forman durante la ozonación, para que con este método podamos asegurar que se dejan de formar productos igual o más tóxicos que la lignina.

CAPITULO II.

Parte Experimental

II.1. Características del Agua Residual Estudiada

En este trabajo se realizó un estudio a dos tipos de aguas residuales provenientes de la industria papelera:

- Una cartonera, en la cual usan como materia prima papel reciclado.
- Una papelera, en la cual usan bagazo de caña (cuya composición esta presentada en la tabla I.2) como materia prima para la producción de pulpa de papel.

Estas industrias ocupan dos distintos procesos en la fabricación de sus productos, en las cuales se generan un alto volumen de aguas residuales, con presencia de lignina en el efluente, además de otros contaminantes altamente tóxicos. Cabe hacer mención que en la cartonera usan en el proceso agua sanitaria y en el caso de la producción de pulpa de papel utilizan agua fresca.

La muestra de la fábrica de celulosa fue proporcionada por la Doctora Refugio Rodríguez Vásquez, investigadora del Departamento de Biotecnología del Cinvestav. Esta muestra de agua residual contiene una alta concentración de lignina (DQO= 70000 mg/L, DBO₅= 503 mg/L) en forma de licor, con alta coloración (ver tabla III.1). Mientras que en la muestra de agua residual de la cartonera presenta bajo nivel de lignina, con varios aditivos (ver tabla I.3). En la figura II.1 se presentan los dos tipos de agua residual estudiada.

II.2. Producción de Ozono

El ozono fue generado, con oxígeno seco al 99.5 % de pureza de la marca Infra, se utilizó un generador de ozono tipo descarga corona HTU500 G (AZCO Industries Limited, Canadá), se varió la concentración de ozono con la regulación del flujo de oxígeno (ver Fig. II.2), el cual tiene un flujo máximo de oxígeno de 500 mL/min y un voltaje de 10 mV, produciendo una cantidad de ozono de 0.9 g/hr, aproximadamente. La calibración del equipo se hizo variando el flujo de la alimentación de oxígeno con el voltaje constante y la calibración a diferentes voltajes, manteniendo constante el flujo en 500 ml/ min. Se realizaron las gráficas correspondientes las cuales se presentan en el anexo 1.

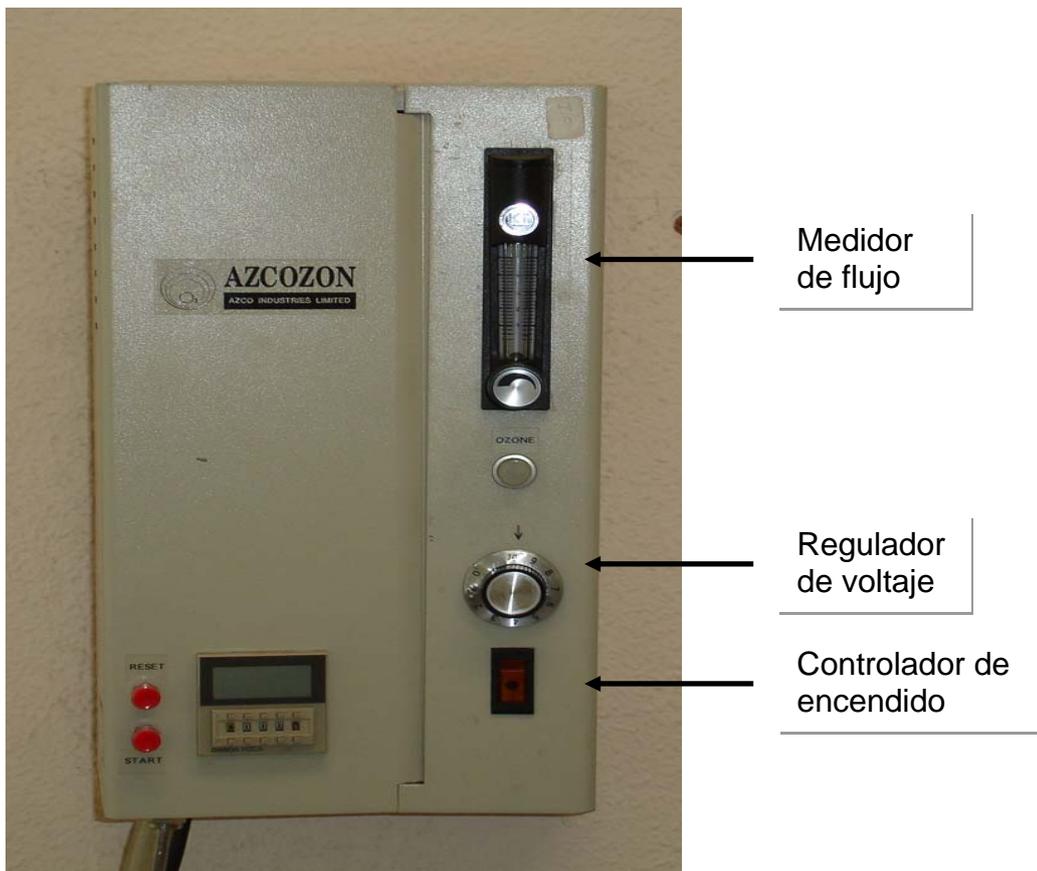


Figura II.1. Generador de ozono (AZCOZON).

II.3 Medición de Ozono en Fase Gas

Para determinar la concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor se utilizó un equipo Ozone Analyzer BMT963 (BMT Messtechnik GmbH), con detector UV, el cual permite determinar de manera indirecta la descomposición del ozono en el agua (ver figura II.3). El analizador esta conectado a una PC la cual tiene un software (Matlab 7.0) que construye las curvas experimentales de variación de la concentración de ozono (ozonogramas).

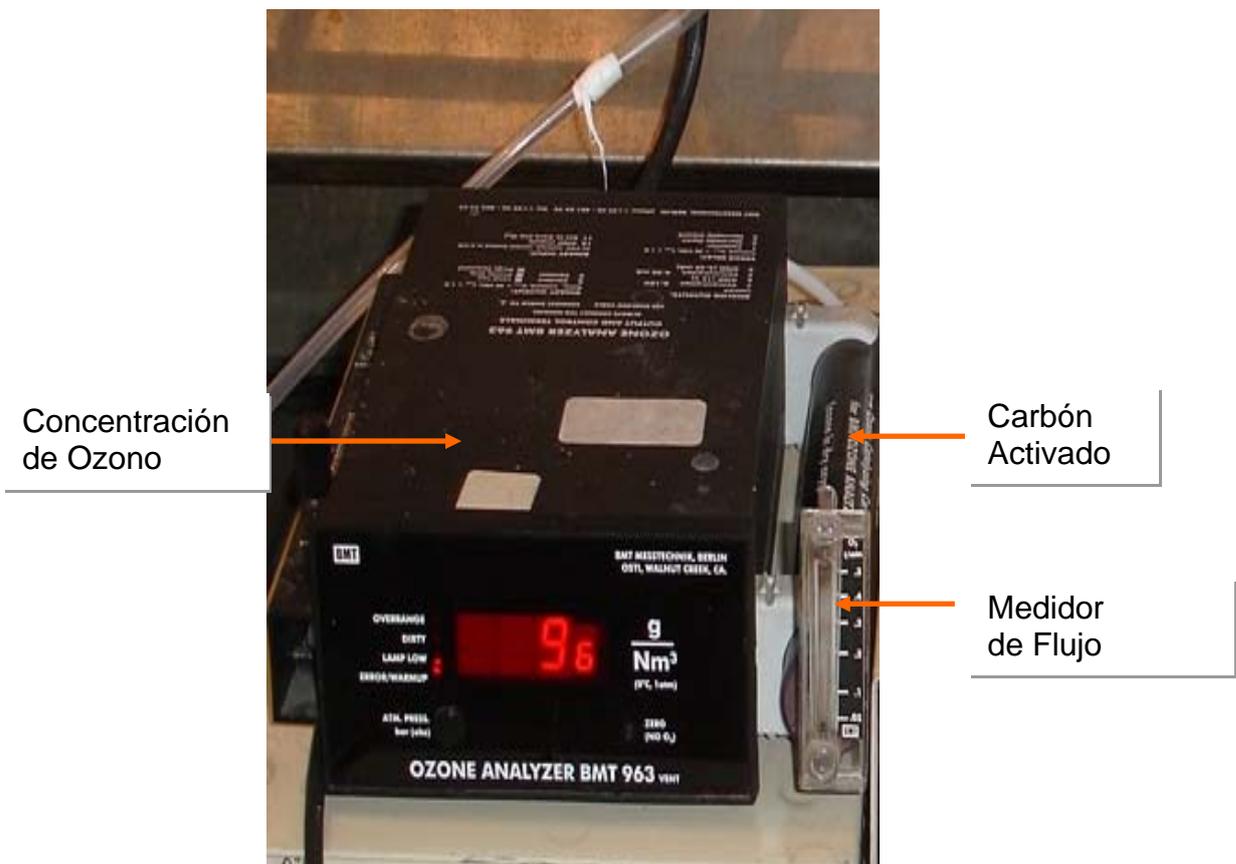


Figura II.2. Analizador de Ozono BMT

II.4. Metodología Experimental

La metodología experimental en este trabajo se dividió en dos principales etapas:

- La primera es la coagulación de lignina en agua residual de cartonera o la precipitación de lignina en agua residual de papelera a diferentes pHs.
- La segunda es la descomposición de lignina y sus derivados ligeros en agua pretratada con ozono a diferentes pHs (ver figura II.4 y II.5).

La gráfica II.4 representa el diagrama de bloques de la metodología experimental del agua residual de la cartonera.

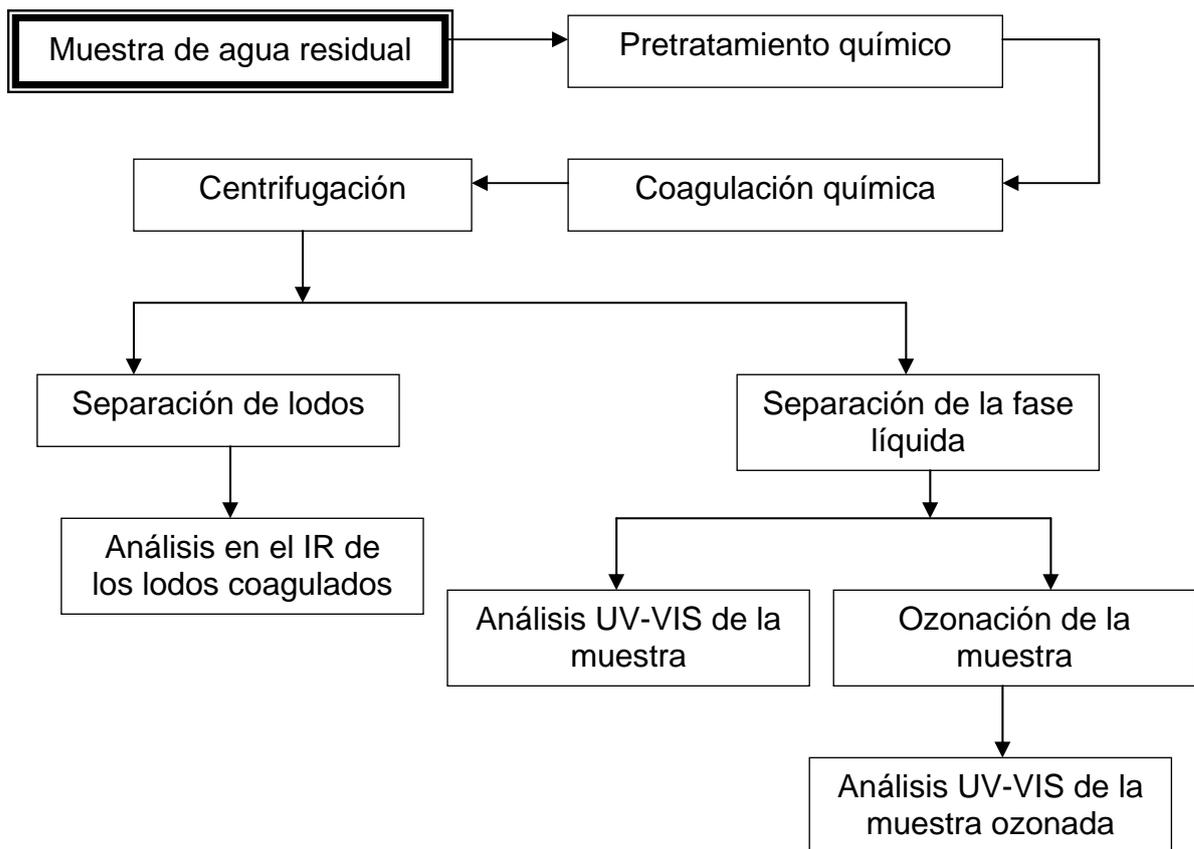


Figura II.3. Diagrama de bloques (metodología experimental para el agua residual de la cartonera).

Como se menciona con anterioridad, la carga de lignina en este tipo de agua residual es mínima debido a que usan papel reciclado como materia prima. Sin embargo, ocupan una serie de aditivos en el proceso, es por eso que el primer paso de tratamiento es una coagulación con sulfato ferrico.

La gráfica II.5 representa el diagrama de bloques de la metodología experimental del agua residual de la papelera.

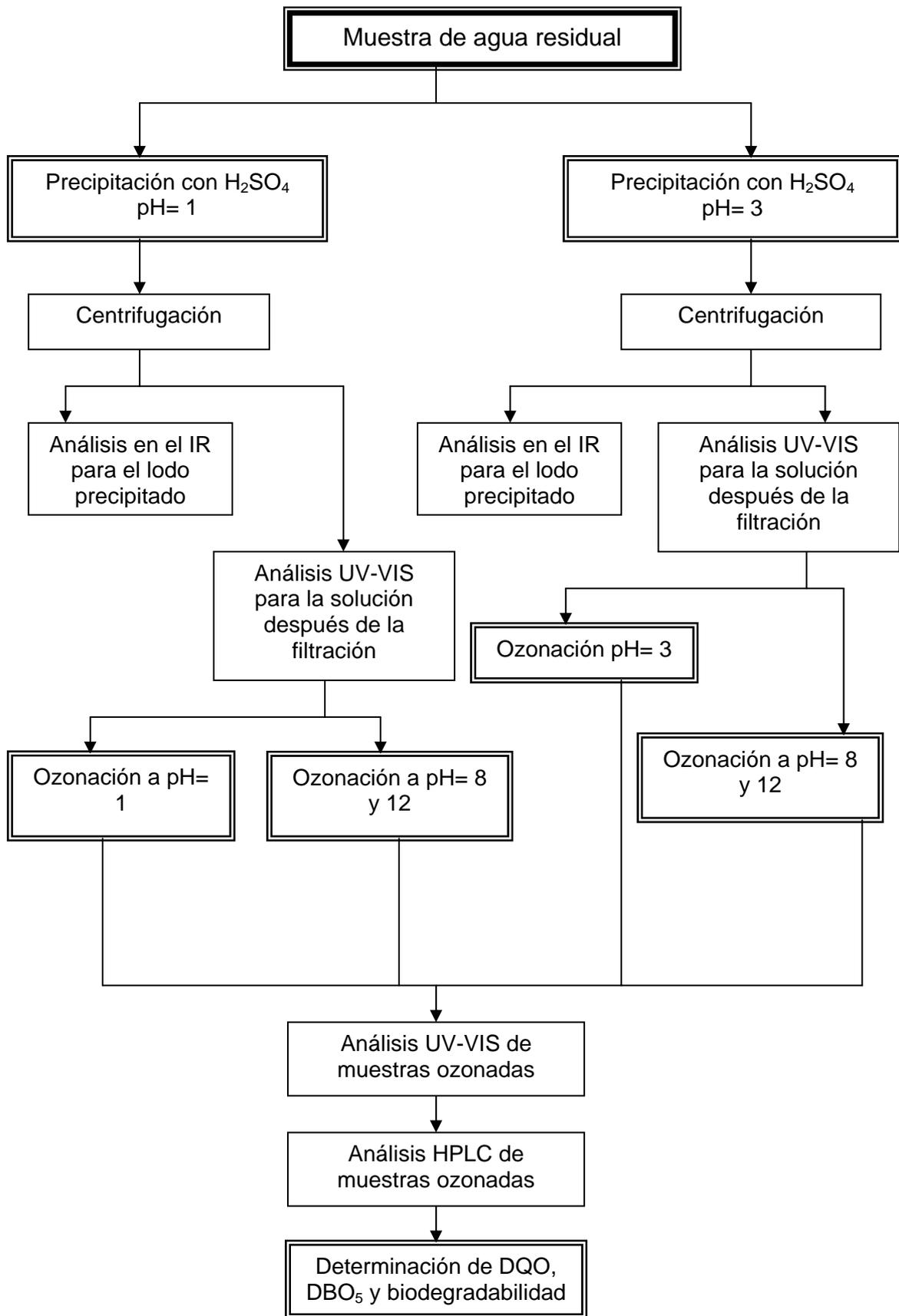


Figura II.4. Diagrama de bloques (metodología experimental para el agua residual de la papelera)

Tomando en cuenta que esta agua residual presenta una gran cantidad de sólidos disueltos (lignina), la cual, si se logra precipitar como sulfolignina, el primer paso del tratamiento es una precipitación química con ácido sulfúrico. Realizamos este paso con el fin de reducir el tiempo y el consumo de ozono.

El segundo paso es una ozonación simple variando el pH de ozonación, con la finalidad de observar el comportamiento del ozono en este tipo de agua residual a distintos valores de pH.

II.5 Precipitación de Lignina

II.5.1 Coagulación del agua residual de la cartонера

La figura II.6 representa diagrama de bloques de la metodología experimental de la coagulación del agua residual de la cartонера

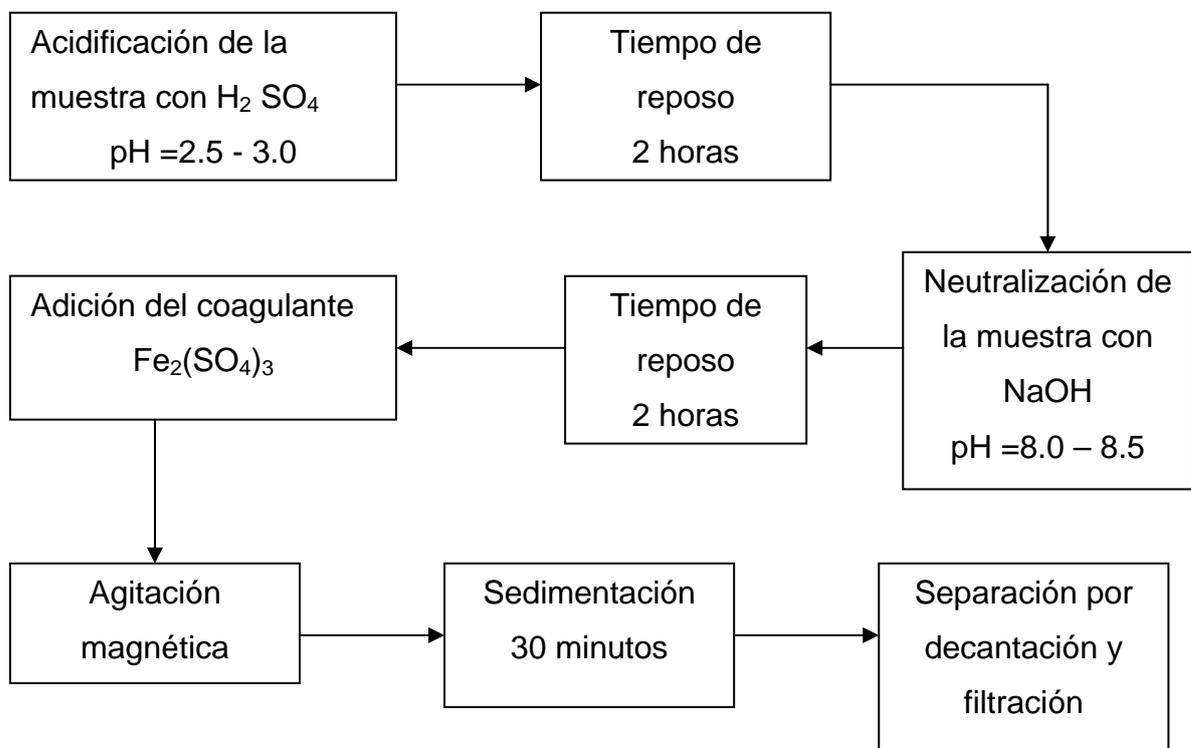


Figura II.5. Diagrama de bloques (metodología experimental de la precipitación del agua residual de la cartонера).

