



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL
REDUCCIÓN DE COLOR DEL EFLUENTE ALCALINO DE LA
INDUSTRIA DE EXTRACCIÓN DE CELULOSA TIPO KRAFT,
USANDO H₂O₂ Y LUZ UV C.**

TESIS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Presenta:

CARLOS IRVING CONTRERAS CAMPOS

Ingeniero Químico.

Director de Tesis:

***MAESTRO en CIENCIAS en INGENIERÍA AMBIENTAL GABRIEL MARTINEZ
HERRERA***

Co- Director de Tesis:

DOCTOR en CIENCIAS de los MATERIALES RAFAEL HUIRACHE ACUÑA

Morelia, Michoacán, Septiembre de 2014.

Título.

**REDUCCIÓN DE COLOR DEL EFLUENTE ALCALINO DE LA
INDUSTRIA DE EXTRACCIÓN DE CELULOSA TIPO KRAFT,
USANDO H₂O₂ Y LUZ UV C.**

Responsables del Proyecto.

Carlos Irving Contreras Campos, Septiembre 2014

Dirigida por: M.C. Gabriel Martínez Herrera

Co – asesorada por: Dr. Rafael Huirache Acuña

Entidad: Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química

Entidad Responsable.

Para la elaboración del presente proyecto se contempló su desarrollo en la Facultad de Ingeniería Química apoyándose de laboratorios con los que cuenta dentro de la propia universidad donde se elaboró un alto porcentaje del propio proyecto, además de la colaboración de la planta productora de celulosa y papel.

Contenido

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	V
Resumen.....	VI
Abstract.....	VII
GLOSARIO.....	VIII
ACRÓNIMOS	XI
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1. Industria de la celulosa y papel.....	3
2.1.1. La industria de la Celulosa y Papel en México.....	3
2.2. Historia del Papel.....	4
2.3. La madera y sus componentes químicos.....	5
2.4. Generalidades de la producción de pulpa.....	10
2.5. Producción de pulpa alcalina.....	11
2.5.1. Pulpa al sulfato o tipo Kraft.....	12
2.6. Generación del efluente residual. Etapa de Blanqueo.....	15
2.7. Impacto ecológico de la industria de la pulpa y papel.....	19
2.8. Efectos ambientales causados por los efluentes de blanqueo.....	19
2.9. El color como un problema ambiental en los efluentes.....	21
2.10. Procesos de Oxidación Avanzada.....	22
2.10.1. Peróxido de hidrógeno.....	24
2.10.2. Radiación Ultravioleta.....	25
2.10.3. Combinación UV/H ₂ O ₂	25
3. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	28
4. HIPÓTESIS.....	29
5. OBJETIVOS.....	29
Objetivo General.....	29
Objetivos Específicos.....	29

6. METODOLOGÍA.....	30
Etapa preliminar.	30
Obtención de la pulpa.....	30
Obtención del efluente alcalino en la etapa de blanqueo.	32
Etapa de dióxido de cloro.....	32
Segunda etapa. Extracción alcalina.	33
Tratamientos preliminares.....	34
Prototipo y arranque de pruebas.....	35
Parámetros a determinar y caracterización del efluente.....	35
Obtención del efluente.	35
Diseño de Experimentos.....	36
Optimización del tratamiento.....	37
Equipo para la realización del proyecto.	37
7. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	39
7.1. Proceso de cocción y obtención de efluentes a nivel laboratorio.....	39
7.1.1. Primera etapa de blanqueo con dióxido de cloro.	39
7.1.2. Segunda etapa de blanqueo con hidróxido de sodio.	40
7.1.3. Tercera etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno en medio alcalino.	40
7.2. Tratamientos preliminares. Nivel laboratorio.	41
7.3. Tratamientos preliminares. Efluente industrial.	43
7.4. Caracterización del Efluente Alcalino.....	44
7.5. Diseño de experimentos – Análisis de Varianza.....	45
7.6. Análisis de la superficie de respuesta del proceso avanzado de oxidación.....	57
7.7. Optimización del proceso de reducción de color del efluente con TAO's.....	65
7.8. Análisis económico del tratamiento.	71
8. CONCLUSIONES.....	73
9. RECOMENDACIONES.	74
10. BIBLIOGRAFÍA.	75
11. ANEXOS.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Situación de la Industria de la pulpa y papel en México.....	4
Figura 2. Constituyentes químicos de la madera y su proporción promedio.	6
Figura 3. Estructura de la celulosa; a la izquierda, β- glucosa; a la derecha, varias β- glucosas unidas.	6
Figura 4. Estructura de la Celulosa.....	7
Figura 5. Monómeros constituyentes de las hemicelulosas. a) Galactosa; b) Glucosa; c) Manosa.	8
Figura 6. Modelo de la estructura de lignina (Taiz Lincoln, 2006).....	10
Figura 7. Proceso de producción del Papel.....	13
Figura 8. Secuencia del proceso de Blanqueo.	16
Figura 9. Metodología General.....	30
Figura 10. Digestor de astilla.....	31
Figura 11. Depurador de pulpa.	32
Figura 12. Baño Termostático para blanqueo de Pulpa.....	34
Figura 13. Canal Parshall donde se obtiene el efluente Alcalino.	35
Figura 14. Equipo en general utilizado para la realización del proyecto.	38
Figura 15. Gráfica normal de efectos estandarizados.....	46
Figura 16. Gráfica normal de efectos (absolutos) estandarizados.	47
Figura 17. Diagrama Pareto de Efectos.	47
Figura 18. Color Vs pH.	48
Figura 19. Absorbancia Vs λ a diferentes pH.	48
Figura 20. Efecto visual del pH en la coloración del efluente.....	49
Figura 21. Color Vs Concentración.....	50
Figura 22. Color Vs Luz UV.	51
Figura 23. Variación del color por efecto de la luz UV.	51
Figura 24. Resumen efectos principales para reducción de color.	52
Figura 25. Interacción pH – [H ₂ O ₂].....	53
Figura 26. Interacción [H ₂ O ₂] – Luz UV.....	54
Figura 27. Interacción pH – Luz UV.....	55
Figura 28. Resumen de Interacciones para reducción de color.	55
Figura 29. Diagrama de Cubos para remoción de color.....	56
Figura 30. Diversos tratamientos para el análisis de Varianza.....	57
Figura 31. Corridas Experimentales para la optimización.	57
Figura 32. Resultados Experimentales diseño Box – Behnken.....	59