El primer paso de la coagulación de agua residual fue un pretratamiento químico con ácido sulfúrico 1 N y con hidróxido de sodio con la finalidad de eliminar los carbonatos presentes en la muestra para reducir la dosis de coagulante, posteriormente se adiciono diferentes cantidades de sulfato ferrico como coagulante.

II.5. 2 Precipitación de lignina del agua residual de papelera

Para la precipitación de lignina partimos, tomando en cuenta de datos bibliográficos ⁽¹⁴⁾, de la premisa de que todo material insoluble en una solución al 72 % de ácido sulfúrico de esta agua residual es lignina en su forma sulfatada.

El primer paso del tratamiento de esta agua fue una precipitación química, el compuesto químico que se uso en la precipitación fue el ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (97.1 %) de la marca FERMONT.

Se prepararon dos distintas coagulaciones a diferentes concentraciones del ácido, una al 2.25 % vol. que corresponde a un *pH de 1* y la otra a una concentración del 1.0125 % vol. que corresponde a un *pH de 3*.

El procedimiento constó de la adición directa de ácido lentamente al agua residual, la cual permaneció en constante agitación.

II.5.3. Separación de las fases formadas en la precipitación química.

Una vez realizada la precipitación química, se dejó reposar la muestra 24 horas para permitir la formación del precipitado (sulfolignina), posteriormente, para la separación del precipitado (lodo) se uso la técnica de centrifugación mediante una centrifuga de la marca Fisher Scientific (Centrific™ centrifuge) @ 6000 RPM durante 30 minutos.

II.5.4. Análisis del lodo precipitado

II.5.4.1. Secado del Lodo

El lodo fue secado en un horno de la marca Ríos. Rocha S. A. modelo H-62 @ 80°C durante 3 Horas. Posteriormente se procedió a hacer el análisis del lodo por la técnica IR.

II.5.4.2. Espectrofotometría Infrarrojo

La estructura química se analizó con la técnica IR. El equipo utilizado fue un Nexus 470 FT-IR *E. S. P.* Para la fabricación de la pastilla se uso bromuro de potasio (KBr) como blanco y para el análisis de la muestra se uso una concentración del 2 % w del lodo precipitado con 98 % w de KBr.

II.6. Diagrama Experimental a Nivel Laboratorio

Los experimentos de ozonación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio (capacidad máxima de 230 ml) tipo semi-continuo a temperatura ambiente, el cual tiene una entrada por la parte inferior por la cual se le inyecta la mezcla de O_2-O_3 , en el interior del reactor (parte inferior) existe una placa cerámica porosa, la cual es utilizada para distribuir de manera uniforme el ozono en la fase líquida. El reactor cuenta con una toma de muestra el cual permite extraer alícuotas a diferentes tiempos para poder determinar mediante HPLC y UV-VIS la descomposición de la lignina y sus derivados.

Dicho reactor cuenta con una salida, de la cual se toma la concentración del ozono en fase gas, esta a su vez se comunica mediante una interfase a un equipo de computo que captura los datos (variación en la concentración de ozono a la salida del reactor) en un programa Matlab 7.0 (ver figura II.7).

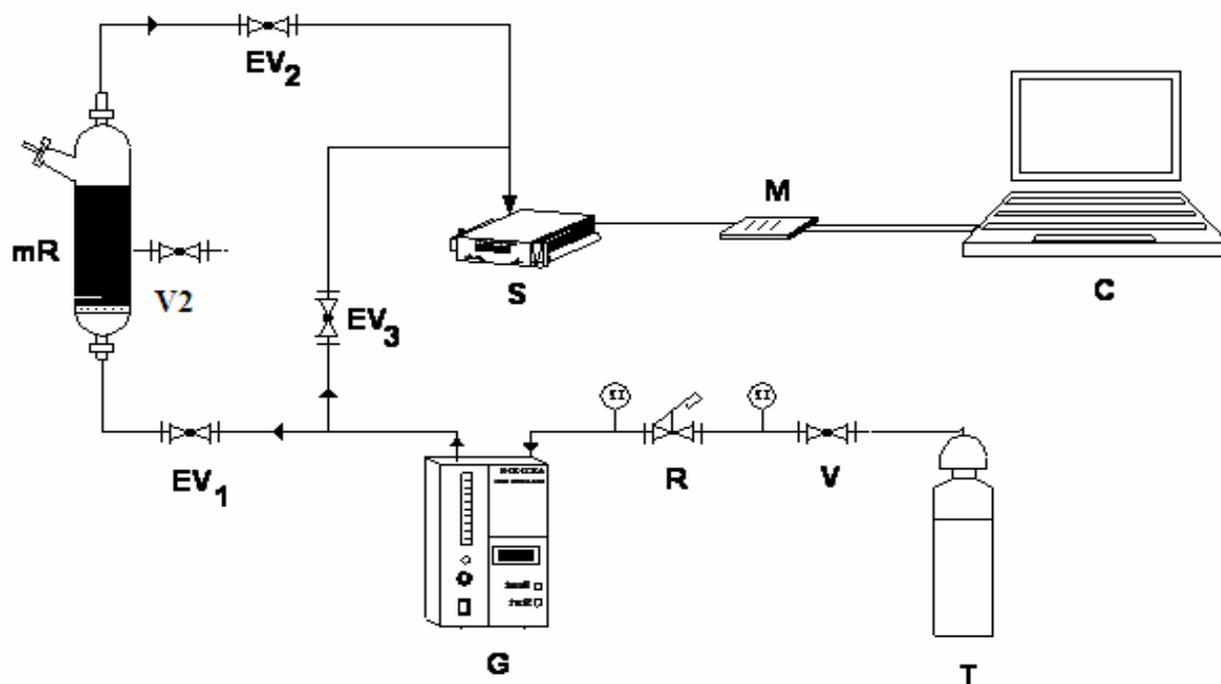


Figura II.6. Diagrama de flujo de la experimentación a nivel laboratorio: mR Reactor químico, V2 válvula de toma de muestra, EV1, EV2, EV3 Sistema de electroválvulas (by-pass), S Sensor de Ozono, C Computadora, T Tanque de Oxígeno, G Generador de ozono, R, V Válvulas.

II.7. Ozonación de la lignina después de la precipitación

Después de la centrifugación y la filtración de la muestra se procedió la ozonación de agua pretratada en el reactor de 230 mL de volumen. Al reactor se le adiciono 50 perlas de vidrio, con el fin de controlar la formación de espuma y 200 ml de solución precipitada, una vez agregado la solución de lignina, se hizo la ozonación.

La concentración inicial de ozono fue de $31 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ con un flujo de mezcla de 500 mL/ min. y un voltaje del generador de ozono de 10 mV, a temperatura ambiente (20-25 °C). El tiempo máximo de ozonación fue de 60 minutos, tomándose muestras por intervalos de 3 minutos hasta los 15 minutos, posteriormente se tomaron muestras a los 20, 40 y 60 minutos como muestra final.

II.8. Métodos Analíticos

Para el análisis y control del tratamiento que se selecciono para esta agua residual, fueron necesarios una serie de métodos analíticos como son: Medición de pH, espectroscopia UV-VIS, medición de unidades de color, espectroscopia infrarroja (IR) y cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).

II.8.1. Medición del pH

El pH se midió durante la ozonación con un potenciómetro de la marca Conductromic modelo PC 18 y un electrodo tipo P100C-BNC. De igual manera se midió la variación de la conductividad de la solución a través de la ozonación, con el objeto de determinar de forma indirecta la variación de la concentración de especies iónicas. Esto último se uso como criterio para comprobar la separación de los grupos capaces de formar iones, que se encuentran en las moléculas de la muestra de lignina después de la ozonación.

II.8.2. Espectroscopia UV-VIS

Esta técnica se uso con el fin de obtener información preliminar de la decoloración y descomposición de la lignina y sus derivados a partir de la variación de la absorbancia en el intervalo UV-VIS entre 190 y 700 nm (barrido), mediante un espectrofotómetro de la marca Lambda 2B (Perkin-Elmer). El barrido de la muestra en el UV-VIS, se observó la decoloración a un máximo de absorbancia a 465 nm, el mismo espectro arrojó otro máximo de absorbancia a 254 nm; a esta ultima longitud de onda se registra la absorbancia respectiva a la lignina.

II.8.3. Determinación de las Unidades de Color (UC)

El color fue determinado a 465 nm en un espectrofotómetro UV-VIS de la marca Lambda 2B (Perkin-Elmer) referenciado al método Pt-Co equivalente a una solución de cloroplatinato de sodio que contenga 1 mg de platino en 1 litro

de solución, la escala se extiende desde 1 hasta aproximadamente 500 mg /l de Pt. El pH óptimo de la muestra sujeta a determinación de color es de 7.5, debido a que este pH, las sustancias generadoras de color (grupos cromóforos) se manifiestan en su totalidad; y no se tiene un efecto en el color debido al pH (directamente proporcional a su valor). Para el ajuste del pH se uso ácido clorhídrico 1.0 N e hidróxido de sodio 1.0 N.

Las unidades de color se obtienen mediante la siguiente formula:

$$UC = \frac{500 * Abs}{0.137}$$

Donde:

UC - unidades de color.

500 - unidades de color de una muestra estándar de cobalto platinato.

Abs - Absorbancia de la solución a $\lambda = 465$ nm.

0.137 - Factor obtenido de la curva patrón.

II.8.4. Análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)

Para determinar la dinámica de descomposición de la lignina y la formación de subproductos se utilizo un cromatógrafo de líquidos (HPLC), de la marca Perkin Elmer series 200, equipado con un automuestreador, bomba isocrática y con un detector ultravioleta – visible (DAD) series 200 (190-460 nm). Se empleo una columna Platinum (C18) 100 A de la marca Alltech de 5 μ de 250 mm de longitud y 4.6 mm de diámetro interno, la fase móvil fue acetonitrilo: agua: ácido fosforito, las condiciones establecidas para lograr la separación óptima se resume en la tabla II.2.

II.9. Determinación de la biodegradabilidad

La biodegradabilidad es la característica de algunas sustancias químicas de poder ser utilizadas como sustrato por microorganismos, que las emplean para producir energía (por respiración celular) y crear otras sustancias como

aminoácidos, nuevos tejidos y nuevos organismos. En este trabajo utilizaremos la relación DBO₅/DQO para determinar la biodegradabilidad del sistema.

Tabla II.1. Condiciones de operación para HPLC.

Condiciones de operación	
Fase móvil	Acetonitrilo: Agua: Ácido fosforito ACN: H ₂ O: H ₃ PO ₄ (20: 79.9: 0.1)
Flujo de fase móvil	0.5 ml min ⁻¹
Volumen de inyección	30 µL
Longitud de onda	210 nm
Presión	700 psia
Tiempo total de separación	15 minutos

II.9.1. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), APHA 1992.

Técnica de reflujo abierto

1. Preparar 6 matraces 2 muestras, 2 blancos y 2 patrón
 - 1.1. Blanco. En 2 matraces balón de 250ml colocar 5ml de agua destilada en cada uno, adicionar 2.5ml de dicromato de potasio, 7.5ml de H₂SO₄ y 3 perlas de ebullición.
 - 1.2. Muestra. En 2 matraces balón de 250ml colocar 5ml de muestra en cada uno, adicionar 2.5ml de dicromato de potasio, 7.5ml de H₂SO₄ y 3 perlas de ebullición.
 - 1.3. Nota. En caso de que el color de la mezcla sea muy verde se debe de realizar una dilución a la muestra hasta que el color sea amarillo, no menos amarillo que el color del blanco.
 - 1.4. Patrón. En 2 matraces balón de 250ml colocar 5ml de biftalato de potasio en cada uno, adicionar 2.5ml de dicromato de potasio, 7.5ml de H₂SO₄ y 3 perlas de ebullición.

Nota 1. No hacer dilución a estos matraces a pesar de que el color sea verde.

Nota 2. Este patrón nos servirá para saber si nuestros reactivos están bien preparados, al momento de calcular la DQO debe de ser igual a 500 ± 50 mg/L.

2. Llevar los 6 matraces a digestión durante 2hrs manteniendo el agua de reflujo fría.
3. Terminada la digestión, adicionar 2 gotas de solución indicadora de forroina a cada matraz y titular con sulfato ferrico amoniacal hasta un vire a color café-marrón.

Cálculos:

Muestra

$$DQO \cdot [mg / L] = \frac{(mL \cdot blanco - mL \cdot muestra) * 0.25 * 8000}{5 \cdot mL} * \frac{1}{dilución}$$

Patrón

$$DQO \cdot [mg / L] = \frac{(mL \cdot blanco - mL \cdot patrón) * 0.25 * 8000}{5 \cdot mL}$$

Siendo:

mL blanco = volumen de Fe (II) gastado para el blanco.

mL muestra = volumen de Fe (II) gastado para la muestra.

mL patrón = volumen de Fe (II) gastado para la muestra patrón.

0.25 = normalidad de la solución de Fe (II).

5 mL = volumen de muestra .

II.9.2. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días (DBO₅). Método de Prueba.

La demanda bioquímica de oxígeno se determinó, siguiendo la metodología experimental referida en la norma mexicana NMX-AA-028-SCFI-2001. El cual se basa en la medición del oxígeno consumido por una población microbiana en condiciones en las que se ha inhibido los procesos fotosintéticos de producción de oxígeno en condiciones que favorecen el desarrollo de los microorganismos⁰.

CAPITULO III.

Resultados y Discusión

III.1 Características de las muestras estudiadas del agua residual

Como se ha mencionado con anterioridad, la muestra de agua residual de la industria del papel fue obtenida de la planta de producción de celulosa “Kimberly Clark de México”, esta agua residual fue proporcionada por la Dra. Refugio Rodríguez Vásquez, (CINVESTAV, Depto. de Biotecnología); la segunda muestra es el agua residual de una cartonera en la que la materia prima es el papel reciclado, las cuales tienen las siguientes características:

Tabla III.1. Características de las muestras estudiadas de agua residual.

Muestra	Condición	pH	Unidades de color (UC)	DQO, mg/L	DBO₅, mg/L	Sólidos totales, g/L
Papelera	MR*	9.00	109281	70000	503	91.5
	MD*	8.76	10928	7000	50.3	9.156
Cartonera	MR	7.57	210	--	--	1.4325

* / MR- muestra real, MD- muestra diluida (1:10).

Como podemos ver de los datos de la tabla III.1, la muestra de agua de papelera contiene muy alta concentración de lignina, comparando con el agua de cartonera (UC de 109281 contra de 210).

III.2. Coagulación Química

III.2.1. Efecto de la dosis de coagulante

III.2.1.1. Agua residual proveniente de la papelera

En el caso del agua residual proveniente de la papelera se usó ácido sulfúrico concentrado en la coagulación de la lignina para producir sulfolignina, ya que esta tiene una amplia aplicación en la industria del cemento y de los aditivos, tomando en cuenta que en la actualidad en México no se produce sulfolignina ya que se importa, principalmente, de Estados Unidos y Canadá.

En la tabla III.2 se presentan los resultados obtenidos sobre el efecto de dosis de coagulante en las muestras tratadas.

Tabla III.2. Efecto de la concentración del coagulante en las muestras tratadas.

Muestra	Condición	pH	UC	DQO, mg/L	DBO ₅ , mg/L	Sólidos totales, g/L	
						Lodo inicial	Lodo precipitado
Papelera	MR	9.00	109281	70000	503	91.53	
	[C] = 4.05%	3.00	4151	17875	950	86.34	
	Coagulante: MD (1:10)	8.76	10928	7000	50.3	50.3	
	H ₂ SO ₄ (98%)	[C] = 2.25 %	1.00	430	1599	175	
	[C] = 1.01%	3.00	800	1819	123		7.49
Cartonera	Muestra	7.57	210	--	--	1.4325	
	137 mg/L	8.4	115	--	--		
	Coagulante: 100 mg/L	8.14	50	--	--		
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 68.5 mg/L	8.31	80	--	--		
	50 mg/L	8.2	90	--	--		
	35 mg/L	8.06	50	--	--		

Basados en los resultados obtenidos y presentados en la tabla III.2, podemos concluir que la dosificación de coagulante tiene un efecto significativo, tanto en la cantidad de lodos obtenidos como en la disminución de color en la muestra de lignina para la papelera; de esta forma la variación de ácido sulfúrico en las coagulaciones fueron de 1.01 % vol. para generar un pH de 3 en la solución

coagulada y 2.25 % vol. para obtener un pH de 1. También, se puede observar que la DQO disminuye de una manera considerable con la coagulación con ácido, esta disminución es lógica ya que los lodos que precipitan en la coagulación se llevan la mayor parte de carga orgánica.

III.2.1.2. Agua residual proveniente de la cartonera

En este estudio se utilizó sulfato ferrico como coagulante para el agua residual proveniente de la cartonera, en la cual el contenido de lignina es muy baja comparándola con el agua residual de la papelera, el cual demostró buenos resultados en la eliminación de color y en la reducción del tiempo de ozonación, (60 % aproximadamente). Pero el lodo formado en la coagulación es tóxico y provoca un serio impacto ambiental.

En la coagulación se usó sulfato ferrico a distintas concentraciones y se les determinó las unidades de color y los sólidos coagulados (ver Tabla III.3). Con respecto a los resultados obtenidos para el agua residual proveniente de la cartonera, se puede decir, con base en los datos de la reducción de color y de los sólidos disueltos, que la mejor condición de coagulación se presenta con 35 mg/L de coagulante como contenido de fierro.

La tabla III.3 muestra la eficiencia alcanzada en la coagulación química, en la cual se puede ver lo importante de la coagulación como primer paso de tratamiento.

Tabla III.3. Eficiencia de la coagulación química.

Muestra	Coagulante	Concentración de Coagulante	Remoción de color, %	Remoción de lodos, %
Papelera	H ₂ SO ₄ (98%)	Muestra real (MR) 4.05 % vol. (pH =3)	96.2 %	94.36%
		Muestra diluida 2.25 % vol. (pH = 1)	96.1 %	89.9%
		1.01 % vol. (pH = 3)	92.67 %	81.80%
Cartonera	Fe ₂ (SO ₄) ₃	35 mg/L Fe	76.19 %	29.36 %

Uno de los métodos que utilizamos para la determinación la dosis de coagulante fue la técnica UV-VIS para ver el comportamiento que presentaban las muestras antes y después de la coagulación. La figura III.1 muestra la variación de los espectros UV-VIS dependiente de la disminución de la lignina a distintas concentraciones de sulfato ferrico. Claramente se puede observar que a una concentración mayor a 100 mg/L, el coagulante forma un complejo con la lignina y esto hace que el espectro este por arriba del inicial. También, se puede observar que a concentraciones de 35 y 50 mg/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ la disminución de absorbancia ($\lambda = 254 \text{ nm}$ y $\lambda = 465 \text{ nm}$) no tiene una variación significativa, por eso se puede decir que la mejor condición que se encontró para este tipo de agua residual es una dosis de coagulante de 35 mg/L.

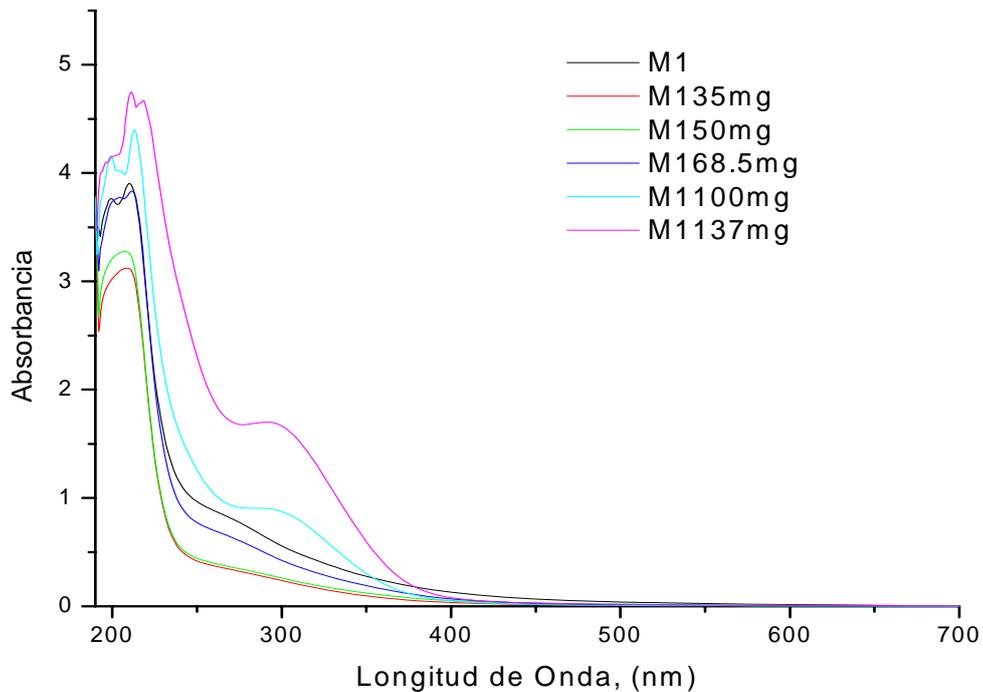


Figura III.1. Variación de los espectros UV-VIS del agua residual de la cartonera con la dosis de coagulante.

La figura III.2 representa los espectros UV-VIS de la muestra inicial diluida (MD 1:10) y de las distintas coagulaciónes efectuadas con ácido sulfúrico. Podemos ver el claro efecto del la dosis del ácido, ya que con esta coagulación el

espectro inicial disminuye considerablemente, esto se debe una vez más a la alta eficiencia que tenemos en los lodos precipitados y en la decoloración.

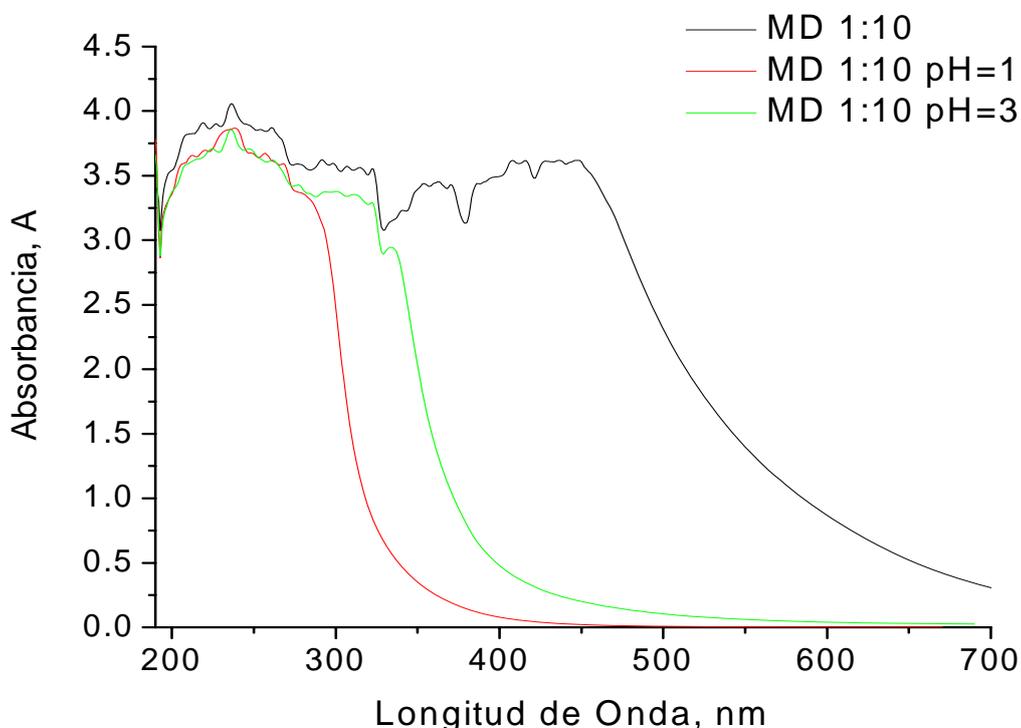


Figura III.2. Variación de los espectros UV-VIS del agua residual de la papelería en coagulación con ácido sulfúrico.

III.2.2. Comparación de las estructuras del lodo coagulado.

Para el análisis del lodo inicial del agua residual de la cartonera, así como para las muestras coaguladas para la misma y para el agua residual de la cartonera, se usó la técnica de espectroscopia infrarroja. La figura III.3 representa la comparación del lodo inicial del agua residual de una cartonera con el espectro de una sustancia húmica, en la cual se puede observar que los picos característicos de la sustancia húmica (1650 , 1450 y 866 cm^{-1}) están presentes en el espectro de los lodos. Es por eso que podemos decir que los sólidos que se encuentran inicialmente en esta agua residual son unas sustancias húmicas,

las cuales están presentes en el agua sanitaria que usan en la planta de la cartonera.

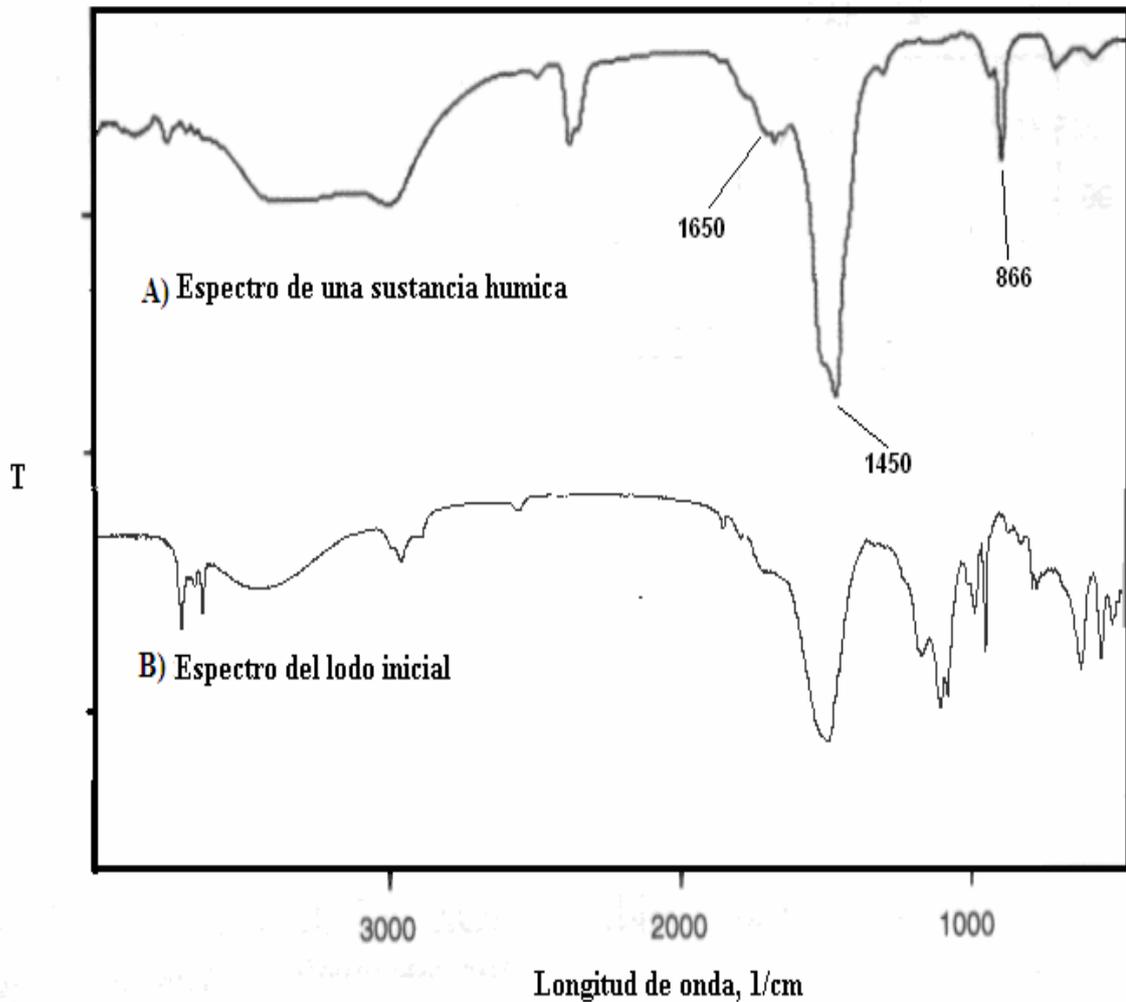


Figura III.3. Comparación del espectro IR del lodo inicial del agua residual de la cartonera con el espectro de una sustancia húmica.

La figura III.4 muestra el espectro IR del lodo coagulado con 35 mg/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, en el cual se puede observar que los picos característicos difieren de los de la figura anterior (sustancia húmica), por lo tanto con la coagulación con sulfato ferrico, podemos concluir que además de lignina precipitamos otras estructuras que corresponden a diversos productos químicos que se usan como aditivos en la fabricación de cartón (ver tabla I.3).

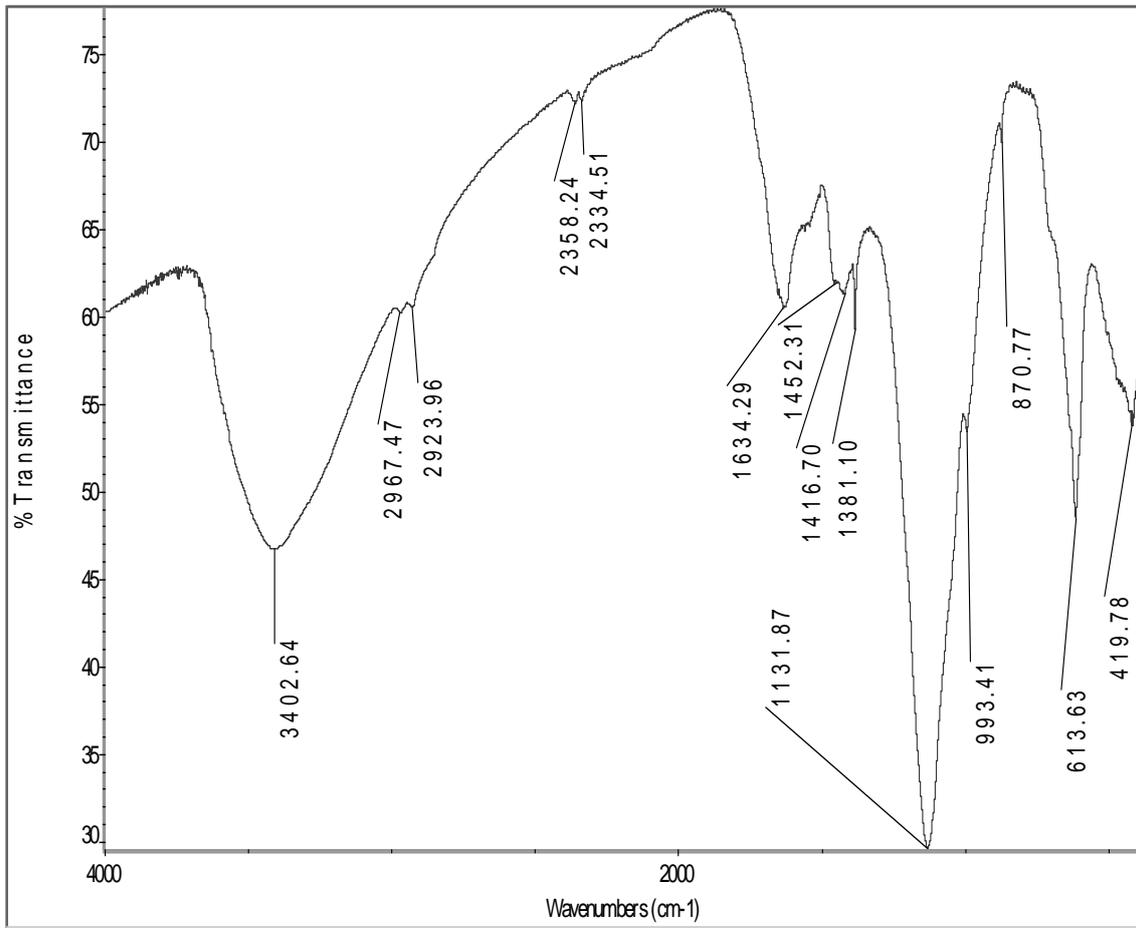


Figura III.4. Espectro IR del lodo coagulado con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ del agua residual de la cartonera.

Para los lodos precipitados del agua residual proveniente de la industria papelera, se le realizaron los mismos análisis, y los espectros IR resultantes se presentan en las figuras III.5 para el lodo inicial y III.6 para el lodo precipitado. Los espectros son muy similares. De esta forma, los dos espectros tienen picos característicos a 1130 cm^{-1} , 1594 cm^{-1} y 3415 cm^{-1} que corresponden a la lignina. Pero en el espectro de la lignina coagulada aparecen picos característicos más pronunciados a 1221 cm^{-1} y 1131 cm^{-1} , los cuales corresponden al grupo sulfato ($-\text{S}=\text{O}$). De esta forma se comprueba que en la etapa de la coagulación con ácido sulfúrico estamos formando sulfolignina.

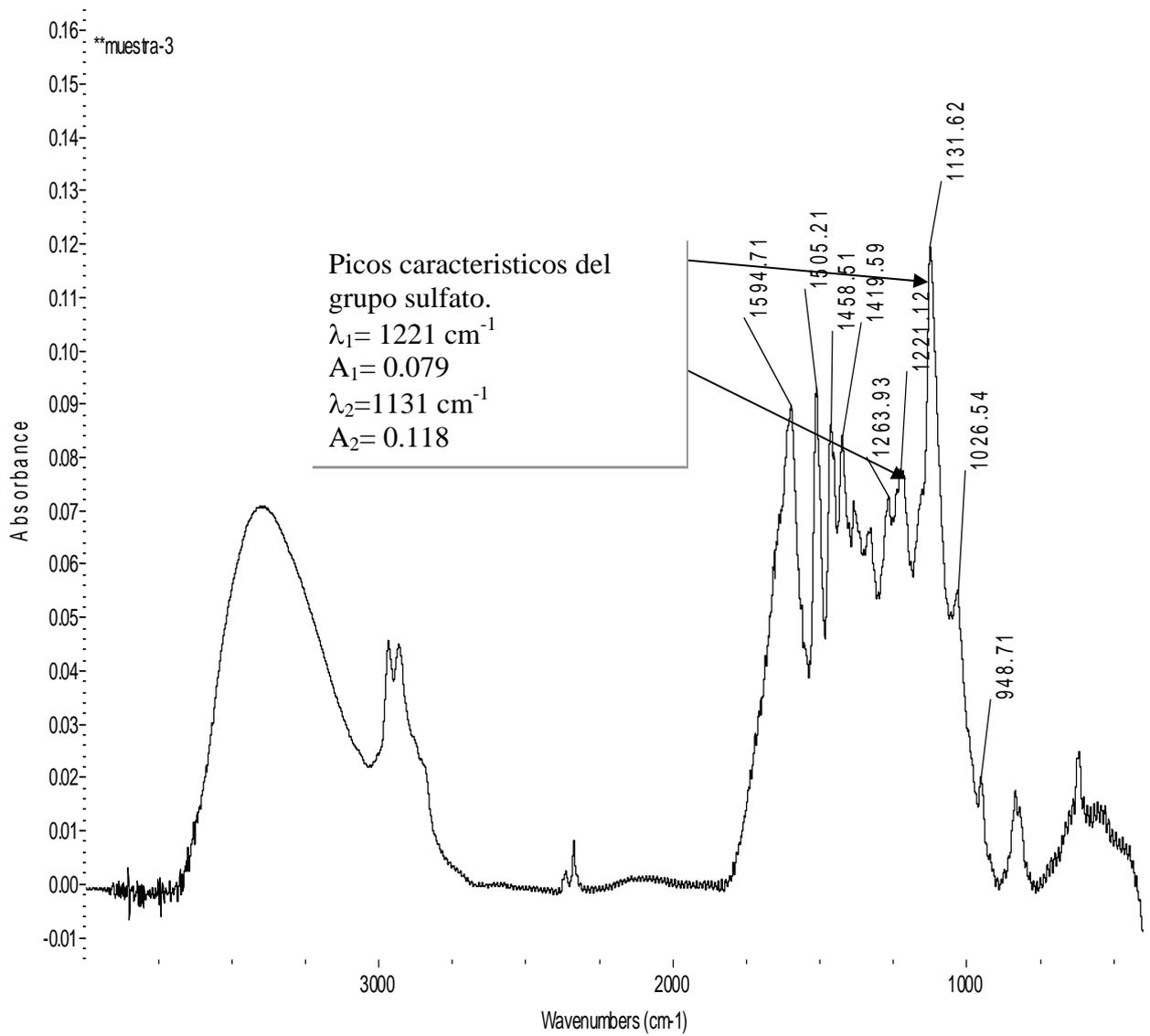


Figura III.5. Espectros IR de los lodos iniciales del agua residual de la industria papelera.

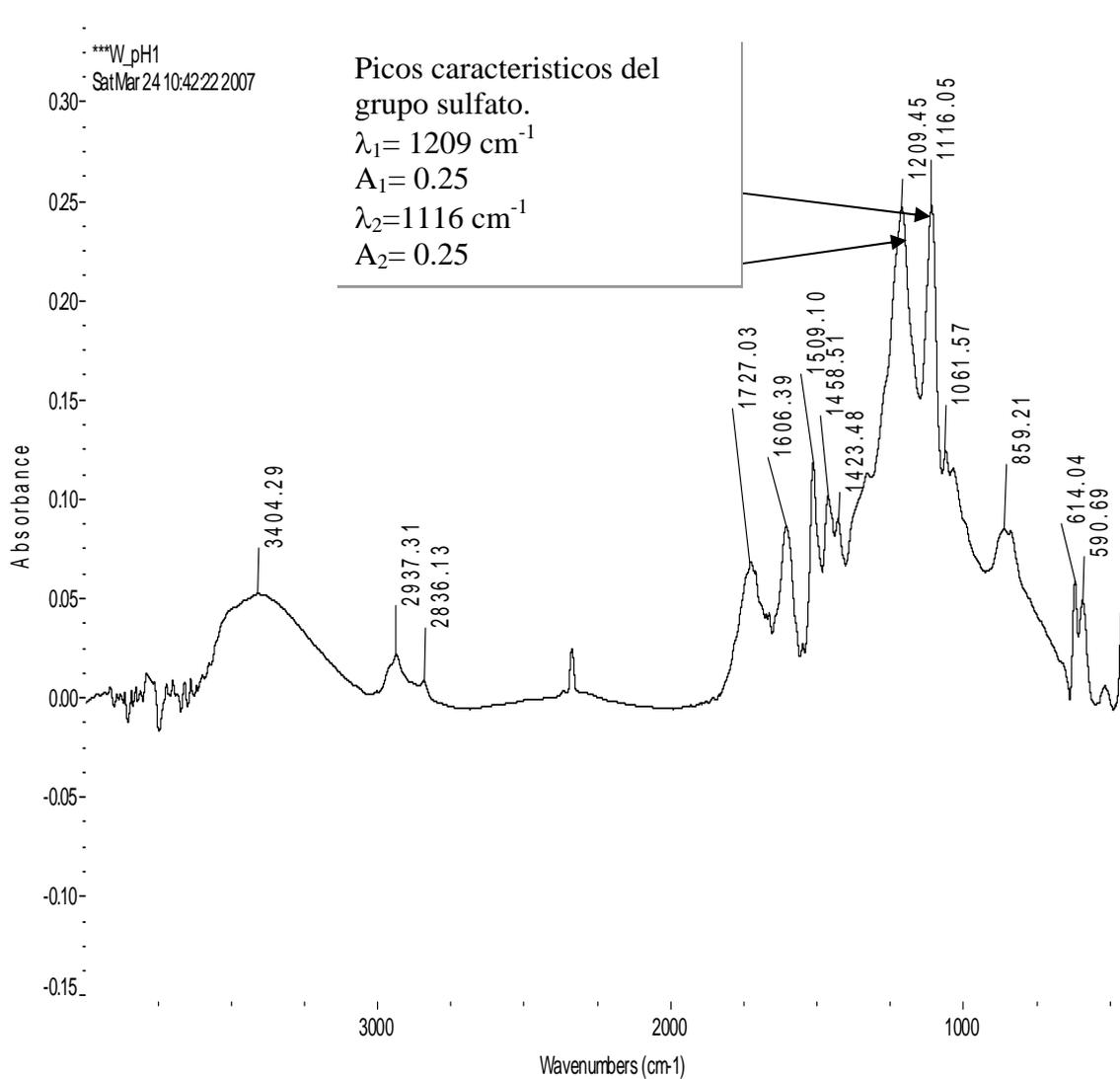


Figura III.6. Espectros IR de los lodos coagulados con 2.25 % vol de H_2SO_4 (pH= 1) del agua residual de la industria papelera.