Figura 33. Gráfica de contorno de Color Final vs [H ₂ O ₂], LUVC.	60
Figura 34. Gráfica de superficie de respuesta de Color Final vs [H ₂ O ₂], LUVC.	61
Figura 35. Gráfica de contorno de Color Final vs pH, [H ₂ O ₂].	62
Figura 36. Gráfica de superficie de respuesta de Color Final vs pH, [H ₂ O ₂].	63
Figura 37. Gráfica de contorno de C. Final vs. pH, Luz UV.	64
Figura 38. Gráfica de superficie de C. Final vs. pH, Luz UV.	65
Figura 39. Gráfica de contorno para reducción de 900 U Pt – Co de color.	66
Figura 40. Gráfica de Color Final para la zona de tratamientos factibles.	67
Figura 41. Pruebas de Jarras Color vs. pH, [H ₂ O ₂] = 6500 mg/L, θ = 120 min.	69
Figura 42. Tratamientos para prueba de jarras.	70
Figura 43. Cinética de remoción de DQO.	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Potencial redox de algunos agentes Oxidantes (O. Legrini, <i>et al.</i> , 1993).	23
Tabla 2. Variables para caracterización del efluente durante la investigación.	35
Tabla 3. Factores y niveles considerados.	36
Tabla 4. Tratamientos para Análisis de Varianza.	36
Tabla 5. Tratamiento preliminar 1. Nivel Laboratorio.	41
Tabla 6. Tratamiento preliminar 2. Nivel Laboratorio.	41
Tabla 7. Estimación de Efectos para tratamientos preliminares.	42
Tabla 8. Tratamientos Preliminares. Efluente Industrial 1.	43
Tabla 9. Tratamientos Preliminares. Efluente Industrial 2.	43
Tabla 10. Caracterización de la corriente de descarga: a) Efluente residual colectado del canal parshall; b) Condiciones iniciales constantes del efluente a ser tratado.	44
Tabla 11. Resultados para la reducción de color del efluente industrial.	45
Tabla 12. Análisis de Varianza para la reducción de color del Efluente Industrial.	45
Tabla 13. Tratamientos del diseño Box – Behnken.	58
Tabla 14. Análisis de Varianza de optimización para reducción de color.	58
Tabla 15. Tratamientos factibles para remoción de 900 U Pt – Co.	67
Tabla 16. Mejores tratamientos en la zona optima de color.	68
Tabla 17. Pruebas de Jarras Color vs. pH, [H ₂ O ₂] = 6500 mg/L, θ = 120 min.	69
Tabla 18. Resultados para el tratamiento (11, 6500, 120).	71
Tabla 19. Precios unitarios de insumos.	71
Tabla 20. Precios unitarios reactivos utilizados.	72
Tabla 21. Costo por litro de efluente tratado con PAO.	72

Resumen

El agua es uno de los recursos más importantes para cualquier forma de vida. En la actualidad problemas como la sobrepoblación, la contaminación, el mal uso y el consumo excesivo en masa han provocado una creciente restricción del agua, por lo que su obtención es cada vez más difícil. La industria de celulosa y papel presenta un elevado potencial de contaminación ambiental, no sólo por la presencia de compuestos refractarios, sino por el elevado volumen de agua residual generada (80 m³ de agua residual/ tonelada de pulpa producida), es por ello la importancia de disminuir, tratar o reutilizar los efluentes generados. El presente trabajo proporciona una alternativa para el tratamiento de los efluentes desde la misma fuente utilizando procesos de oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta tipo C, llevando a cabo la degradación de los compuestos generados en la etapa de blanqueamiento de la celulosa que constituyen el efluente alcalino, en un reactor batch. Para tal efecto, se consideraron dos etapas, la primera donde se buscan los factores de mayor impacto en la degradación y decoloración del efluente; la segunda etapa consta de encontrar los valores óptimos de dichos factores que permitan tener un proceso más eficiente y eficaz a nivel laboratorio. La industria de la celulosa y papel actualmente descarga sus efluentes dentro de los parámetros normados en la NOM- 001- ECOL- 1996, sin embargo los efluentes descargados presentan una elevada coloración la cual es posible reducir en más de un 40% gracias a los Procesos de Oxidación Avanzada.

Palabras Clave: Industria de la Celulosa, Efluente Alcalino, Procesos Avanzados de Oxidación, Fotólisis.

Abstract.

Water is one of the most important resources for any lifestyle. Currently problems such as overpopulation, pollution, misuse and mass overuse have caused a growing water restriction, so their production is increasingly difficult. The pulp and paper industry has a high potential for environmental pollution, not only by the presence refractory compounds, but the high volume of wastewater generated (80 m³ of waste / ton of pulp produced water), which is why the importance of reducing, treat or reuse wastewater generated. This paper provides an alternative for the treatment of effluents from the same source using Advanced Oxidation Processes with hydrogen peroxide and ultraviolet light type C. Carrying out the degradation of the compounds produced in the bleaching stage of cellulose that constitute the alkaline effluent in a batch reactor. Two steps are considered, the first where the highest impact factors in the degradation and discoloration of the effluent are sought; the second step consists of finding the optimal values of these factors allow for a more efficient and effective process at laboratory. The pulp and paper industry currently discharge their effluents within the parameters regulated in the NOM- 001- ECOL- 1996, however downloaded effluents have high color which can be reduced by over 40% thanks to the Advanced Oxidation Processes.

Keywords: Pulp and paper Industry, Alkaline Effluent, Advanced Oxidation Processes, Photolysis.

GLOSARIO.

Ambiente: El conjunto de elementos naturales y artificiales o inducidos por el hombre que hacen posible la existencia y desarrollo de los seres humanos y demás organismos vivos que interactúan en un espacio y tiempo determinados.

Contaminación: La presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico.

Contaminante: Toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural.

Ecosistema: La unidad funcional básica de interacción de los organismos vivos entre sí y de éstos con el ambiente, en un espacio y tiempo determinados.

Residuo: Cualquier material generado en los procesos de extracción, beneficio, transformación, producción, consumo, utilización, control o tratamiento cuya calidad no permita usarlo nuevamente en el proceso que lo generó.

Agua residual: Aguas de composición variada proveniente de la descarga de usos municipales, industriales, comerciales, de servicio, agrícola, pecuaria, domésticas, en general cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas.

Límite Máximo Permisible: Valor o rango asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido en la descarga de aguas residuales.

Lignina: Polímero aromático heterogéneo que forma parte de los tejidos de sostén de los vegetales.

Contaminación del agua: Cualquier cambio en el equilibrio de los componentes del agua pura y que afecte las propiedades físicas y químicas del agua.

TAOs o PAOs: Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO•).

Demanda Química de Oxígeno (DQO): Se entiende por la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte.

Demanda bioquímica de oxígeno (DBO5): Es una estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua en un periodo de 5 días.

Color: El término tal como se aplica en aguas, se refiere al valor numérico expresado en por ciento de luminancia y pureza, longitud de onda dominante y tono; obtenido de la medición de la luz transmitida, después de eliminar los sólidos suspendidos y las partículas pseudocoloidales.