III.3. Proceso de ozonación

III.3.1. Descomposición de ozono en solución acuosa

Como se menciona en el capítulo I, el ozono es utilizado en la desinfección y degradación de contaminantes en aguas residuales industriales. El ozono es inestable en agua, y puede descomponerse en radicales, uno de los más comunes es el radical $\text{OH}\cdot$. Dentro de las cosas que provocan su descomposición en el agua están la temperatura, el pH y la presencia de especies orgánicas. Siendo el aumento del pH (>7) la mayor influencia para lograr una mayor descomposición de ozono en agua. Para poder cuantificar dicha descomposición, se realizó la medición de ozono en fase gas a la salida del reactor, de soluciones ozonadas de agua destilada a diferentes pHs de solución. La figura III.7 representa la variación de la concentración de ozono (ozonogramas) a distintos pH.

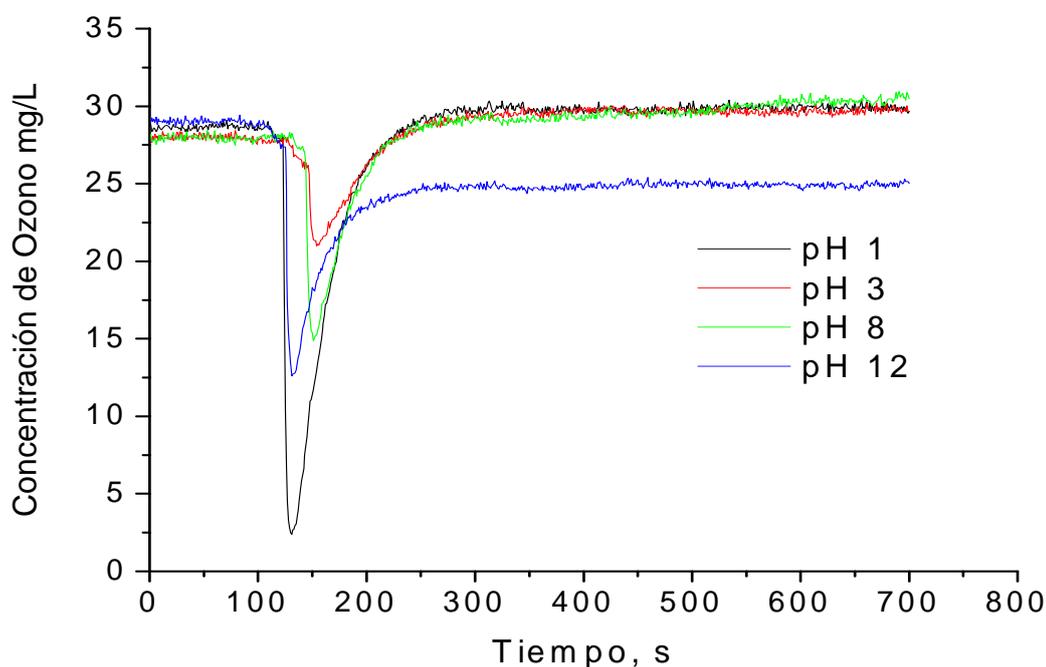


Figura III.7. Saturación de agua con ozono a distintos pHs.

Como podemos observar en la figura III.7, el ozono en medio acuoso no sufre descomposición en el rango de pH 1 hasta pH 8, ya que la concentración inicial

y final permanece constante. Sin embargo, conforme aumenta el pH (> 8.5), la concentración de ozono en salida de reactor disminuye comparando con la concentración inicial. Esto se debe a que los iones hidroxilo son iniciadores de la reacción en cadena en la descomposición de ozono.

III.3.2. Efecto de la concentración inicial de ozono sobre el grado de la descomposición de ozono.

En la figura III.8 se observa el efecto que tiene la concentración inicial de ozono en la descomposición del agua a un pH de 11.15. Como se puede apreciar, conforme aumenta la concentración inicial de ozono, la descomposición que se obtiene, también, aumenta. Esto se debe a que existe un incremento en la concentración de ozono disuelto en agua y por lo tanto, hay más cantidad de ozono reaccionando con los radicales hidroxilos, lo cual trae como consecuencia una mayor descomposición de ozono. A una concentración de ozono de 37.91 mg/L se tiene el mayor grado de descomposición (20 %).

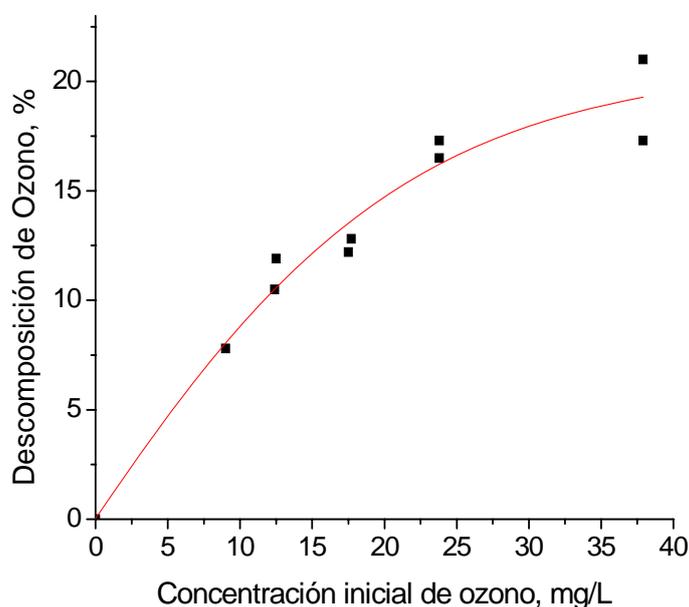


Figura III.8. Efecto de la concentración inicial de ozono sobre la descomposición de ozono.

III.3.3. Ozonación de la muestra de agua residual de la cartonera

Se realizó la ozonación de la muestra inicial, la muestra inicial precipitada y la muestra inicial coagulada, para comparar el consumo de ozono y la descomposición de lignina. La figura III.9 muestra el consumo de ozono (ozonogramas) en ozonación de las muestras estudiadas.

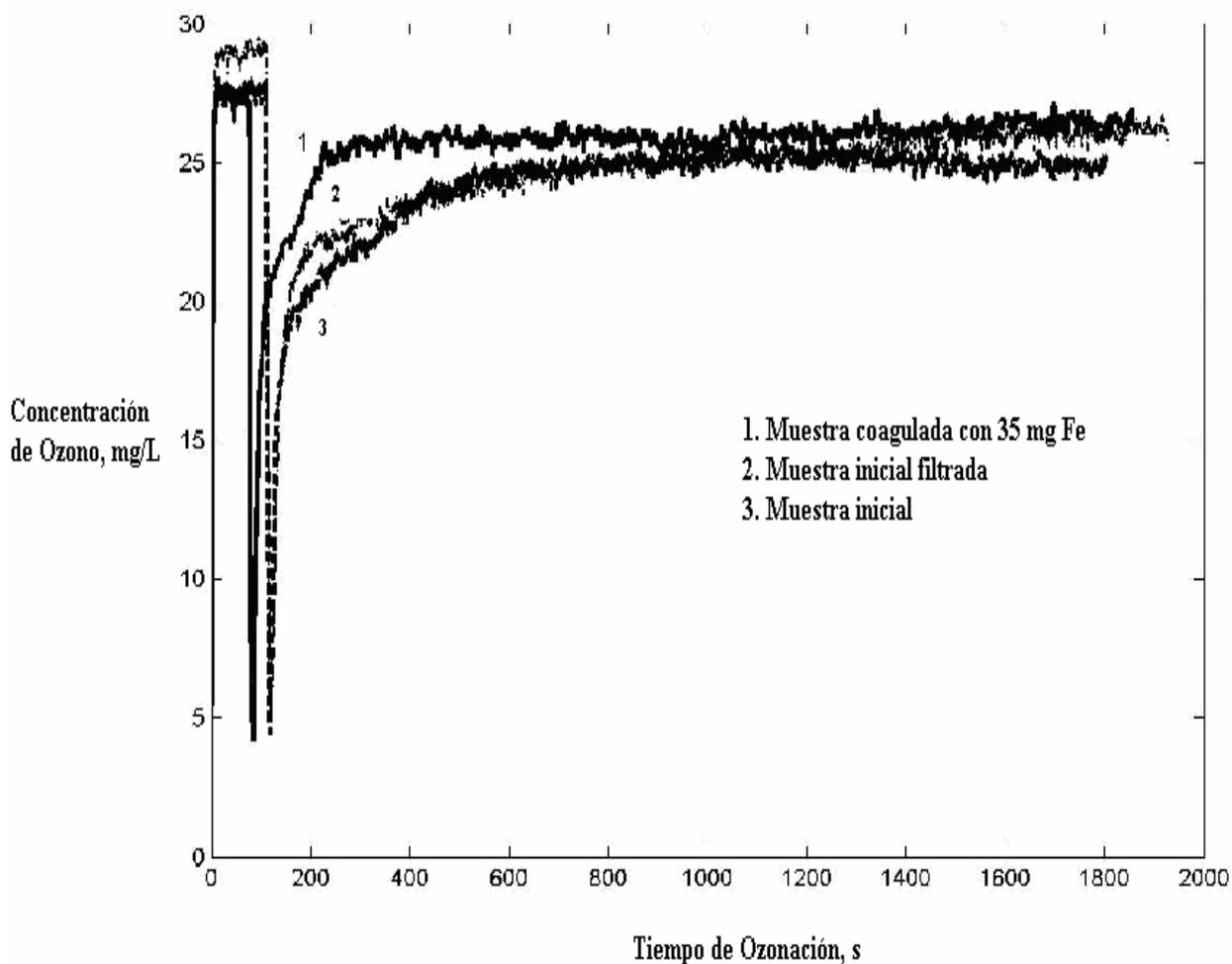


Figura III.9. Ozonogramas de las muestras del agua residual de la cartonera.

Como podemos ver, la coagulación previa a la ozonación tiene un efecto significativo en el consumo de ozono y en el tiempo de ozonación, ya que el tiempo se reduce de 820 segundos a 250 segundos en la coagulación lo que representa un 75 % menos de tiempo.

Para observar la disminución de lignina en el agua residual, hicimos un análisis en el UV-VIS de 190 a 690 nm (ver figura III.10).

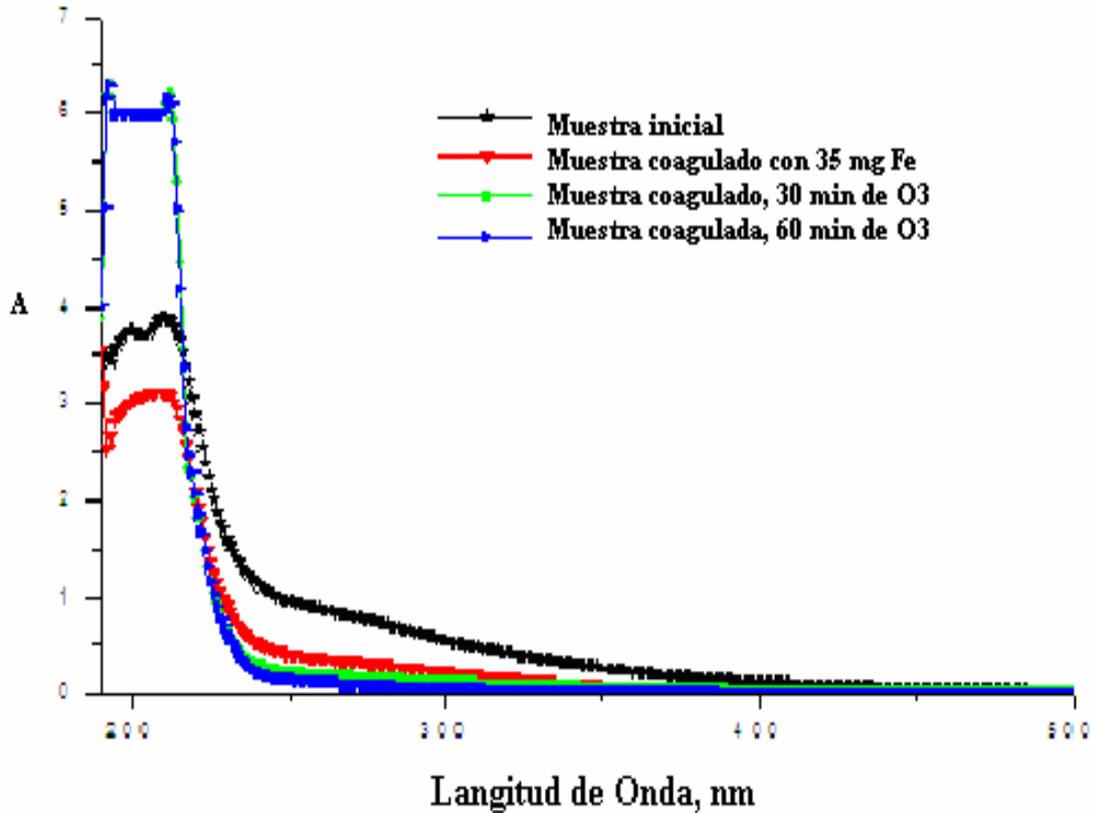


Figura III.10. Efecto de coagulación previa sobre la descomposición de residuos en ozonación.

Se puede observar que con la coagulación logramos disminuir la concentración de lignina y además contaminantes por el efecto del lodo formado, y con el proceso de ozonación se logra degradar una parte de los residuos, generando ácidos orgánicos, esto lo podemos comprobar por el aumento en la absorbancia a una longitud de onda de 210 nm. Además, se logra una total remoción del color durante 25 minutos de ozonación.

III.3.4. Ozonación de la muestra de agua residual de la papelera

Después de la precipitación con ácido sulfúrico del agua residual de la papelera, se realizó la ozonación de las muestras al pH de precipitación y a pHs ajustados para investigar el efecto del pH sobre la ozonación. La tabla III.4 muestra los ajustes de pH realizada a las muestras precipitadas para el proceso de ozonación; cabe mencionar que el pH ajustado es el pH inicial de ozonación y durante este proceso el pH no se mantuvo constante.

Tabla III.4. Ajuste del pH inicial de ozonación.

pH de precipitación	pH de ozonación
1.00	1.00
	8.00
	12.00
3.00	3.00
	8.00
	12.00

III.3.4.1. Ozonación de la muestra precipitada a pH de 1 bajo diferentes pHs

La figura III.11 muestra el ozonograma de la muestra precipitada a pH 1, con y sin ajuste de pH. En la cual podemos observar, según el ozonograma, que la mejor condición se da sin ajuste de pH (pH =1), ya que la concentración de ozono se hace constante a los 600 segundos de ozonación, mientras que a pH ajustado de 8, la concentración se hace constante a los 2000 segundos y para un pH ajustado de 12 es a un tiempo de 2650 segundos. Una posible causa de la tardanza a pH de 12 es que el ozono se esta consumiendo o descomponiéndose en la generación de radicales $\text{OH}\bullet$ y esto hace que se lleve mas tiempo en hacerse constante la concentración de ozono.

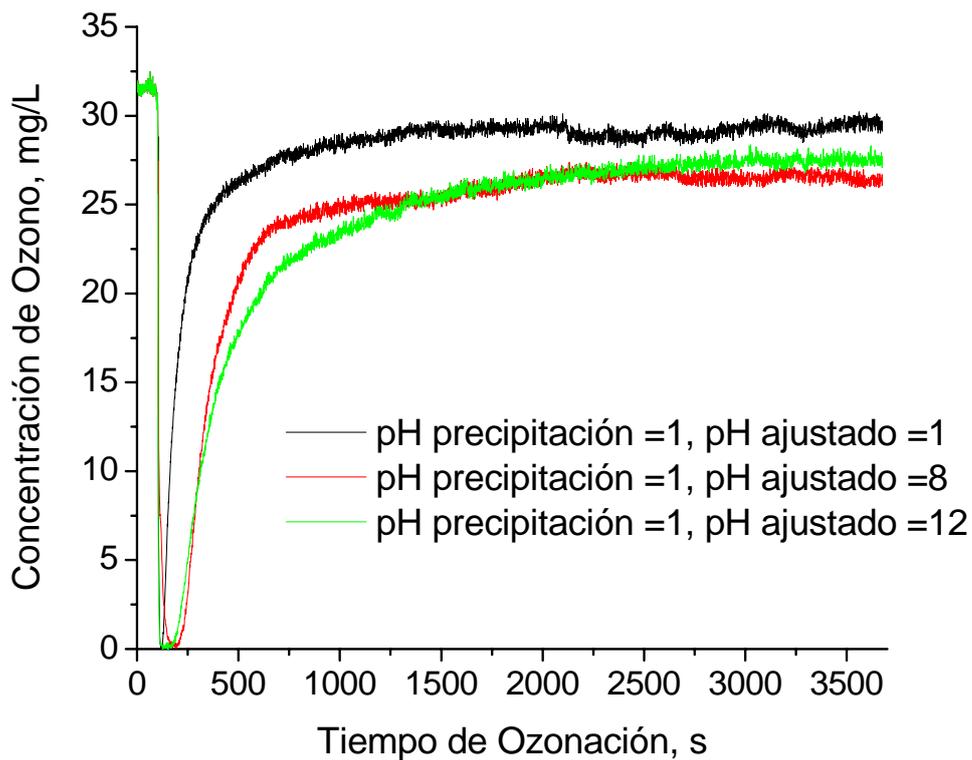


Figura III.11. Ozonogramas de la muestra de la papelera con el pH de precipitación 1 bajo diferentes pHs de ozonación.

Para observar el comportamiento en cuanto a disminución de unidades de color y concentración de lignina se realizó un análisis en el UV-VIS de las muestras ozonadas a pH de precipitación de 1 y pH ajustado. La figura III.12 muestra la variación de los espectros UV-VIS en ozonación, por medio del cual podemos observar la decoloración y la degradación de la lignina (465 nm y 254 nm) y la generación de ácidos orgánicos (210 nm). La concentración de lignina a pH =1 disminuye considerablemente ya que tiene una absorbancia inicial de 4.2545 y durante los 60 minutos de ozonación queda en 1.4847, esto representa un 65 % de disminución en la concentración inicial.

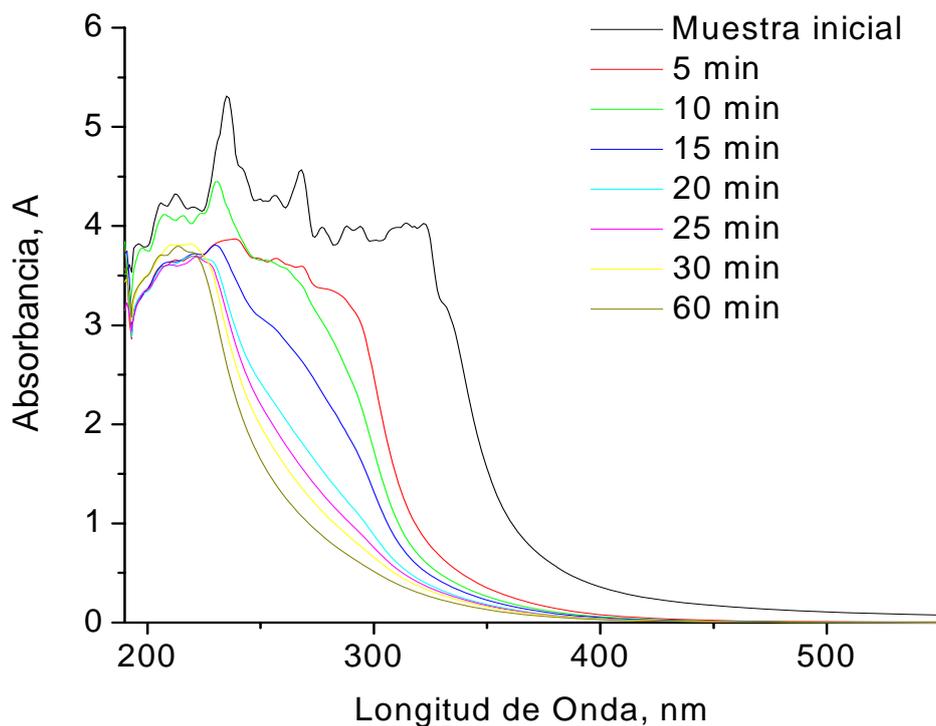


Figura III.12. Variación de los espectros UV-VIS de la muestra a pH de precipitación de 1 en ozonación.

La figura III.13 muestra la degradación y decoloración de la lignina (254 nm y 465 nm) y la generación de ácidos orgánicos (210 nm) en ozonación bajo el pH ajustado de 8. La concentración de lignina también disminuye ya que tiene una absorbancia inicial de 3.7611 y a los 60 minutos de ozonación queda en 1.4393, esto representa un 62 % de disminución en la concentración inicial.

La figura III.14 muestra la degradación de la lignina (254 nm) y la generación de ácidos orgánicos (210 nm). La concentración de lignina en agua después de la precipitación a pH 1 con un pH de ozonación de 12, también, disminuye ya que tiene una absorbancia inicial de 3.2211 y a los 60 minutos de ozonación queda en 1.4043, esto representa un 56 % de disminución en la concentración inicial.

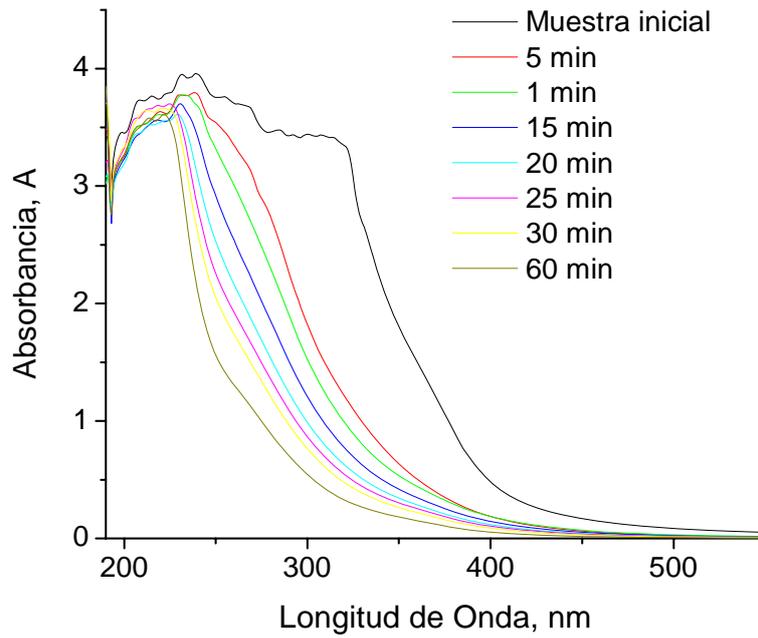


Figura III.13. Variación de los espectros UV-VIS de la muestra a pH de precipitación de 1 en la ozonación bajo pH de 8.

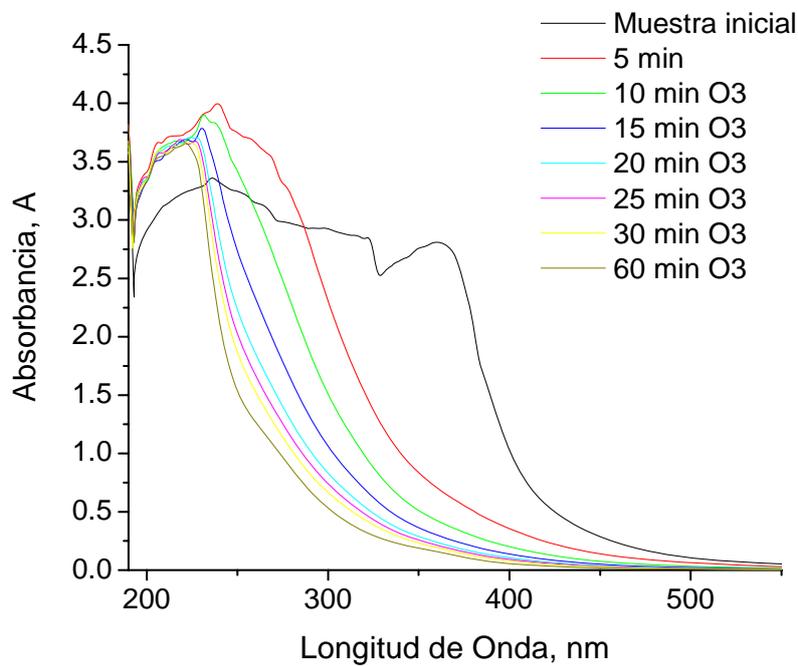


Figura III.14. Variación de los espectros UV-VIS de la muestra a pH de precipitación de 1 en la ozonación bajo pH de 12.

La figura III.15 muestra la degradación de lignina (variación de la absorbancia de $\lambda = 254 \text{ nm}$) durante la ozonación bajo diferentes pHs de la muestra precipitada a pH de 1. El comportamiento de la concentración de lignina es casi similar en los tres diferentes pHs, pero podemos observar que la descomposición del contaminante a pH de 12 es más rápida.

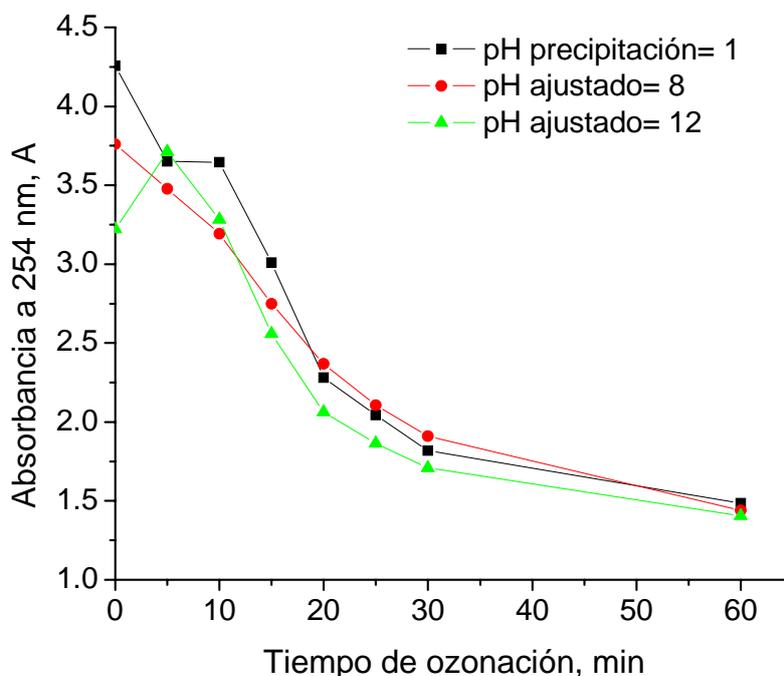


Figura III.15. Variación de la concentración de la lignina (254 nm) durante la ozonación a diferentes pHs.

La tabla III.4 presenta la disminución de las unidades de color (UC) durante la ozonación de la muestra precipitada a pH de 1 bajo diferentes pHs.

Con los datos de la tabla III.4, obtenemos el porcentaje de eliminación de color, observando una mayor reducción en las unidades de color a pH de 12 (ver figura III.16). El comportamiento de la decoloración de lignina en los tres pHs es diferente, como podemos ver, la decoloración del contaminante a pHs de 1 y 12 es más rápida.

Tabla III.5. Decoloración de la muestra precipitada a pH 1 en la ozonación a pHs 1, 8 y 12.

Tiempo de ozonación, min.	Unidades de color			Decoloración, %		
	pH 1	pH 8	pH 12	pH 1	pH 8	pH 12
0	427	427	427	0	0	0
5	226	318	272	47	25	36
10	156	240	153	63	44	64
15	149	187	120	65	56	72
20	105	148	85	75	65	80
25	96	122	71	77	71	83
30	89	107	66	79	75	85
60	80	60	49	81	86	89

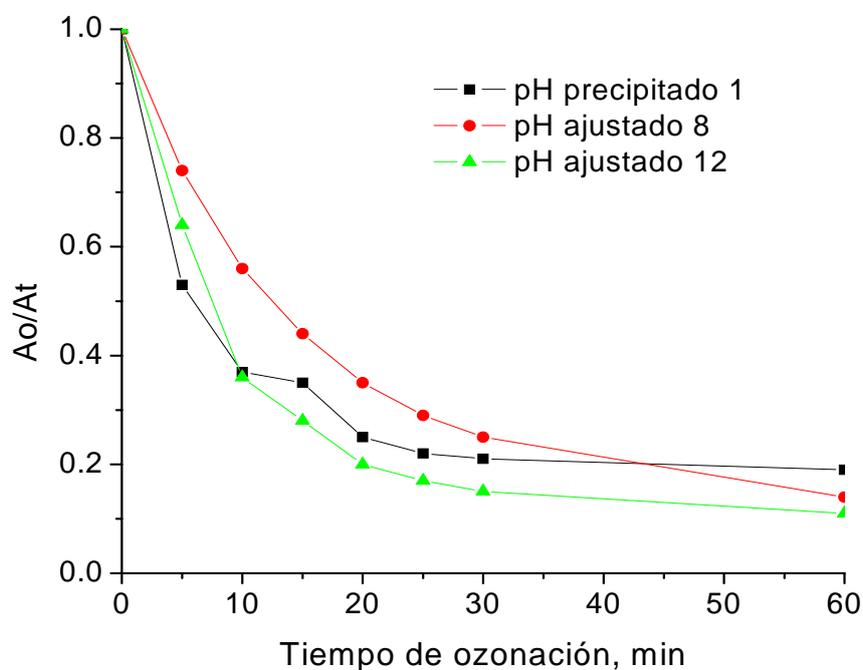


Figura III.16. Decoloración de la muestra precipitada a pH de 1 en la ozonación a pHs 1, 8 y 12.

En la comparación de la descomposición y la decoloración de la lignina durante la ozonación podemos observar que la decoloración es un proceso más rápido que la descomposición de la lignina (15 min. contra 60 min.), pero el que se presente una completa decoloración, no significa que el contaminante inicial esté degradado en su totalidad, solo nos indica que las sustancias que provocan el color (grupos cromóforos) son degradados.

El comportamiento del pH en la ozonación del agua residual a pHs de 1, 8 y 12 se muestra en la figura III.17, en donde podemos observar que en la ozonación a pH 1 no hay una reducción del pH, mientras que a pH de 8 y de 12 si se observa una reducción, eso es lógico por que en la reacción con ozono se formaron ácidos.

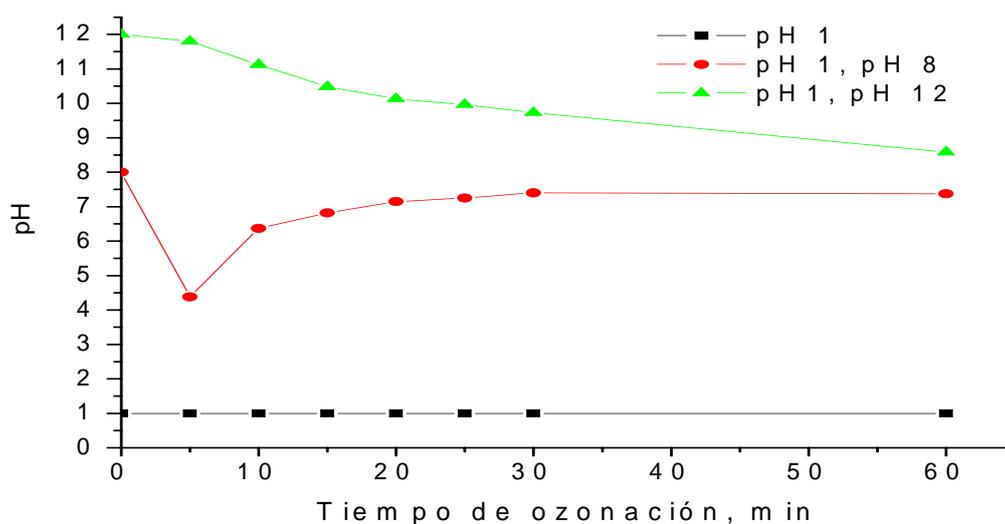


Figura III.17. Variación del pH durante la ozonación.

Medición de DQO y DBO₅

En toda degradación de materia orgánica con un ozono es posible alcanzar la mineralización total hasta la formación de CO₂ y agua, pero esto implicaría tiempos de reacción muy largo, dependiendo de que tan tóxico o recalcitrante sea el contaminante, lo que conllevaría a ser un proceso muy costoso y poco viable. Una forma de medir la mineralización es determinando la demanda química de oxígeno (DQO) y de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅). En

la ozonación de la lignina no esperamos una disminución significativa de estos parámetros, ya que no tenemos el objetivo de mineralizar la lignina. Pero dichos parámetros pueden ayudar determinar la biodegradabilidad de los productos de ozonación para seleccionar tiempo óptimo del tratamiento con ozono. La tabla III.5, muestra la variación de DQO y DBO₅ en la ozonación, en la cual podemos observar que la DQO tiene un comportamiento similar bajo todos los pHs, es decir, disminuye conforme aumenta el tiempo de ozonación, presentándose la mayor disminución a los 60 minutos de ozonación a pH de 8 con una disminución del 49.34 % comparando con su valor inicial después de la precipitación. Además, en la misma tabla representa el comportamiento de la biodegradabilidad en la ozonación.

Tabla III.6. Variación de la DQO y DBO₅ y la biodegradabilidad de agua tratada durante la ozonación.

pH de ozonación	DQO_i mg/L	DBO_{5i} mg/L	$\left(\frac{DBO_5}{DQO}\right)_i$	DQO_{25} , mg/L	$DBO_{5,25}$ mg/L	$\left(\frac{DBO_5}{DQO}\right)_{25}$	DQO_{60} mg/L	$DBO_{5,60}$ mg/L	$\left(\frac{DBO_5}{DQO}\right)_{60}$
1	1599	175	0.11	1400	336	0.24	1290	298	0.23
8	1599	175	0.11	1240	295	0.24	810	306	0.38
12	1599	175	0.11	1150	358	0.31	1115	343	0.31

Como podemos ver de los datos presentados en la tabla, la biodegradabilidad aumenta en la ozonación a tres diferentes pHs, pero con el incremento del tiempo del proceso de 25 min. a 60 min., prácticamente, no cambia su valor. Con base a estos datos podemos concluir, que es posible reducir el tiempo de tratamiento con ozono hasta 25 min. a tres pHs.

III.3.4.2. Ozonación de la muestra precipitada a pH de 3 bajo diferentes pHs

La figura III.18 muestra los ozonogramas de la muestra precipitada a pH 3, con y sin ajuste de pH de ozonación, en la cual podemos observar que la mejor condición de la reacción con ozono se da a pH de 3, ya que, en este caso, el

consumo de ozono es menor comparando con la ozonación a pHs de 8 y 12. Por otra parte, el ajuste de pH 8 y 12, en este caso particular, no tiene un efecto significativo en la generación de radicales OH ya que la concentración final de ozono bajo los tres pHs es muy parecida.

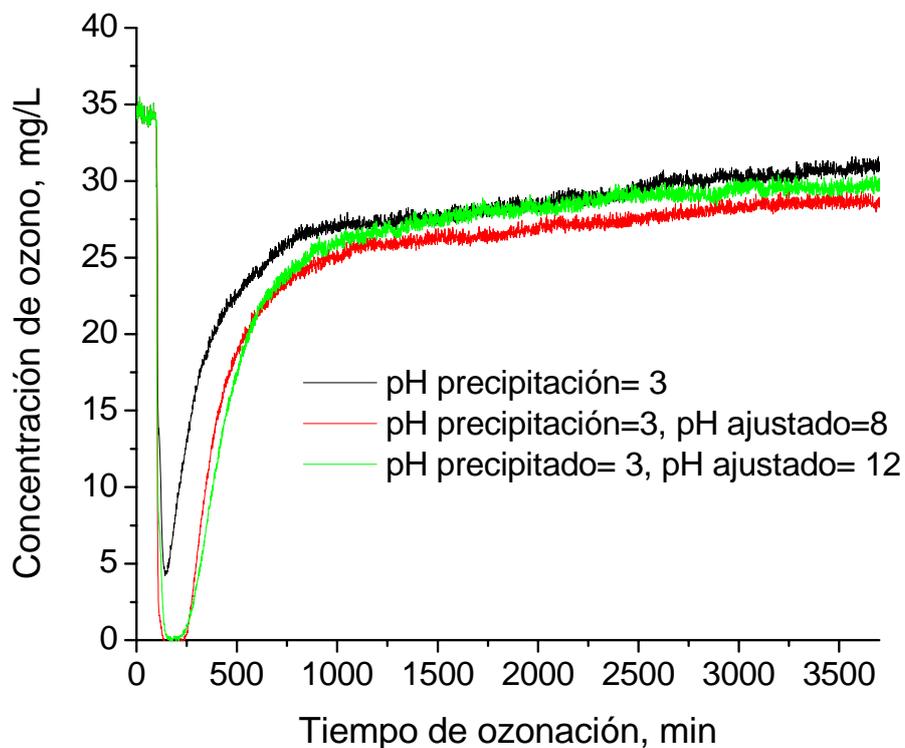


Figura III.18. Ozonogramas de la muestra de la papelera con el pH de precipitación de 3 a diferentes pHs de ozonación.

Para observar el comportamiento en cuanto la disminución de unidades de color, la concentración de lignina y formación de ácidos orgánicos se realizó un análisis en el UV-VIS de las muestras ozonadas a pH de precipitación de 3 y pH ajustado. Las figuras III.19 – III.21 muestran la variación de los espectros UV-VIS en la ozonación, por medio del cual podemos observar la decoloración y la degradación de la lignina (465 nm y 254 nm) y la generación de ácidos orgánicos (210 nm). La figura III.22 muestra la degradación de la lignina (254 nm), cuya concentración a pH =8 y 12 tiene un comportamiento muy parecido, la cual tiene una absorbancia inicial de 3.7479 y a los 60 minutos de ozonación queda en 1.8388, esto representa un 51 % de disminución en la concentración inicial.

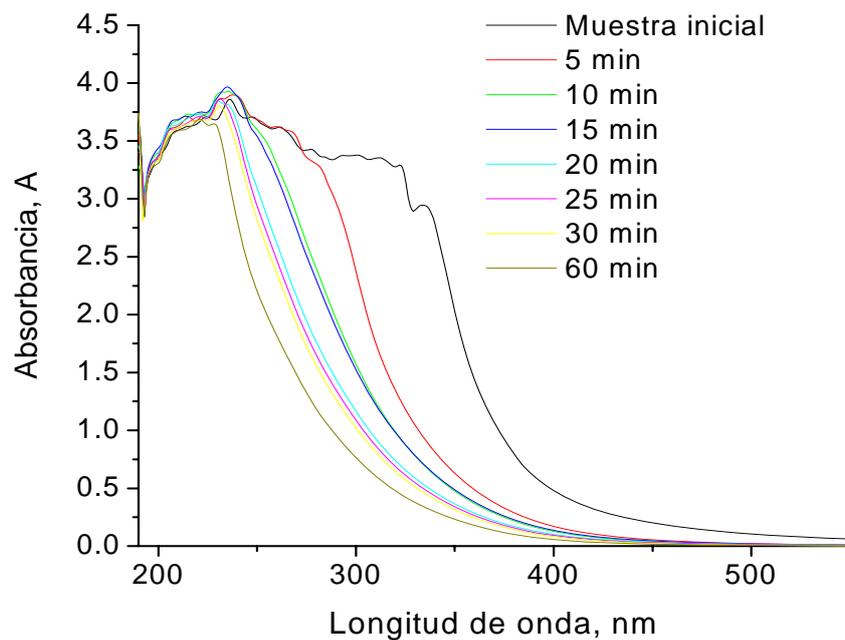


Figura III.19. Variación de los espectros UV-VIS de la muestra a pH de precipitación de 3 en ozonación.