Conductividad electrolítica: es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones, de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura.

Reactor: Es un equipo en cuyo interior tiene lugar una reacción química, estando éste diseñado para maximizar la conversión y selectividad de la misma.

Luz UV: radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 400 nm (4×10^{-7} m) y los 15 nm (1.5×10^{-8} m). Su nombre

proviene de su rango empieza desde longitudes de onda más cortas de lo que los humanos identificamos como color violeta.

H₂O₂: El peróxido de hidrógeno, también conocido como agua oxigenada, dióxigeno o dioxidano, es un compuesto químico con características de un líquido altamente polar, fuertemente enlazado con el hidrógeno tal como el agua, que por lo general se presenta como un líquido ligeramente más viscoso que ésta. Es conocido por ser un poderoso oxidante.

Concentración: Cantidad relativa de una sustancia en una masa o volumen determinado.

ACRÓNIMOS

°C	Grados centígrados
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
pH	Concentración de iones Hidrógeno expresada como logaritmo negativo
CA	Corriente alcalina
UVC	Espectro ultravioleta que abarca de 200 a 280 <i>nm</i>
TAOs o PAOs	Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación
AOX	Suma de todos los Halógenos Orgánicos Absorbibles en aguas residuales
COT	Carbono Orgánico Total

1. INTRODUCCIÓN.

Uno de los mayores problemas del siglo XXI es el de la calidad y la gestión del agua, tanto si se trata de temas de salud o de saneamiento, del medio ambiente o de las ciudades, de alimentos, de la industria o de producción de energía.

El agua es uno de los recursos más importantes para cualquier forma de vida, en el ser humano es el principal componente encontrándose dentro de un 65 a 75%. Así mismo el agua es fundamental en nuestra vida diaria como aseo personal, consumo humano (bebida, cocina y procesamiento de alimentos); industria; agricultura; cultivo de peces; municipales (riego de jardines, lavado de coches, fuentes de ornato, lavado de calles e instalaciones públicas); recreativos; transporte de desechos y productiva; entre otros.

En la actualidad la sobrepoblación, la contaminación, el mal uso y el consumo excesivo en masa han provocado una progresiva y más aguda restricción al agua, por lo que su obtención es cada vez más difícil, en especial en ciertas zonas específicas del planeta. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), el 21% de la población mundial hacia el año 2009 carecía de agua potable.

La contaminación del agua causados por actividades antropogénicas, tanto en ríos, lagos, océanos y depósitos de agua subterránea, inducen a su vez, la afectación de poblaciones y comunidades de amplias zonas, modificando de forma negativa su forma de vida, arruinando la economía local, los ecosistemas y el medio ambiente.

El sector productor no sólo es uno de los que más gasta, sino que es el que más contamina. Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles (Rodríguez *et al.*, 2006).

Las plantas industriales requieren agua como parte de sus procesos además se utiliza para la generación de vapor o etapas de mantenimiento. Si el agua no se incorpora al producto o forma parte del agua de servicio, se transforma en un efluente industrial conocido como

agua residual, que es necesario gestionar en una forma ambientalmente adecuada (*J.E. Loayza., 2009*).

Las industrias que se consideran más contaminantes con el flujo de aguas residuales y el grado de contaminación son: Azucarera, Petrolera, Siderúrgica, Química y la de Celulosa y Papel (SEMARNAT, 2010).

2. MARCO TEÓRICO.

2.1. *Industria de la celulosa y papel.*

El uso mundial del papel creció 454% entre los años 1961 y 2005 (FAO 2007). Este crecimiento sostenido se debe fundamentalmente a su demanda para empaques, propaganda e informática, y el crecimiento en el consumo de papeles sanitarios y de uso doméstico. En consecuencia, la fabricación de pulpa y de papel es en la actualidad uno de los sectores industriales más importantes del mundo. Esta industria poderosa está dominada por Estados Unidos, Canadá, Finlandia, Suecia y Japón.

La industria de la celulosa y papel, contribuye para la economía mundial y genera miles de empleos directos e indirectos, existen cerca de 9000 fábricas de celulosa y 14,000 fábricas de papel que producen actualmente 300 millones de toneladas de papel y cartón cada año (Pepe y Saraiva, 2004).

Además de la importancia económica, la industria celulosa y papel presentan elevado potencial de contaminación ambiental, no sólo por la presencia de compuestos refractarios, sino por el elevado volumen de agua residual generada (80 m³ de agua residual/ tonelada de pulpa producida), lo que implica un gran volumen de efluente a ser tratado antes de ser enviado a los cuerpos acuáticos receptores (Almeida *et al.*, 2004).

2.1.1. *La industria de la Celulosa y Papel en México.*

En la actualidad 100 empresas concentran más de la mitad de la producción de celulosa y papel. Entre estas empresas, solamente figuran dos empresas establecidas en México, Kimberly Clark– México y Grupo Durango (*Global Forest, Paper & Packaging Industry Survey 2011*).

La industria de la celulosa y papel cuenta con 58 plantas en México, con presencia en 20 estados de la República, tiene una capacidad instalada para la fabricación de papel de 5.8 millones de toneladas, mientras que la fabricación de celulosa es de tan sólo 0.6 millones de toneladas. Por otra parte, el consumo aparente de papel en México es de 7 millones de toneladas (Cámara del papel México, 2012).

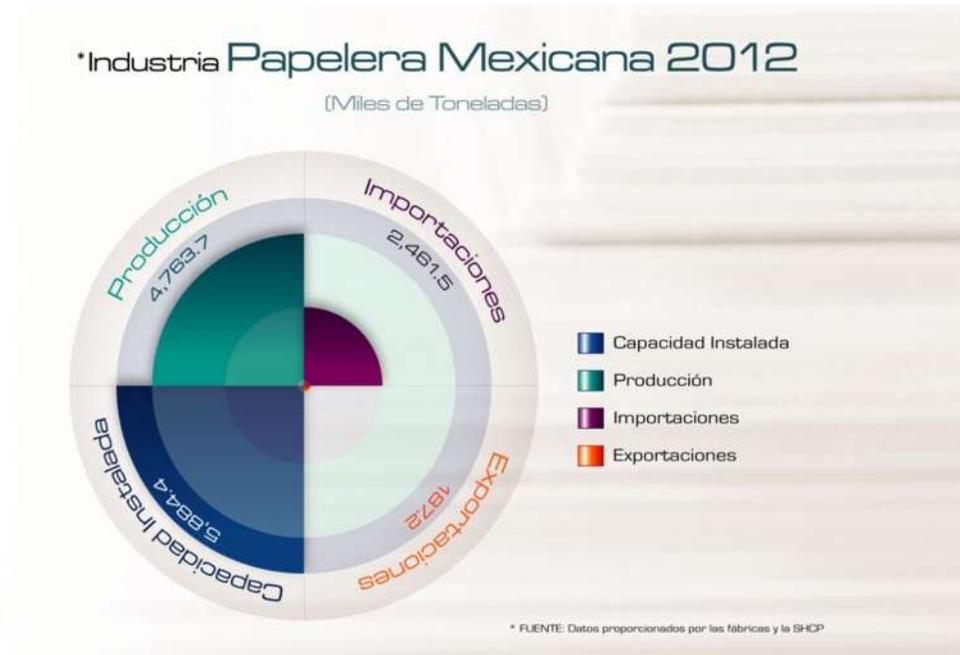


Figura 1. Situación de la Industria de la pulpa y papel en México.