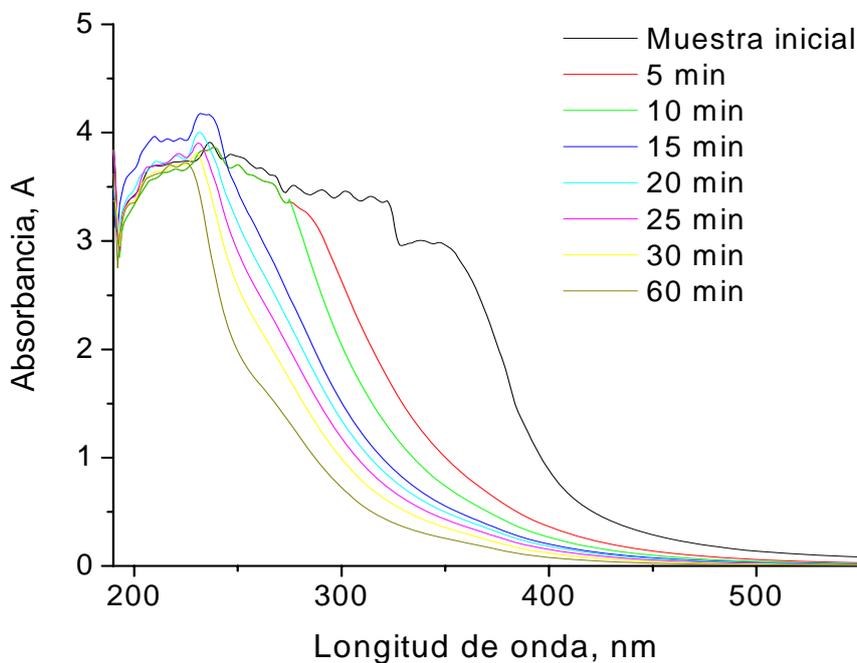


Figura III.20. Variación de los espectros UV-VIS de la muestra a pH de precipitación de 3 en la ozonación a pH de 8.

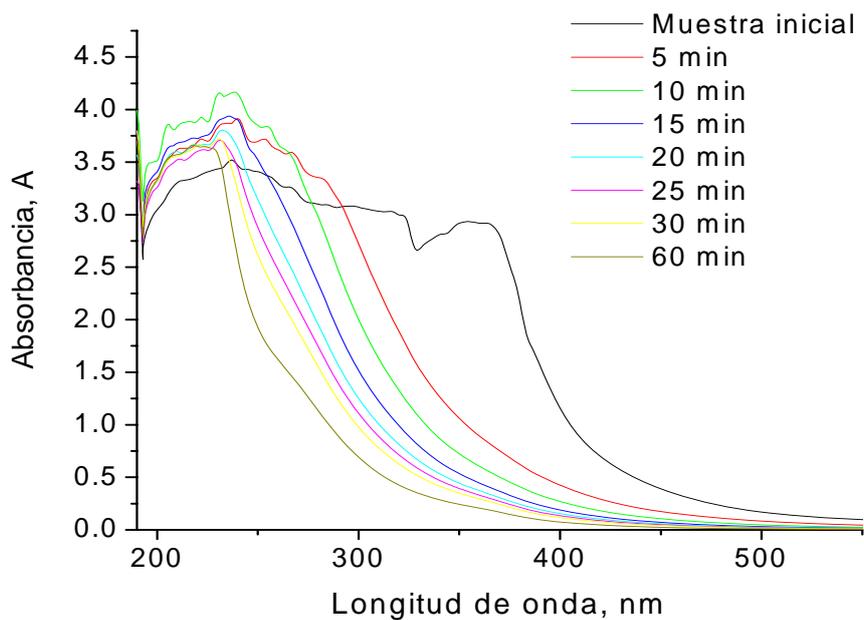


Figura III.21. Variación de los espectros UV-VIS de la muestra a pH de precipitación de 3 en la ozonación a pH de 12.

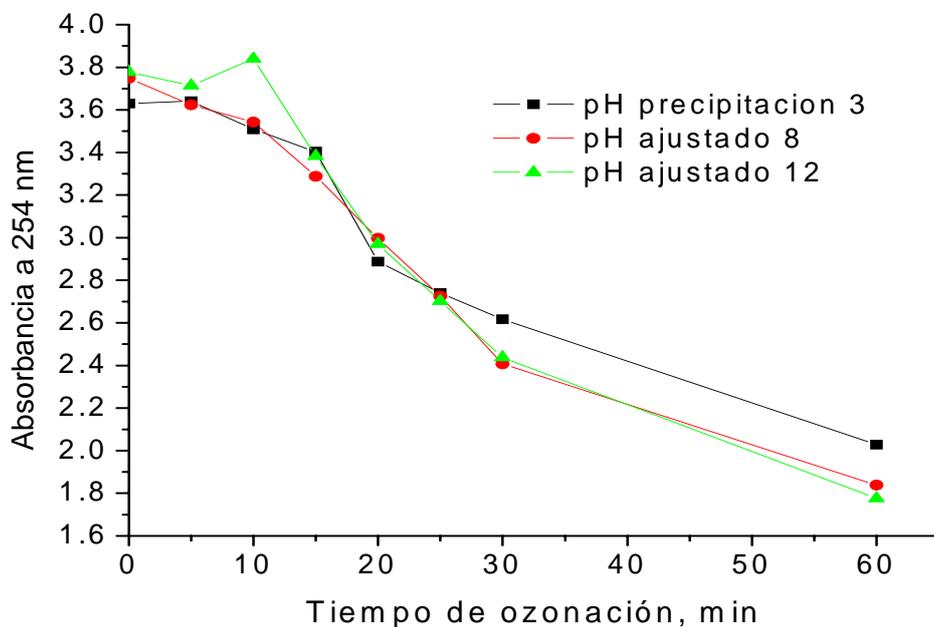


Figura III.22. Descomposición de la lignina durante la ozonación a diferentes pHs.

Si comparamos la cinética de descomposición de lignina bajo los dos pHs de precipitación (1 y 3), podemos observar que la degradación de lignina es más rápida a pH de precipitación de 1 (ver figura III.15). Con base en estas observaciones, podemos concluir que existe un efecto en las condiciones de precipitación sobre la cinética de descomposición de lignina.

La tabla III.6 muestra la disminución de las unidades de color durante el proceso de ozonación a un pH de precipitación de 3 y a pH de ozonación de 3, 8 y 12.

Tabla III.7. Decoloración de la muestra precipitada a pH 3 en la ozonación a pHs 3, 8 y 12.

Tiempo de ozonación, min.	Unidades de color			Decoloración, %		
	pH 3	pH 8	Ph 12	pH 3	pH 8	pH 12
0	800	800	800	0	0	0
5	363	517	406	54	35	49
10	299	268	266	62	66	67
15	240	250	130	70	69	84
20	219	221	114	73	72	86
25	210	190	109	74	76	86
30	183	147	99	77	82	88
60	130	95	77	84	88	90

Con los datos de la tabla III.6, obtenemos el porcentaje de eliminación de color de la muestra precipitada a pH de 3 en la ozonación a pHs de 3, 8 y 12, observando una mayor reducción en las unidades de color a pH de 12 (ver figura III.23).

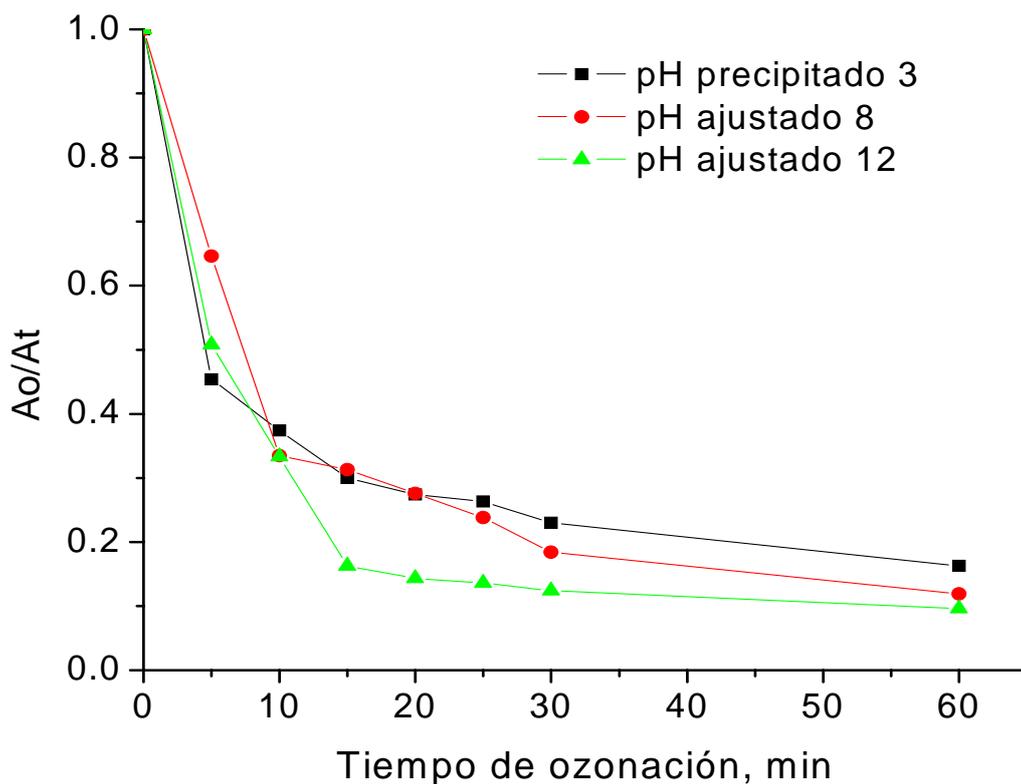


Figura III.23. Decoloración de la muestra precipitada a pH de 3 en la ozonación a pHs 1, 8 y 12.

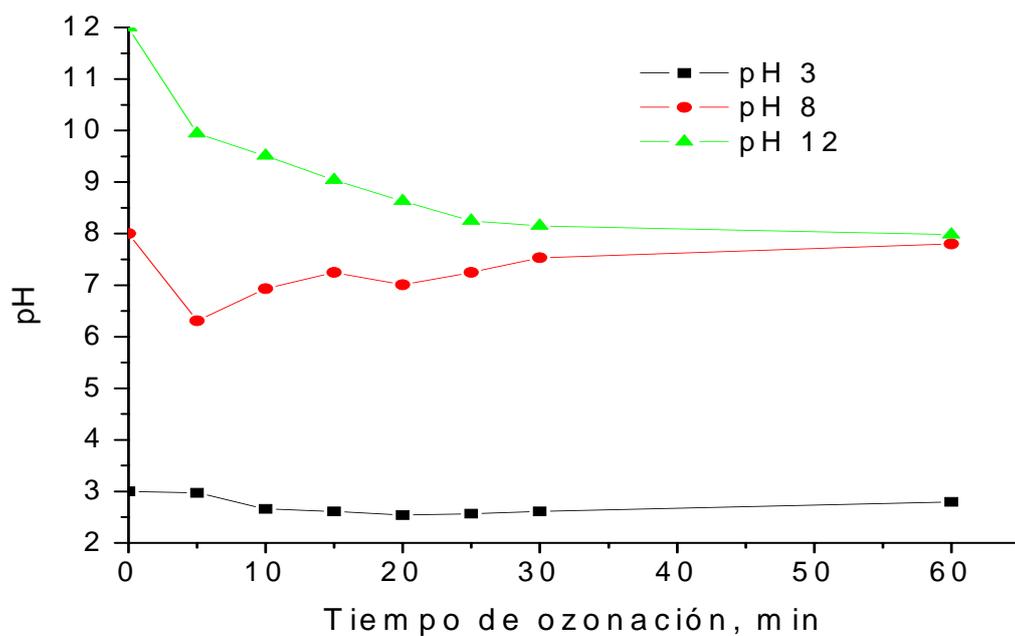


Figura III.24. Comportamiento del pH durante la ozonación.

La figura III.24 muestra el comportamiento del pH del agua residual en la ozonación y a pHs de 3, 8 y de 12, en donde podemos constatar que comparándola con el agua precipitada a pH 1 no observamos una diferencia significativa. Tomando en cuenta que en la ozonación se están formando ácidos orgánicos, esto es posible explicarlo debido a la presencia en altas concentraciones de hidroxilos en el agua.

Medición de DQO y DBO₅

La tabla III.7, muestra el comportamiento de la DQO y de la DBO₅ durante el proceso de ozonación, en el cual podemos observar que la DQO tiene un comportamiento similar bajo todos los pHs, es decir, disminuye conforme aumenta el tiempo de ozonación, presentándose la mayor disminución a los 60 minutos de ozonación a pH de 3 con una disminución del 44 % comparando con su valor inicial después de la precipitación. También, en la misma tabla representa el comportamiento de la biodegradabilidad en la ozonación.

Tabla III.8. Variación de la DQO y DBO₅ y la biodegradabilidad de agua tratada durante la ozonación.

pH de ozonación	DQO_i mg/L	DBO_{5i} mg/L	$\left(\frac{DBO_5}{DQO}\right)_i$	DQO_{25} , mg/L	$DBO_{5,25}$ mg/L	$\left(\frac{DBO_5}{DQO}\right)_{25}$	DQO_{60} mg/L	$DBO_{5,60}$ mg/L	$\left(\frac{DBO_5}{DQO}\right)_{60}$
3	1819	123	0.067	1226	350	0.29	1019	328	0.31
8	1819	123	0.067	1153	293	0.25	1186	306	0.26
12	1819	123	0.067	1139	298	0.26	1066	306	0.29

Como podemos ver de los datos presentados en la tabla, la biodegradabilidad aumenta con la ozonación a tres diferentes pHs de 0.067 a 0.29, pero con el incremento del tiempo del proceso de 25 min. a 60 min., prácticamente, no cambia sus valores. Con base a estos datos podemos concluir, que en el caso de la precipitación de lignina a pH 3, también, es posible reducir el tiempo de tratamiento con ozono hasta 25 min.

III.5. Identificación de los productos de descomposición de lignina en ozonación.

El método que se utilizó para determinar los productos de la reacción de la lignina con ozono fue la técnica HPLC, en el cual se probaron distintas fases móviles con el objeto de encontrar la que proporcionaba la mejor separación de productos obtenidos en la ozonación (ver página 46). Se seleccionó la longitud de onda de 210 nm, ya que a esta longitud se observó la absorbancia característica de los ácidos orgánicos, que son los principales productos de descomposición de la lignina con ozono durante el tiempo del tratamiento > 25 min.

La figura III.25 muestra el cromatograma de los productos de descomposición de lignina a los 25 y 60 minutos de ozonación de la muestra precipitada a pH 1, en el cual podemos observar desde los 25 minutos de reacción la formación de los ácidos siguientes: maléico, malónico, fórmico, fumárico, catecol y dos subproductos no identificados (a tiempos de retención de 6.274 y 10.135 minutos) y desde 60 minutos desaparecen el catecol y un producto no definido con el tiempo de retención de 10.135 min.

En todos los cromatogramas presentados en las figuras III.26 – III.31 podemos observar que el pH de ozonación tiene un efecto significativo en la formación de los productos finales de reacción.

Claramente se puede observar que el ácido fórmico está presente en todas las ozonaciones con una concentración máxima de 407 ppm; por lo que podemos decir que es uno de los productos más comunes generados en la degradación de lignina como el producto final. Otros de los productos que aparecen en casi todas las condiciones de la ozonación son el ácido maléico y el ácido malónico con las máximas concentraciones de 50.44 ppm y 47.8 ppm., respectivamente. Estos tres productos son identificados desde los primeros 25 minutos de ozonación, por lo que podemos decir que a este tiempo de ozonación logramos descomponer totalmente la lignina sin generar algún producto tóxico por lo que podemos cortar el proceso de ozonación en este tiempo para posteriormente

hacer un tratamiento biológico, esto con la finalidad de reducir los costos en el tren de tratamiento con ozono.

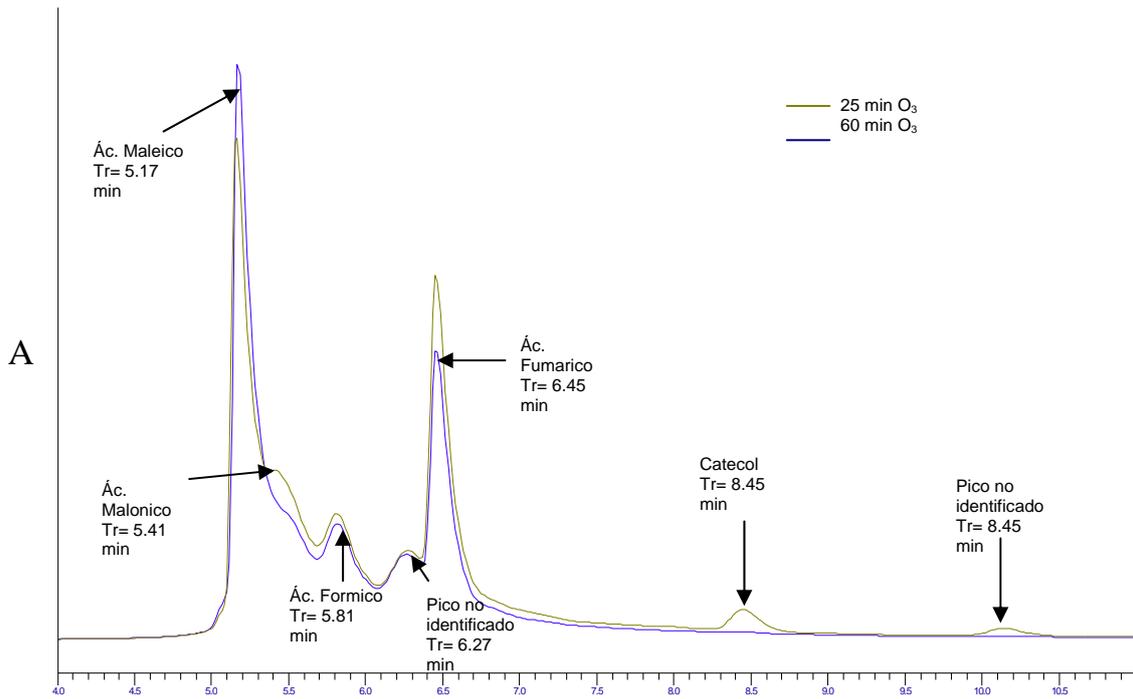


Figura III.25. Identificación de los productos formados en la ozonación a pH de 1 de la muestra precipitada a pH de 1.

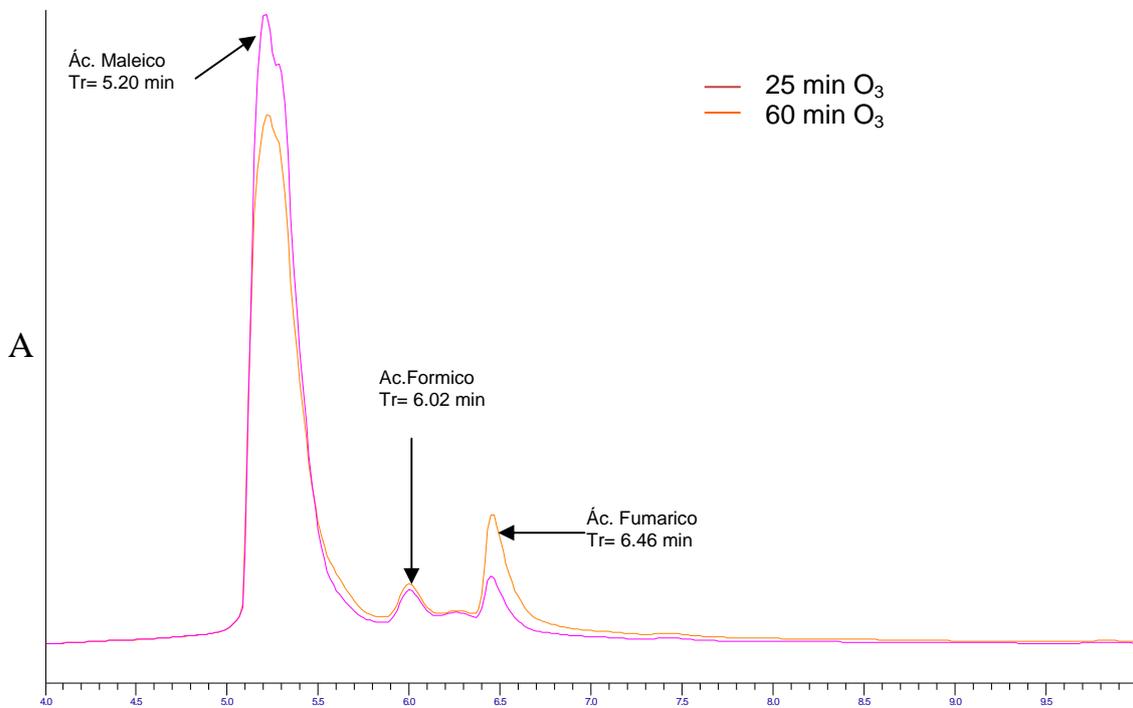


Figura III.26. Identificación de los productos formados en la ozonación a pH de 8 de la muestra precipitada a pH de 1.

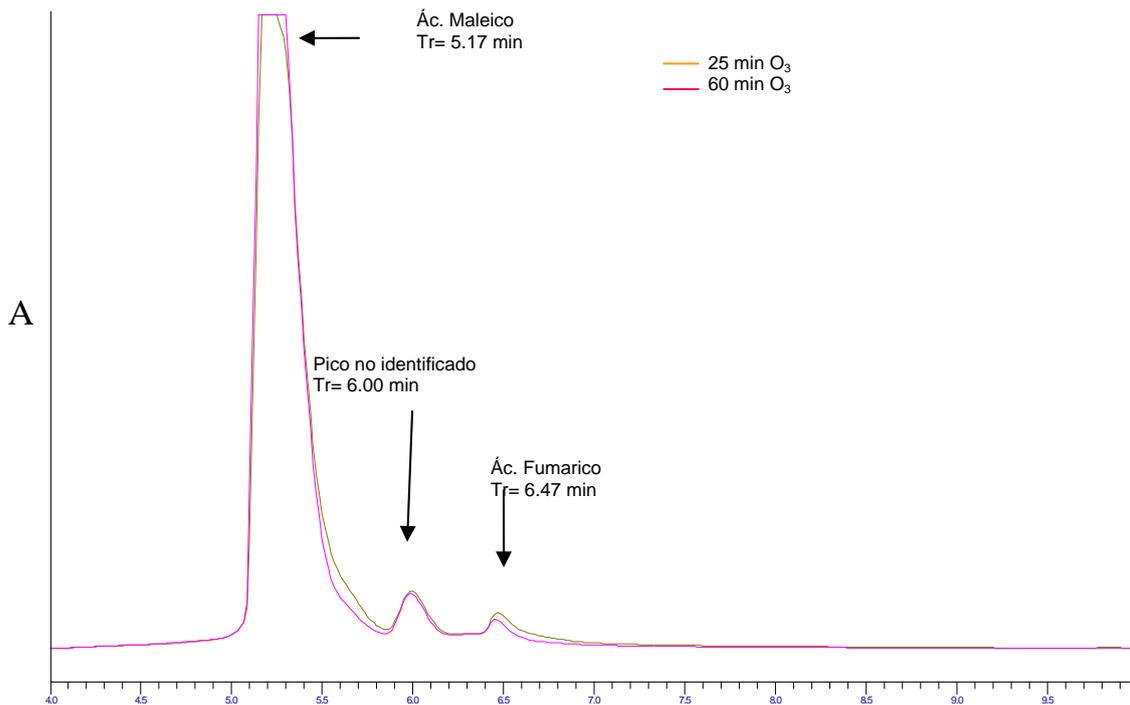


Figura III.27. Identificación de los productos formados en la ozonación a pH de 12 de la muestra precipitada a pH de 1.

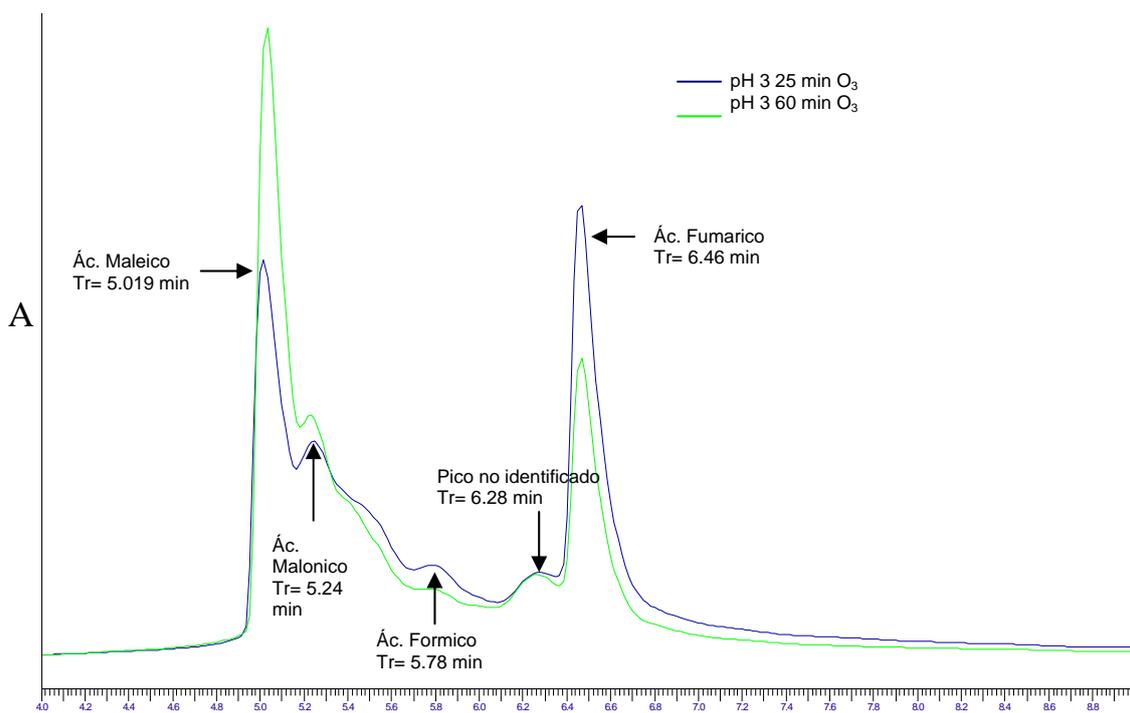


Figura III.28. Identificación de los productos formados en la ozonación a pH de 3 de la muestra precipitada a pH de 3.

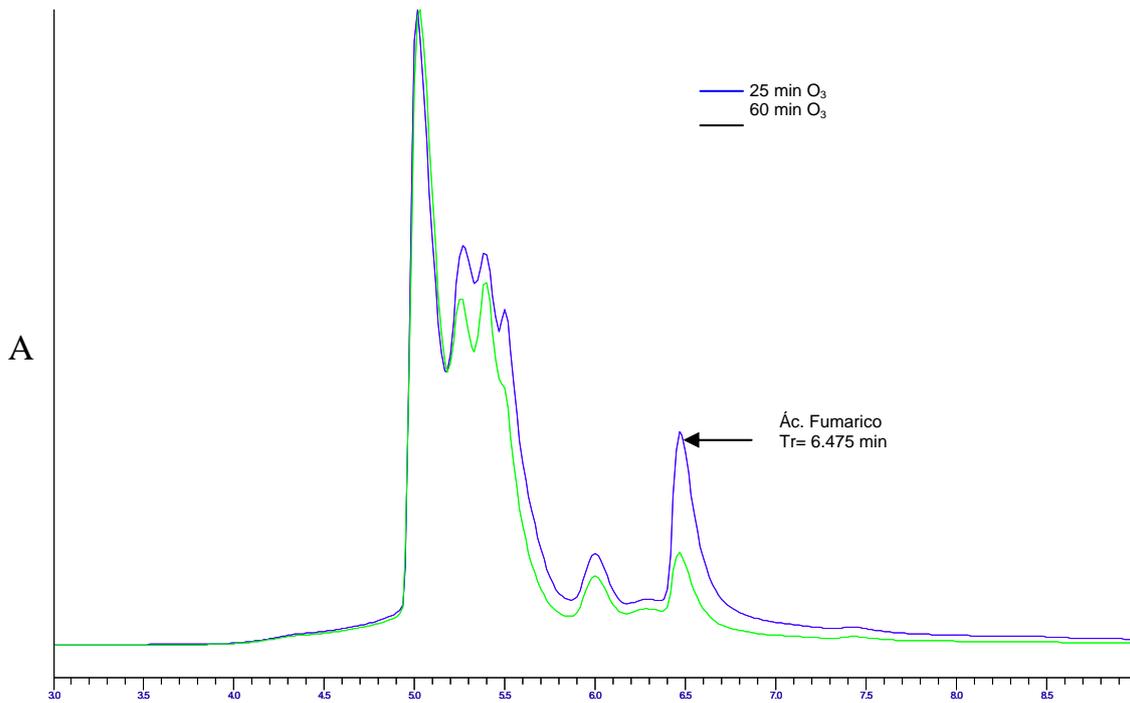


Figura III.29. Identificación de los productos formados en la ozonación a pH de 8 de la muestra precipitada a pH de 3.

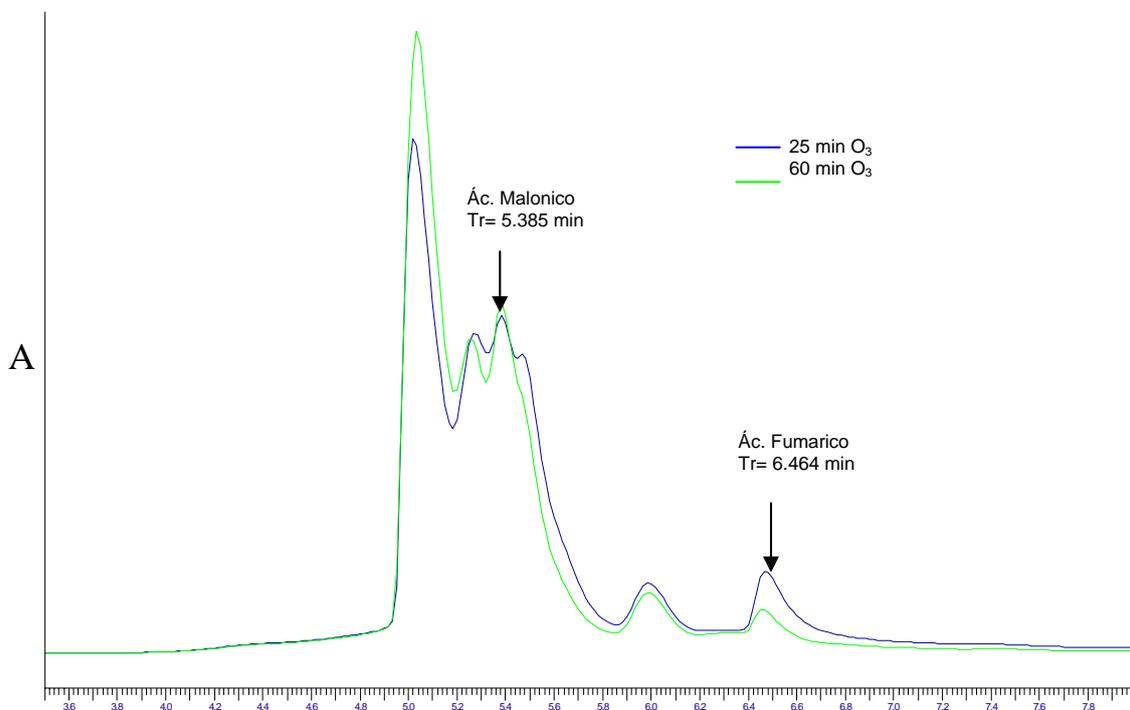


Figura III.30. Identificación de los productos formados en la ozonación a pH de 8 de la muestra precipitada a pH de 3.

Por otro lado, el ajuste del pH de la ozonación de lignina no cambia la cantidad de productos formados en la ozonación, pero si cambia la concentración de ácidos. En la tabla III.8 se presentan las concentraciones de los productos finales de la descomposición de lignina con ozono.

Tabla III.9. Variación de los productos formados en la ozonación de lignina a diferentes pHs.

pH de ozonación	Tiempo de ozonación (min.)	Concentración (ppm)				
		Ácido Maléico	Ácido Malónico	Ácido Fórmico	Ácido Fumárico	Catecol
1	25	29.42	17.80	407.0	26.3	5.9
	60	32.17	ND	375.7	21.0	1.8
8	25	39.02	ND	ND	12.5	0.61
	60	46.42	ND	ND	6.1	ND
12	25	50.41	ND	ND	5.4	ND
	60	50.44	ND	ND	4.0	ND
3	25	13.20	ND	326.6	38.8	ND
	60	14.89	ND	239.4	23.8	ND
8	25	20.67	37.2	ND	12.0	ND
	60	19.80	41.2	ND	6.4	ND
12	25	4.44	8.8	ND	4.1	ND
	60	20.91	47.8	ND	3.9	ND

*/ ND-no detectados

Como podemos ver de los datos presentados a la tabla III.8, la máxima concentración de ácido fórmico se presenta en la ozonación a pH 1 durante 25 min. A ese mismo tiempo de reacción tenemos baja concentración de ácido maléico (29.42 ppm), por esta razón podemos comprobar que el ácido fórmico es el producto de la descomposición del ácido maléico. Por otro lado, estos ácidos generados no son tóxicos para ciertos microorganismos por lo cual son biodegradables. Por tal motivo no es necesario el ajuste de pH para ozonar; por eso se propone realizar coagulación bajo pH 1 y ozonar la muestra bajo la misma condición.

III.6. Estimación de las constantes de decoloración de lignina

La cinética de la descomposición de la lignina por ozonación ha sido estudiada por diversos autores ^(31, 32), pero se estudiaron en muestras modelo como son

el guayacol, ácido maléico o diversos derivados de fenol (ver figura 1.2). Hasta este momento no hemos podido encontrar bibliografía en donde se estudie la cinética de ozonación de lignina en agua real. En este estudio se estimó las constantes de la decoloración de lignina en la ozonación usando la variación de la concentración del ozono en fase gas y la decoloración de lignina obtenida mediante la técnica UV-VIS. Se realizó un cálculo de las constantes usando una nueva técnica de Red Neuronal Diferencial (DNN por sus siglas en ingles), desarrollado en estudios previos ⁽⁵³⁻⁵⁷⁾, con la ayuda del modelo que utiliza el cálculo de constantes bimoleculares ⁽⁵⁸⁾:

$$\frac{d}{dt} \hat{c}_t^i = - \frac{k_i \hat{c}_t^i \hat{Q}_t}{v^{liq}} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad [1]$$

Donde, (\hat{c}_t^i) es un estimado numérico (como resultado de la aplicación de la DNN) de la concentración del contaminante en toda la reacción $(M L^{-1})$, mientras que $\left(\frac{\hat{Q}_t}{v^{liq}}\right)$ es un estimado de la “DNN de la concentración en fase gas” $(M L^{-1})$, \hat{Q} es la estimación de la cantidad de ozono total en la fase líquida y (v^{liq}) es el volumen de la fase líquida total (L) .

La técnica, basada en DNN, normalmente usa para obtener la representación física modelo-libre de alguna dinámica como se mencionó antes. Observe que \hat{c}_t , \hat{Q}_t y $\frac{d}{dt} \hat{c}_t$ pueden estar disponibles. De esta manera es posible definir LS, como un estimado de $k_i(t)$ como una solución con la siguiente ecuación:

$$k_{i,t}^* = \arg \min_{k_i} \int_0^t \left(\frac{d}{d\tau} \hat{c}_\tau^i + k_i \frac{\hat{c}_\tau^i \hat{Q}_\tau}{v^{liq}} \right)^2 d\tau \quad [2]$$

La solución a esta última ecuación es la siguiente:

$$k_{i,t}^* = - \frac{v^{liq} \int_0^t \hat{c}_\tau^i \hat{Q}_\tau \frac{d}{d\tau} \hat{c}_\tau^i d\tau}{\int_0^t \left(\hat{c}_\tau^i \hat{Q}_\tau \right)^2 d\tau} \quad [3]$$

Con los datos de la decoloración de la lignina bajo diferentes pHs (Fig. III.16 y III.24), ozonogramas correspondientes (Fig. III.1 y III.18) y la ecuación 3, las constantes de la decoloración para la muestra diluida del efluente pretratado bajo pH 1 y pH 3 y para las muestras ozonadas bajo diferentes pHs fueron calculadas. Los valores de las constantes están presentes en la tabla III.8.

Tabla III.10. Efecto del pH sobre la cinética de la decoloración de lignina en ozonación.

pH de Precipitación	pH de Ozonación	Constantes de Decoloración <i>k</i> ($M^{-1}seg^{-1}$)
1	1	2.98×10^2
	8	2.14×10^2
	12	4.32×10^2
3	3	6.75×10^2
	8	10.46×10^2
	12	5.45×10^2

Con base a los datos obtenidos, se puede observar el efecto significativo del pH en la precipitación, así como en la ozonación de la lignina. Por lo tanto, si precipitamos bajo el pH 3, obtenemos las constantes de ozonación más altas comparándolas con las mismas bajo pH 1. Por otro lado, si variamos el pH en la ozonación, el mejor resultado que se obtuvo fue bajo pH 12 (4.32×10^2 L/mol s) para el primer caso; y bajo pH 8 (10.46×10^2 L/mol s), para el segundo caso. Además, en la tabla anterior se muestra que el efecto que tiene el pH sobre las constantes calculadas sigue el mismo orden que en las graficas mostradas durante la decoloración de lignina.

Considerando los resultados obtenidos, se pueden establecer las siguientes conclusiones previas:

1. En la etapa de la precipitación de la lignina una variación del pH entre 1 y 3 puede dar un efecto muy fuerte no solamente en la eficiencia de la precipitación, si no que también en la cinética de la ozonación.

2. El valor máximo de la constante de la decoloración fue de 10.46×10^2 L/mol s en ozonación bajo pH 8 en el caso de la precipitación bajo pH 3.
3. Podemos suponer que en la precipitación bajo diferentes pHs se forman diferentes estructuras que quedan disueltas en el agua filtrada, y por esta razón observamos que la cinética de la decoloración queda en el siguiente orden:
 - pH 12 > pH 1 > pH 8 para la precipitación bajo el pH 1.
 - pH 8 > pH 3 > pH 12 para la precipitación bajo el pH 3.

Conclusiones

Con base en lo antes expuesto acerca de la eliminación de lignina presenta en agua residual de la industria papelera por ozono se puede concluir lo siguiente:

1. Para la selección del esquema de tratamiento de esta agua residual es necesario conocer la materia prima para la fabricación de papel ya que este juega un rol muy importante en la carga de contaminantes tóxicos presentes en el agua residual.
2. En el caso de una cartonera que use papel reciclado como materia prima, no es necesario una coagulación previa debido a que una ozonación simple es capaz de decomponer los residuos tóxicos.
3. En el caso del agua residual de una papelera en donde la materia prima sea madera, el primer paso de tratamiento resulto ser una coagulación con H_2SO_4 concentrado para obtener sulfolignina como lodo precipitado, con una alta remoción de color (96 %) y de remoción de lodos (90 %).
4. Con base al análisis de los resultados en el UV-VIS y HPLC podemos concluir que durante 25 minutos de ozonación es posible descomponer totalmente la estructura inicial de lignina presente en el agua residual de la papelera, formando mezcla de ácidos simples y no tóxicos: ácido fórmico, ácido maléico y ácido malónico como productos finales.
5. Con base a los datos cinéticos obtenidos, podemos concluir que en la etapa de la precipitación de la lignina una variación del pH entre 1 y 3 puede dar un efecto muy fuerte no solamente en la

eficiencia de la precipitación, si no que también en la cinética de la ozonación para el agua residual de la papelera.

6. Podemos suponer que para el agua residual de la papelera, en la precipitación bajo diferentes pHs se forman diferentes estructuras que quedan disueltas en el agua filtrada, y por esta razón observamos que la cinética de la decoloración queda en el siguiente orden:

- pH 12 > pH 1 > pH 8 para la precipitación bajo el pH 1.
- pH 8 > pH 3 > pH 12 para la precipitación bajo el pH 3.

7. La biodegradabilidad de los productos de descomposición de lignina con ozono aumenta en la ozonación a cuatro diferentes pHs (1, 3, 8, 12), pero con un incremento del tiempo del proceso de 25 min. a 60 min., prácticamente, no cambia su valor. Con base a estos datos podemos concluir, que es posible reducir el tiempo de tratamiento con ozono hasta 25 min. a los pHs estudiados.