Actualmente, la industria de la celulosa y el papel en México genera alrededor de 3,400 millones de dólares al año, esto es un 2% de la producción manufacturera y un 0.4% del Producto Interno Bruto (PIB) de nuestro país (Financiera Rural 2009).

Por otro lado, según registros de Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales y la Comisión Nacional del Agua, para el año 2010 las industrias con mayor índice de volumen de aguas residuales generadas fueron la Azucarera, Petrolera, Química, Siderúrgica y la Industria de la Celulosa y Papel (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Comisión Nacional del Agua, Gerencia de Saneamiento y Calidad del Agua. Julio 2012).

2.2. Historia del Papel.

Sin el papel y la imprenta no hubieran podido llevarse a cabo los grandes movimientos políticos, culturales, artísticos y religiosos que se registran en la Historia. Para comprender este fenómeno basta pensar que el soporte imprescindible de todo libro, periódico, revista o escrito es el papel, y que a través de él ha llegado hasta nosotros el pensamiento de las generaciones que nos precedieron.

El primer antecedente del papel actual fue el papiro de los egipcios, que se usó por el año 3000 a. C. para su elaboración, se cortaban en tiras los tallos de papiro (*Cyperus papyrus*), estas tiras, que eran muy delgadas, se humedecían en una especie de almidón, después las colocaban unas encima de otras en forma de cruz sobre unos tableros, las prensaban y las dejaban secar al sol.

Aunque no hay nada concreto, se acepta que por el siglo II durante la dinastía Han los chinos iniciaron su fabricación obteniéndolo de materia fibrosa a partir del bambú. El bambú se remojava por más de 100 días y se hervía en una lechada de cal para liberar las fibras. Esta se ponían en suspensión utilizando agua y, con un cedazo se sacaban pequeñas capas de pasta; el agua se escapaba por el fondo de cedazo y en el quedaba la lámina húmeda que luego se dejaban secar con lo que se tenía una hoja de papel.

En el año 1839, el químico francés Anselme Payen demostró que una sustancia rigurosa, la cual llamó celulosa, podía aislarse mediante el tratamiento de madera con ácido nítrico. El aislamiento de dicha sustancia abrió la puerta para la producción de pulpa de madera mediante métodos comerciales de deslignificación, incluyendo los procesos con sosa que patentaron Watt y Burgers (1853), proceso al sulfito inventado por Tilgman (1866), el proceso Kraft desarrollado por Eaton (1870) y Dahl (1879).

2.3. La madera y sus componentes químicos.

La madera es la principal fuente de materia prima para la producción de celulosa, la cual está formada principalmente por celulosa (45 – 50%), hemicelulosa (20 – 30%), lignina (20 – 30%) y por otros diversos constituyentes de menores proporciones (10%). La presencia de estos constituyentes determinan las propiedades químicas de cada especie de madera.

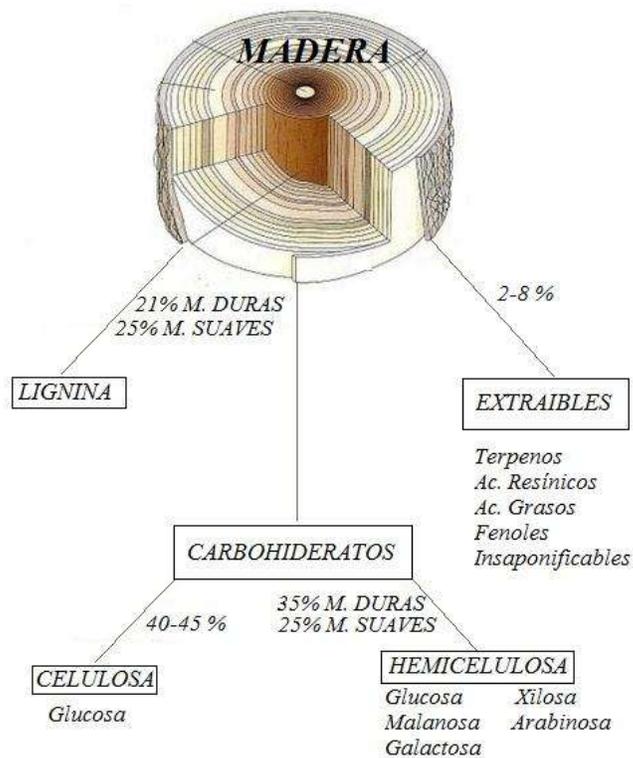


Figura 2. Constituyentes químicos de la madera y su proporción promedio.

Celulosa.

La **celulosa**, denominada también sustancia estructural, es uno de los dos compuestos orgánicos más abundante en la naturaleza, aproximadamente un tercio de toda la materia vegetal existente; es rígida, insoluble al agua y contiene desde varios cientos, hasta varios miles de unidades de β - glucosa. La celulosa se forma por la unión de moléculas de β - glucosa mediante enlaces β - 1,4- O- glucosídico, por hidrólisis de glucosa (Shreve, 1980).

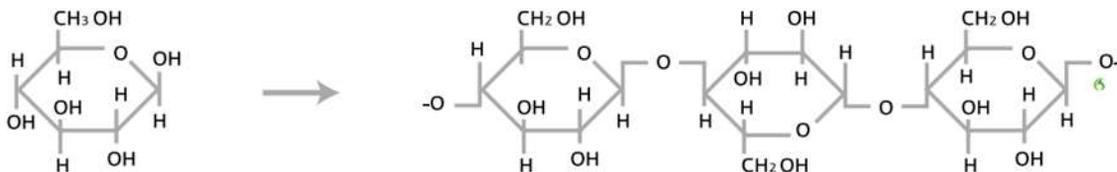


Figura 3. Estructura de la celulosa; a la izquierda, β - glucosa; a la derecha, varias β - glucosas unidas.