Bibliografía

1. F. J. Beltrán, M. González., P. Álvarez. Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada. *Revista de Ing. Quim.*,75-88, (1997).
2. A. Nemes, Fabián I., R. V. Eldik. Kinetics and mechanism of the carbonate ion inhibited aqueous ozone decomposition. *J. Phys. Chem. A.*, 104, 7995-8000, (2000)
3. R. Munter. Advanced oxidation process –current status and prospects *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50(2), 59-80, (2001).
4. F. J. Beltrán, F. Rivas. J., Gimeno, M. Carbajo. Photocatalytic enhanced oxidation of fluorene in water with ozono. Comparison with other oxidation methods. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3419-3425, (2005).
5. R. Andreezzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, , 53, 51-59, (1999).
6. R. S. Freire, L. T Kubota and N. Duran, Remediation and Toxicity Removal from Kraft E1 Paper Mill Effluent by Ozonization. *Environmental Technology*, 22: 897 - 904. (2001).
7. J. Ralph, Knut Lundquist, Gosta Brunow, Fachuang Lu, Hoon Kim, Paul F. Schatz, Jane M. Marita, Ronald D. Hatfield, Sally A. Ralph, Jorgen Holst Christensen & Wout Boerjan. Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids. *Phytochemistry Reviews*, Vol. 3: 29-60 (2004).

8. S. Korhonen and T. Tuhkanen. Effects of Ozone on Resin Acids in Termomechanical Pulp and Paper Mill Circulation Waters. *Ozone Science and Engineering*, 22: 575 – 584, **(2000)**.
9. A. Laari, S. Korhonen, J. Kallas and T. Tuhkanen, Selective Removal of Lipophilic Wood Extractives from Paper Mill Water Circulations by Ozonation. *Ozone Science and Engineering*, 22: 585-605. **(2000)**
10. G. Thompson, J. Swain, M. Kay, C. F. Forster. Treatment of Pulp and Paper Mill Effluent. A Review. *Bioresource Technology*, Vol. 77: 275 – 286 **(2001)**.
11. S. Ledakowicza, Malgorzata Michniewicz^b, Agnieszka Jagiellaa, Jadwiga Stufka-Olczyk^b, Maria Martynelis^b. Elimination of resin acids by advanced oxidation processes and their impact on subsequent biodegradation. *Water Research*, 40, 3439 – 3446 **(2006)**
12. N. Athanasopoulos, “Biological Degradation of Wastes”, Elsevier Applied Science, Cap. 18. Essex, **(1991)**.
13. L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez. Detoxification of Kraft pulp ECF bleaching effluents by catalytic hydrotreatment *Water Research*, 41, 915-923 **(2007)**.
14. Aries & Pollak – “Commercial Lignins”, Benson – “Chemical Utilization of Wood” Jones – “Lignin Chemistry and Utilization” Phillips- “The Chemistry of Lignin” Perry
15. J. Rodríguez, D. Contreras, C. Parna, J. Freer, J Baeza and N. Dur, Pulp Mill Effluent Treatment by Fenton Type Reactions Catalized by Iron Complexes. *Water Science and Technology*, Vol. 40 11-12, 351-355 **(1999)**

- 16.A. Helble, W. Schlayer. P. Andr, R. Jenny, and C. Mobius. Advanced Effluent Treatment in the Pulp and Paper Industry with a Combined Process of Ozonation and Fixed Bed Biofilm Reactors. Water Science and Technology, Vol. 40 11-12, 343-350 **(1999)**.
17. M. Yerber, J. Rodriguez. Toxicity Abatement and Biodegradability Enhancement of Pulp Mill Bleaching Effluent by Advanced Chemical Oxidation. Water Science and Technology, Vol. 40 11-12, 337-342 **(1999)**
- 18.T. Sarlin, S. Halttunen, P. Vuoriranta. and J. Puhakka. Effects of Chemicals Spills on Activated Sludge Treatment Performance in Pulp and Paper Mills. Water Science and Technology, Vol. 40 11-12, 319-326 **(1999)**
- 19.F. Cecen. Investigation of Substrate degradation and Nonbiodegradable Portion in Several Pulp Bleaching Wastes. Water Science and Technology Vol. 40 11-12, 305-312 **(1999)**
- 20.D.A. Barton and T.W. Payne. Mechanisms of AOX Removal During Biological Treatment. Water Science and Technology Vol. 40 11-12, 297-304 **(1999)**
- 21.A.G. Werker and Erick. R. Hall. Limitations for Biological Removal Resin Acids from Pulp Mill Effluent. Water Science and Technology Vol. 40 11-12, 281-288 **(1999)**
- 22.S. Liukko and K. poppius-Levlin. Characteristic of Dissolved Organic Material in Total Chlorine Free Bleach Plant. Water Science and Technology Vol. 40 11-12, 249-258 **(1999)**
- 23.I. Koyunku. F. Yalein and I. Ozturk. Color Removal of High Strength Paper and Fermentation Industry Effluents with Membrane Technology. Water Science and Technology Vol. 40 11-12, 241-248 **(1999)**

- 24.A. Laari, S. Korhonen. Ozonation and Wet Oxidation in the Treatment of Thermo mechanical Pulp (TMP) Circulation Waters. Water Science and Technology Vol. 40 11-12, 51-58 **(1999)**
- 25.G. Vidal, M. Soto, J. Field, R. Méndez-Pampín and J. M. Lema. Anaerobic biodegradability and toxicity of wastewaters from chlorine and total chlorine-free bleaching of eucalyptus kraft pulps. Water Research, Vol. 31 10, 2487-2494, **(1997)**
- 26.Thomas E. Kemeny and Sujit Banerjee. Relationships among effluent constituents in bleached kraft pulp mills Water Research, Vol. 31 7, 1589-1594, **(1997)**.
- 27.Y. Zheng and D. Grant Allen. The effect of pre-hydrolysis of D-stage filtrates on the biotreatability of chlorinated organic compounds in bleached kraft mill effluents. Water Research, Vol. 31 7, 1595-1600, **(1997)**.
- 28.B. C. Larisch and Sheldon J. B. Duff, Effect of H₂O₂ on characteristics and biological treatment of TCF bleached pulp mill effluent Water Research, Vol. 31 7, 1694-1700, **(1997)**.
- 29.C. H. Mobius and A. Helble. Combined ozonation and biofilm treatment for reuse of papermill wastewaters. Water Science & Technology, Vol. 49 4, 319-323, **(2004)**.

- 30.W. Chen and N. J. Horan. The treatment of a high strength pulp and paper mill effluent for wastewater re-use. Environmental Technology. Vol. 19, 173-182, **(1998)**.
- 31.V. Fontanier, S. Baig, J. Albert and J. Molinier. Advanced treatment of pulp mill wastewater by catalytic ozonation. Ozone Science & Engineering. Vol. 21 No.4, 1-17, **(1999)**.
- 32.M. M. Ksenofontova, A. N. Mitrofanova, E.M. Mamleeva, A. N. Pryakhim, and V. V. Lunin. Lignin conversion by advanced oxidation processes (O₃, O₃/Men+, O₃/H₂O₂). Ozone Science & Engineering. Vol. 19 No.1, 1-15, **(2000)**.
- 33.L. Roy-arcand and F. Archivald. Selective removal of resin and fatty acids from mechanical pulpeffluents by ozone. Water Research. Vol. 30 No. 5, 1269-1279, **(1996)**.
- 34.S. Verenich, V. Garcia Molina and J. Kallas. Lipophilic Word extractives abatement from TMP circulation waters by wet oxidation. Water Science and Technology Vol. 40 11-12, 59-62 **(1999)**
- 35.Smail Dogan and A. Guniz Guruz. Waste minimization in a bleach plant. Water Science and Technology Vol. 34, 124-132 **(2002)**
- 36.T. J. Momenti; E. Cleto Pires. Combination of a anaerobic process and ozonation in the treatment of celulosic pulp bleaching effluents. The Second International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering, **(2006)**.

37. A. Rezende; A. T. Matos; C. M. Silva; J.C. Neves. The use of treated bleached kraft mill effluent on eucalyptus plantation. The Second International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering, **(2006)**.
38. H. M. Poggi-Varaldo. Análisis del proceso de evaluación de impacto ambiental de la mega planta de pasta de celulosa de botnia sobre el río uruguay, Uruguay. The Second International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering, **(2006)**.
39. A. Ortega-Clemente; M.T Ponce-Noyola; M. C. Montes-Horcasitas, F. Esparza-García; J. Barrera-Cortés; H. M. Poggi-Varaldo. Comparison of two types of fungal bioreactors with immobilized *trametes versicolor* for post-treatment of anaerobically-pretreated weak black liquor from kraft pulp mills. The Second International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering, **(2006)**.
40. A. Ortega-Clemente; G. Marín-Mezo; M.T ponce-noyola; M.C. Montes-Horcasitas; S. Caffarel-Méndez; J. Barrera-Cortés; H. M. Poggi-Varaldo. Comparison of fungal bioreactors with immobilized *trametes versicolor* and *lentinus edodes* for post-treatment of weak black liquor from kraft pulp mills. The Second International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering, **(2006)**.
41. A. Ortega-Clemente; D. Ochoa-Olvera; M. T. Ponce-Noyola, M. C. Montes-Horcasitas, S. Caffarel-Méndez; M. T. Vicent; J. Barrera-Cortés; H. M. Poggi-Varaldo. Semi-continuous aerobic post-treatment of anaerobically pretrated weak black liquor effluent from pulp and paper industry using hybrid pellets of *trametes versicolor*. The Second International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering, **(2006)**.
42. P. N. Robledo-Narváez; I. Robles-González; H. M. Poggi-Varaldo. Comportamiento adsortivo-desortivo de color de efluentes de la industria

- de la celulosa y papel en pellets híbridos. The Second International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering, **(2006)**.
43. *P. N. Robledo-Narváez*; Ma. C. Montes-Horcasitas; Ma. T. Ponce-Noyola; H. M. Poggi-Varaldo. Efecto del tipo de cultivo fúngico en la remoción de contaminantes en un efluente contaminado con licor negro diluido de la industria de celulosa kraft a dos pH's. The Second International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering, **(2006)**.
44. *A. Alvarado-Lassman*, A. Sandoval-Ramos, N. A. Vallejo- Cantú, J. M. Méndez-Contreras. Performance evaluation of two types of anaerobic reactors on the organic matter removal of pulp and paper wastewater. The Second International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering, **(2006)**.
45. *J. M. Téllez Carmona*; Ma. P. Bremauntz Michavila; *L. Fernández Linares*. Aplicación de residuos lignocelulósicos como sistema de recuperación y disposición de hidrocarburos. The Second International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering, **(2006)**.
46. *D. Juárez Pimentel*, E. Román García. Recuperación de lignina del licor negro del proceso kraft para la obtención de vainillina. 42 Congreso Mexicano de Química, Sociedad Química de México. **(2007)**.
47. *J. Salomé Ainoa Goikoetxea*. Gestion de agua en la industria papelera. <http://web.unvi.utp.ac.pa/bibliotecavirtual/files/Gestion>
48. [http://www.meadwestvaco.com/c_dir/chempdb.nsf/PDBProductName/REAX%2088A/\\$File/REAX_88A.pdf?OpenElement](http://www.meadwestvaco.com/c_dir/chempdb.nsf/PDBProductName/REAX%2088A/$File/REAX_88A.pdf?OpenElement)
49. *J. L Vivero*. Eliminación de fenol y sus derivados por ozonización como etapa previa a la biodegradación. Tesis de Maestría del IPN-ESIQIE.

50. B. Langlais, D. Brink. Ozone in water treatment application and engineering cooperative research report. American Water Works Association.
51. F. J. Rivas, J. F. Beltrán, O. Gimeno, M. Carbajo. Fluorene oxidation by coupling of ozone, radiation and semiconductors: a mathematical approach to the kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 166-174, **(2006)**.
52. H.-Liang Liu, Thomas C.-K. Yang. Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* and *Lactobacillus helveticus* by ZnO and TiO₂ activated with ultraviolet light. *Process Biochemistry*. 39, 475- 481, **(2003)**.
53. T. Poznyak, I. Chairez and A. Poznyak. "Application of the Model - Free Neural Observer to the Phenols Ozonation in Water: Simulation and Kinetic Parameters Identification", *Water Research*, 39(12): 2611-2620, **(2005)**.
54. T.I. Poznyak and J.L. Vivero E. "*Degradation of Aqueous Phenol and Chlorinated Phenols by Ozone*", *Ozone Science & Engineering*, 27(6): 447 - 458, **(2005)**.
55. T. Poznyak, I. Chairez and P. Colindres. "*Treatment of Textile Industrial Dyes by Simple Ozonation with Water Recirculation*" *J. Mex. Chem. Soc.*, 51(2): 116-122, **(2007)**
56. T. Poznyak, R. Tapia, J. Vivero and I. Chairez, "*Effect of pH to the Decomposition of Aqueous Phenols Mixture by Ozone*", *J. Mex. Chem. Soc.*, 50 (1): 28-35, **(2006)**.
57. T. Poznyak, L. Bautista C., I. Chairez, I. Cordova and E. Rios L. "*Decomposition of Toxic Pollutants in Landfill Leachate by Ozone after Coagulation Treatment*", *J Hazardous Materials*, 2007, (Online Publication Date July 26, 2007, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.098. (Be published in October 2007).

58. T.I. Poznyak, A. Manzo R. and J.L. Mayorga V." *Elimination of Chlorinated Unsaturated Hydrocarbons from Water by Ozonation. Simulation and Experimental Data Comparison*", *Revista de la Sociedad Química de México*, 47(1): 58-65, **(2003)**.

Trabajo a futuro

Del proyecto de la tesis, surgen inquietudes, las cuales se pueden tomar en cuenta para ser motivo de un estudio más detallado en trabajos futuros como son:

Estudio más profundo y detallado del mecanismo y de la cinética de la decoloración y descomposición de lignina.

Estudio más profundo del mecanismo de la precipitación de la lignina con ácido sulfúrico a diferentes pHs y el efecto de la misma sobre la composición de los residuos disueltos.

Comparación de los productos formados en la decoloración con los productos de la descomposición de lignina para seleccionar el tiempo óptimo del tratamiento de la lignina con ozono (< 25 min.) con el control de la formación de productos tóxicos en el proceso (ácidos resínicos, fenoles y sus derivados etc.).

Desarrollar los criterios de la eficiencia del tratamiento de la lignina con ozono para tomarlos como parámetros del tiempo de la ozonación.

Determinar las condiciones del agua de proceso de la industria papelera para tomarlas como parámetro de esta agua residual tratada en la ozonación para su recirculación y así disminuir el alto consumo de agua que esta industria tiene.

Desarrollar la metodología necesaria para continuar el tratamiento de esta agua residual con un biotratamiento posterior a la ozonación, con la finalidad de alcanzar la degradación total de la lignina.

Estudiar la composición y la estructura de la sulfolignina formada en la precipitación con ácido sulfúrico para comparar con las marcas comerciales de la misma, las cuales tienen un amplio uso en diferentes industrias.

Por ultimo, desarrollar un esquema adecuado del tratamiento de agua residual de la industria de papelera, el cual incluye la precipitación y la ozonación con el máximo número de recirculaciones del agua tratada y como última etapa un biotratamiento.

Con base al esquema propuesto, se puede hacer un estudio económico del proceso desarrollado para tener el costo real que tiene aplicar este tratamiento en la industria papelera.

LISTA DE PRESENTACIONES EN CONGRESOS INTERNACIONALES Y NACIONALES

1. T. Poznyak and W. De los Santos Ramos. "*Decomposition of lignin and their derivatives in residual water by ozone*", 6-th International Symposium of ESIQIE, May 24-26, **2006**, 267-276.
2. T. Poznyak and W. De Los Santos Ramos. "*Decomposition of Lignin and their Derivatives in Industry Wastewater by Ozonation*", EAAOP-1, 7-9 September, **2006**, Chania, Grecia, P111-1-P111-8.
3. T. Pozniak, W. De los Santos Ramos , I. Chairez and I. Córdova R. "Decomposition of Lignin and its Derivatives in Industrial Residual Water by Ozone ", 5-th International Symposium on Ozone Applications, Habana, Cuba, 23-26 April, **2007**.
4. T. Poznyak, W. De los Santos Ramos and I. Chairez. "Kinetics Study of the Lignin Decomposition in Residual Water by Ozone", 18-th Ozone Worl Congress, Los Angeles, USA, **2007**, 945-957.
5. T. Pozniak y W. de los Santos R. "Efecto de Coagulación Previa de Lignina y sus Derivados Presentes en el Efluente de una Industria Papelera en Degradación con Ozono", Memorias de XXVII Encuentro Nacional de AMIDIQ, 2-5 de Mayo de **2006**, AMB 383- AMB 390.
6. W. De los Santos Ramos, T. Poznyak, M. Valenzuela, E. Areas T. y J.L. Mayorga "Eficiencia de la Aplicación de Ozono para la Degradación de Lignina en Agua Residual", Memorias del XLI Congeso Mexicano de Química, 24-28 de Septiembre de **2006**, México D.F., México, SPA1-7.
7. T. Pozniak, W. de los Santos Ramos, J.L. Mayorga V. "Descomposición de Lignina y sus Derivados Mediante Ozono en Agua Residual de la Industria Papelera". Memorias de XXVIII Encuentro Nacional de AMIDIQ, 1-4 de Mayo de **2007**, AMB-35, 855-863.
8. Williams de Los Santos, Isaac Chairez, Tatyana Poznyak, Iván Córdova Reyes, Edmundo Árias Torres. "Cinética de

descomposición de lignina y sus derivados en ozonación”, Memorias del 42 Congreso Mexicano de Química, 22-26 de Septiembre de **2007**, México D. F., México.

9. Williams de Los Santos, Tatiana Timoshina de Pozniak. “Eliminación de Lignina en Agua Residual de la Industria Papelera por Medio de Ozono”, II Congreso Nacional de medio Ambiente y Desarrollo, 22-26 de Octubre de **2007**.

ANEXO 1

En la figura A.1 se muestra gráficamente el comportamiento de la concentración de ozono, variando el flujo de alimentación de oxígeno, manteniendo el voltaje constante en 10 mV y la figura A.2, representa la calibración del generador de ozono a diferentes voltajes, manteniendo constante el flujo en 500 mL/min.

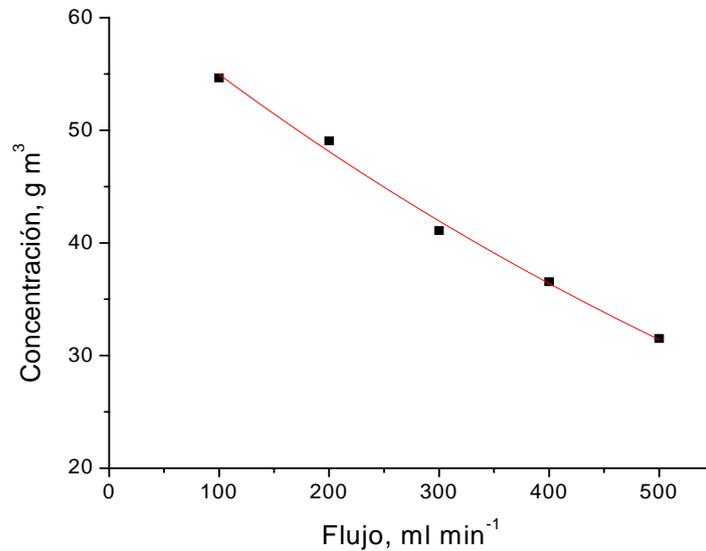


Figura A.1. Comportamiento del generador de ozono variando el flujo de oxígeno a un voltaje constante de 10 Mv

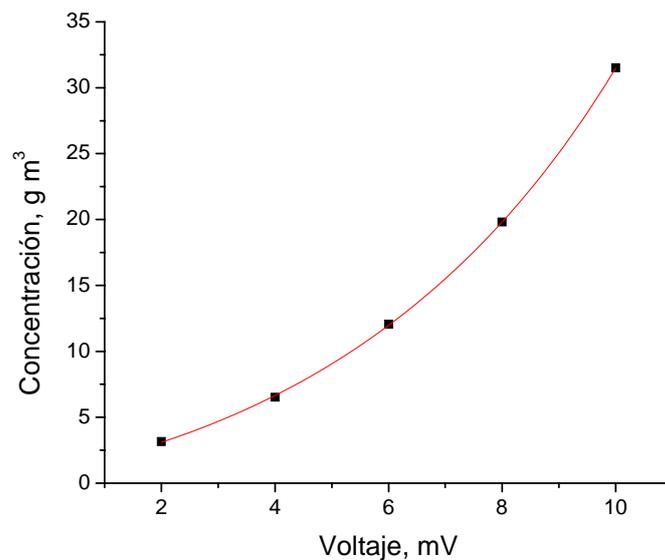


Figura A.2. Comportamiento del generador de ozono variando el voltaje a un flujo constante de 500 ml min⁻¹