La celulosa es un carbohidrato, por lo que se compone de carbono, hidrógeno y oxígeno. También se puede definir como un polisacárido u homopolisacárido (compuesto por un solo tipo de monosacárido), integrado por unidades monoméricas de glucosa. Su fórmula condensada es $(C_6H_{10}O_5)_n$ donde n es el grado de polimerización (*degree of polymerization*), es decir, el número de unidades de azúcar (glucosa) que se unen para formar cadenas largas sin ramificaciones que integran las fibras, con un valor mínimo de $n=200$.

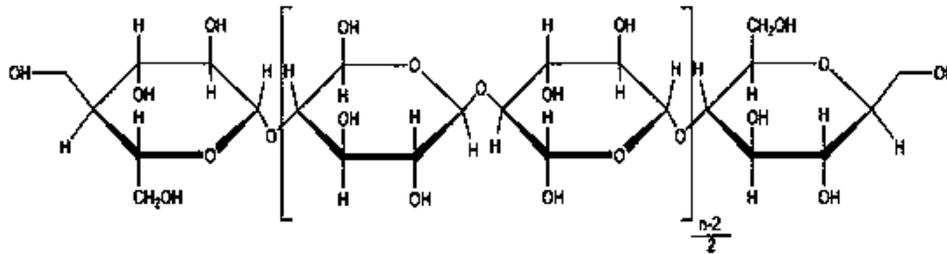


Figura 4. Estructura de la Celulosa.

La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciendo que sea insoluble en agua y originando fibras compactas que constituyen la pared de las células vegetales. La celulosa es la única sustancia que posee la propiedad de presentarse como fibra, es por ello la necesidad de liberar la de la matriz en la que se encuentra para la producción de papel.

Hemicelulosas.

Son heteropolisacáridos (polisacárido compuesto por más de un tipo de monómero), formado, por un conjunto heterogéneo de polisacáridos, a la vez formados por un solo tipo de monosacáridos unidos por enlace β - (1,4) (fundamentalmente xilosa, arabinosa, galactosa, manosa, glucosa y ácido glucurónico, patosa, orozcayosa), que forman la cadena lineal ramificada. Entre los monosacáridos que más destaca se encuentra la glucosa, la galactosa o la fructosa.

Forma parte de las paredes de las diferentes células de los tejidos del vegetal, recubriendo la superficie de las fibras de la celulosa y permitiendo el enlace de la pectina. Es importante

considerar que este compuesto varía dependiendo de la edad y variabilidad de las especies cultivadas y mejoradas. La hemicelulosa se caracteriza por ser una molécula con ramificaciones, capaz de unirse a las moléculas mediante enlaces que constituyen la pared rígida que protege la célula de la presión ejercida sobre ésta por el resto de las células que la rodea.

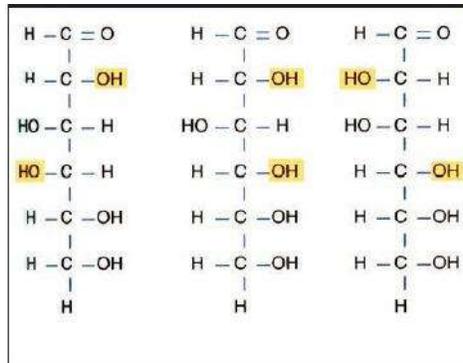


Figura 5. Monómeros constituyentes de las hemicelulosas. a) Galactosa; b) Glucosa; c) Manosa.

Extraíbles.

Existen numerosos compuestos que pueden tener gran influencia en las propiedades y calidad de la madera, y por ende en los efluentes de la industria de la celulosa y papel, aunque ellos contribuyan sólo en algún porcentaje en la masa total de la misma. A este grupo de compuestos se le denomina **sustancias extraíbles** de la madera. Los componentes químicos aquí presentes son de diferentes clases y pueden ser divididos a su vez, y de forma más simple, en componentes orgánicos y componentes inorgánicos, siendo estos últimos en los que se pueden encontrar ciertos iones metálicos que son esenciales para el desarrollo normal del árbol. Entre los compuestos orgánicos se pueden encontrar hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas, ácidos alifáticos, terpenos, ácidos resínicos, ácidos grasos, ceras, glicéridos y compuestos nitrogenados (Fengel, D. y Wegener, 1984).

Lignina.

La **lignina** es un polímero aromático heterogéneo que forma parte de los tejidos de sostén de los vegetales. Es única de las plantas vasculares, las que crean tejidos que se especializan en funciones tales como el transporte de las soluciones acuosas y el apoyo mecánico. Su principal función es formar la lamela media, que adhiere las fibras unas con otras, lo que le brinda las características de protección y apoyo.

La lignina es el polímero natural más importante, después de la celulosa, en los vegetales superiores; los hongos, líquenes y algas no la presentan. La lignina es uno de los componentes principales de la madera, constituye del 20 al 30% de la materia orgánica del reino vegetal.

Durante más de 150 años de investigación química no se ha logrado revelar la estructura exacta de la lignina. La estructura de la lignina es extremadamente compleja, tiene una red ramificada tridimensional, no presenta una configuración cristalina regular y varía en cada especie de madera. Esta falta de éxito se debe principalmente a tres causas: la lignina en la madera es un polímero que no puede convertirse en sus partes de monómeros, con buenos rendimientos y sin mucha alteración de sus unidades estructurales; las unidades estructurales que comprende el polímero de la lignina no son todas de idéntica estructura, ni están ligadas una a otras de la misma manera; por último, es difícil aislar la lignina tanto de una madera como asociarla en la madera (McCarthy, 1957).

La molécula de lignina presenta un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropiólicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, polímero amorfo, característico de la lignina. La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad. Por esta razón no es posible describir una estructura definida de la lignina; sin embargo, se han propuesto numerosos modelos que representan su estructura (Taiz Lincoln, 2006).

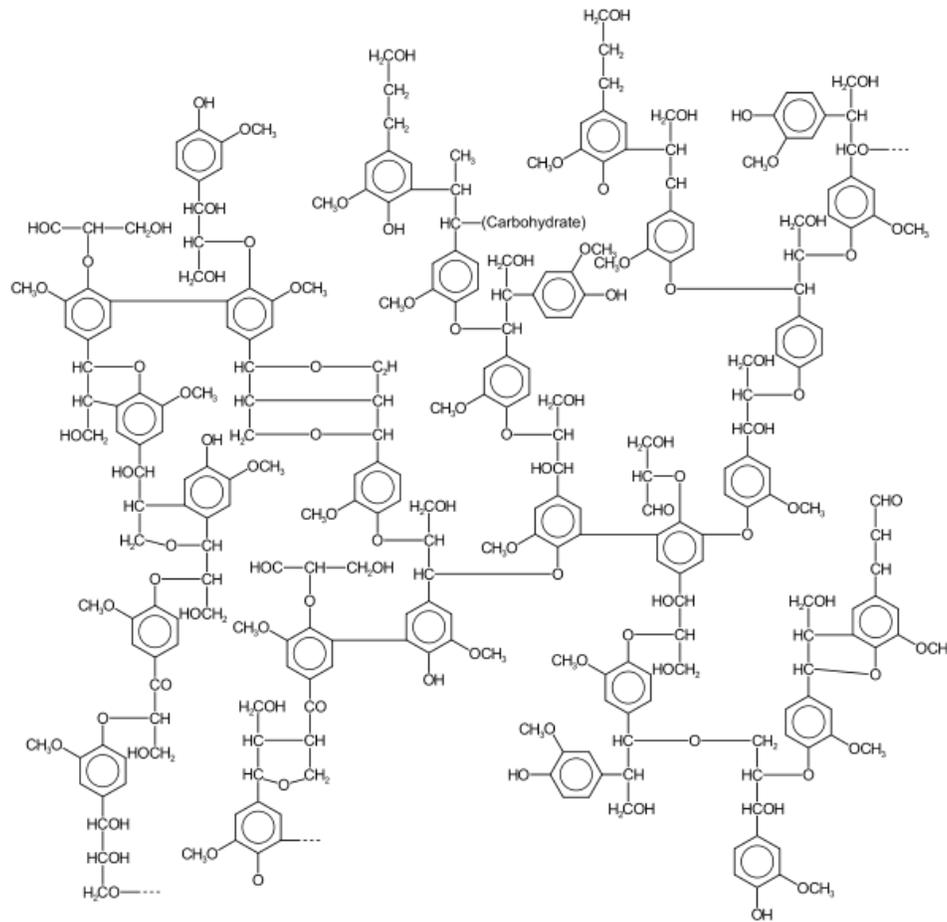


Figura 6. Modelo de la estructura de lignina (Taiz Lincoln, 2006).

Dentro de la producción de papel, la lignina es el ingrediente indeseable de la madera, esta ocasión a la mayoría de los problemas que surgen en el proceso. De no ser por la lignina no resultaría necesario aplicar reactivos fuertes alcalinos o ácidos para la deslignificación química de la madera para obtener la pulpa y los productos de papel. Por lo tanto durante la producción de pulpa, la eliminación de la lignina de los tejidos de la madera, es decir, la **deslignificación** es la meta más importante.

2.4. Generalidades de la producción de pulpa.

Para la producción de papel es necesario separar las fibras de la celulosa de los demás componentes de la madera (principalmente lignina) en condiciones de oxidación para dejarla tan pura como sea posible y sin daños. La lignina es una macromolécula aromática tridimensional, de estructura no uniforme, insoluble en cualquier solvente, su eliminación

se da por oxidación, lo que permite romper los enlaces covalentes que existen entre ella y las hemicelulosas y la fragmenta en moléculas de diferentes tamaños, muchas con alta toxicidad (Bertazzoli y Pellegrini, 2002).

Pulpeo.

La fabricación del papel se da por laminación de una suspensión de fibras celulósicas de origen vegetal. Para elaborar dicha suspensión, que se conoce como pulpa, es necesario liberar las fibras de los materiales lignocelulósicos con un tratamiento químico, mecánico o una combinación de ambos.

El principio de los procesos químicos se da por la separación de los tres componentes principales de la materia prima vegetal, es decir, la celulosa, las hemicelulosas y la lignina. Sin embargo no es posible separar estos componentes sin cambiar sus estructuras químicas. Los procesos químicos son efectivos para eliminar la mayor parte de la lignina, sin embargo, también degradan cierta cantidad de celulosa, obteniéndose rendimientos por debajo del propio mecánico, que van de entre 40 y 50 % del material fibroso original.

2.5. Producción de pulpa alcalina.

Existen diversos procesos alcalinos de producción de pulpa de madera, pero los dos principales son los procesos a la sosa y al sulfato. En ambos, el principal producto químico para la acción es el hidróxido de sodio; en el proceso al sulfato se le agrega también el sulfuro de sodio. A pesar de los problemas ecológicos y de las nuevas tendencias en la producción alcalina libre de azufre, la calidad superior de la pulpa y otras ventajas del método al sulfato hacen poco probable que la cocción, utilizando únicamente hidróxido de sodio llegue a utilizarse comercialmente.

El proceso al sulfato surge como una modificación del proceso a la sosa, y fue descubierto por el químico alemán Karl S. Dahl en 1883. Observó que cuando el álcali perdido en el proceso a la sosa se sustituye por sulfato de sodio en vez de hacerlo con carbonato de sodio, el sulfato se reduce a sulfuro durante la incineración del licor gastado. Por lo tanto, la expresión proceso al sulfato es desorientadora, supone que el sulfato es el agente activo de

cocción, aunque en realidad los agentes activos son el hidróxido de sodio y el sulfuro de sodio. La primera instrumentación comercial ocurrió en Suecia en 1885. A este proceso se le dio el nombre de Kraft (que en alemán y sueco significa "fuerte") ya que las pulpas producidas son muy resistentes, sobre todo cuando la cocción termina manteniendo un alto contenido de lignina en la pulpa.

El proceso Kraft es superior al proceso a la sosa en relación con la velocidad de producción de pulpas; puede utilizarse cualquier especie de madera, lo que le da flexibilidad en el suministro de la misma; puede tolerarse una cantidad relativamente grande de corteza en las astillas, mejor rendimiento, calidad, resistencia y los costos de producción, por lo que predomina en la industria alcalina de producción de pulpa.

2.5.1. Pulpa al sulfato o tipo Kraft.

En el proceso de la extracción de celulosa para la fabricación de papel por el método al sulfato, se utiliza madera de pino, eucalipto y de encino como materia prima y licor blanco (sulfato de sodio (Na_2SO_4), hidróxido de sodio (NaOH), Sulfuro de sodio (Na_2S) y carbonato de sodio (Na_2CO_3)) como medio de extracción, a este proceso se le denomina proceso Kraft.

El procedimiento Kraft es el más ampliamente utilizado para la separación de la lignina de la pulpa, elimina aproximadamente el 90% de la macromolécula que forma la pulpa (Bertazzoli e Pelegrini, 2002).

El proceso de obtención del papel a partir de pulpa química incluye los siguientes pasos (Browning B.L. et al., 1969):

- ❖ Recolección de las fibras productoras mediante la deforestación de áreas boscosas, y preparación de la madera;
- ❖ Obtención química de la pulpa mediante el tratamiento con sustancias químicas como sulfitos, sulfitos modificados, sulfatos y sosa, en el proceso de Digestión;
- ❖ Blanqueamiento de la pulpa mediante el uso de agentes blanqueadores tales como cloro, hipocloritos, dióxidos de cloro y peróxido de hidrógeno;

- ❖ Procesamiento de las fibras o refinamiento donde las fibras en suspensión de agua son expuestas a cortado mecánico y esquilado en una cortadora y;
- ❖ Por último, la fabricación del papel mediante una máquina fabricadora que incluye la secuencia de formación de la hoja, compresión y secado.

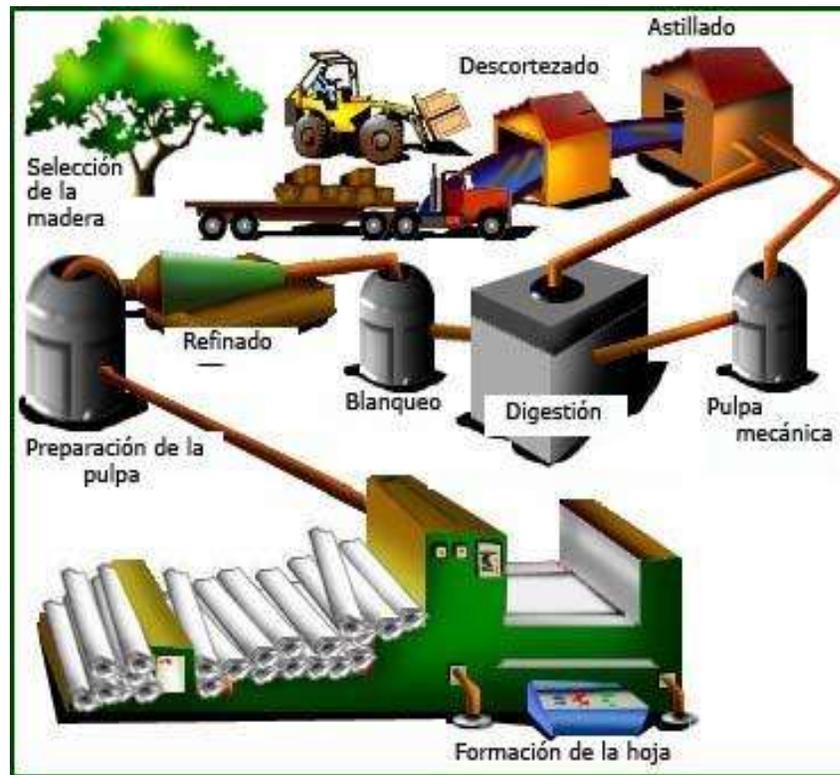


Figura 7. Proceso de producción del Papel.

Obtención de la pulpa.

Selección de la madera: Dependiendo de las características que se busquen, puede tratarse de maderas duras o suaves.

- Las maderas suaves (como la de las coníferas), tiene grandes cantidades de lignina, pero de ellas se pueden obtener fibras largas, y por lo tanto papeles más resistentes.
- Las maderas duras producen fibras más cortas, que generan papeles menos resistentes pero más suaves.

Descortezado: Como su nombre lo indica, se trata de la eliminación de la corteza del tronco del árbol, pues ésta no tiene una cantidad aprovechable de celulosa, pero se reutiliza para la generación de energía.

Astillado: Consiste en introducir los troncos en trituradores, que los reducen a pequeñas astillas.

Proceso de cocción o Digestión de la madera: Se cargan a las astillas y el licor al digestor ya sea intermitente o continuo. El licor blanco se carga para dar la relación correcta de productos químicos y madera, y, en el caso de los digestores intermitentes, el licor negro recirculado procedente de los lavadores se agrega también para alcanzar la relación deseada licor/madera. El digestor se calienta por vaporización directa o indirecta hasta llegar a una temperatura alta, en el margen de 160 a 180 °C, y se mantiene allí hasta alcanzar el grado deseado de cocción. En el caso de las pulpas blanqueables, casi 90% de la lignina se elimina en el digestor (Bertazzoli e Pelegrini, 2002). Las partículas no cocidas de mayor tamaño (nudos) se eliminan utilizando cribas perforadas (nuderás) que habitualmente vuelven al digestor para ser cocidas de nuevo. La pulpa se diluye hasta llegar una consistencia baja, y se eliminan los contaminantes de menor tamaño mediante cribas finas. Dando así un margen de rendimiento de la pulpa del 55 al 60%.

Blanqueo.

La celulosa por sí misma es de color blanco, sin embargo las pulpas que se tienen de procesos químicos son demasiado oscuras. El color de la pulpa se debe principalmente a la lignina residual del proceso de deslignificación de la fibra, y no es posible eliminarla hasta el grado de que la blancura sea satisfactoria en esta etapa. Si toda la lignina se eliminara tanto el rendimiento como la resistencia de la pulpa se reducirían de manera notable debido a la dificultad de controlar la reacción de deslignificación en los digestores.

El objetivo principal de blanqueo es la eliminación de la lignina residual de la pulpa, así como de otros compuestos indeseables, es por ello que este proceso se considera como una continuación de la deslignificación en la etapa de pulpeo. El método más sencillo sería blanquear los compuestos que dan color a la pulpa en lugar de eliminarlos, sin embargo no se puede llevar a cabo el blanqueo de pulpas químicas a una blancura alta sin eliminar la lignina.

2.6. Generación del efluente residual. Etapa de Blanqueo.

Antecedentes del Blanqueo

La palabra blanqueo proviene del vocablo anglosajón *blaecan*, que significa "desteñir". El primer agente de blanqueo fue la luz del sol, con la que se eliminaba el color amarillo de los textiles en Holanda en el siglo XVII. Los holandeses recibían telas procedentes de los países vecinos y las blanqueaban durante el verano extendiéndolas sobre los prados cubiertos de hierba.

A finales del siglo XVIII ya se disponía del cloro y del hipoclorito, pero fue hasta 1930 que se utilizó comercialmente como agente de blanqueo de pulpa. Sin embargo no existía el equipo apropiado para llevar a cabo la cloración a nivel industrial. El próximo paso importante en el blanqueo de la pulpa se dio gracias a la aparición del dióxido de cloro, el cual se conocía desde 1920, pero su primera aplicación comercial tuvo lugar hasta 1946. Debido a los problemas con los equipos además de la elevada toxicidad y el riesgo de explosión del dióxido de cloro, cuando su concentración en fase gaseosa rebasa el 15% (Frederic, *et al*, 1962).

Hacia 1940 se introdujo el peróxido, en forma de sodio o hidrógeno, como agente blanqueador de la pulpa. A partir de entonces se han realizado diversas adaptaciones en la secuencia de blanqueo, donde se reemplaza totalmente al cloro molecular por dióxido de cloro (procesos ECF, *Elementary Chlorine Free*) o por reemplazo total de compuestos de cloro (procesos TCF, *Total Chlorine Free*). Estos procesos no eliminan totalmente el impacto ambiental de las descargas líquidas, en el primer caso por la persistencia de algunos compuestos organoclorados, y en el segundo por la necesidad de agregar grandes cantidades de quelantes de hierro, tales como EDTA y DTPA, que generan un nuevo problema de contaminación (Libergott, 1996).

Proceso de Blanqueo de la pulpa.

Una vez obtenida la pulpa pasa al proceso de blanqueamiento, el cual tiene por objetivo buscar una alta brillantez, como en los papeles utilizados para escritura e impresión, esta etapa es una de las principales fuentes de contaminación del agua.

Las celulosas y las hemicelulosas son de color blanco, sin embargo el color de la pulpa obtenida de la digestión química, es amarilla o pardo. Los grupos funcionales predominantes de la lignina residual son los cromóforos, que mediante un mecanismo oxidativo se convierten en estructuras químicas capaces de absorber la luz; estos compuestos son los responsables del color de la pulpa. Los iones de metales pesados como el hierro y cobre, también son capaces de formar complejos coloreados con los grupos fenólicos. Los materiales extractivos pueden también contribuir al color cuando se extraen las pulpas de maderas resinosas.

Para producir pulpas de alta calidad y estables, se deben utilizar métodos multietapa de blanqueo que elimina la lignina residual de la pulpa. Las primeras etapas de blanqueo se pueden considerar como una continuación del proceso de deslignificación inicial en la cocción. Las últimas etapas emplean agentes oxidantes para eliminar color residual. El proceso de blanqueo debe garantizar que la pulpa mantenga las características de resistencia y demás propiedades físicas de la misma.

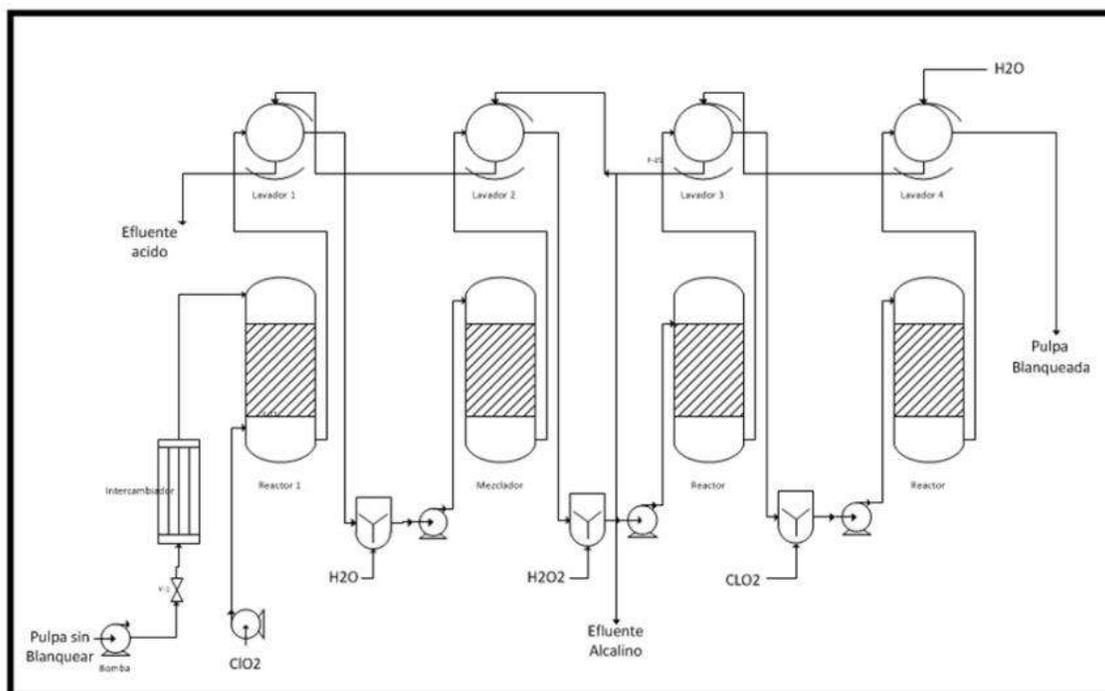


Figura 8. Secuencia del proceso de Blanqueo.

Actualmente, en la industria de la celulosa y papel, el proceso de blanqueo tiene un sistema multietapas de las cuales destacan las siguientes:

- ❖ Extracción ácida (**D**). En la cual se utiliza dióxido de cloro (ClO_2) e hipoclorito de sodio (NaClO) en solución.
- ❖ Extracción alcalina. Esta se puede dividir en dos fases, en una primera etapa utiliza solamente hidróxido de sodio (NaOH) (**E**), seguida de una etapa de hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en solución (**D/P**).
- ❖ En una cuarta etapa se utiliza nuevamente dióxido de cloro (ClO_2) en solución (**D**), lo cual le da un alto grado de blancura, estabilidad y resistencia a la pulpa.

Etapa ácida

El proceso de blanqueo, tiene una etapa inicial de lavado ácido en donde se agrega dióxido de cloro (ClO_2) en solución. La adopción del dióxido de cloro para el blanqueo se debe a que este compuesto exhibió una notoria afinidad por la lignina de la madera, en tanto que sólo tiene un pequeño efecto sobre la estructura de la celulosa. Por consiguiente será posible blanquear una pulpa química a un nivel elevado de blancura G. E. (90 %) utilizando únicamente dióxido de cloro y sosa cáustica. Tal procedimiento, aunque produce una pulpa de alta calidad, no es económico en condiciones actuales (Pomilo, 1921).

Aunque las estructuras fenólicas libres se oxidan más rápidamente, el dióxido de cloro también puede destruir las unidades de fenilpropano no fenólicas y los enlaces dobles presentes en los cromóforos de la pulpa. Como resultado de la depolimerización y formación de grupos carboxilo, la lignina modificada se disuelve durante el tratamiento con dióxido de cloro y en la etapa de extracción alcalina con hidróxido de sodio, que usualmente es la que sigue.

La corriente residual de esta etapa se caracteriza por tener un pH muy ácido producto de la disociación del dióxido de cloro (ClO_2) en ácido clorhídrico (HCl) y H_2O . Los productos de ésta disociación no presentan componentes con carga y por lo tanto no contribuyen con partículas coloidales, además de no contribuir con color al sistema (Gabriel Martínez H., 2010).

Extracción alcalina.

Posteriormente se realiza un lavado en medio básico con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) e hidróxido de sodio (NaOH) en solución. La extracción de pulpa en medio alcalino no es un blanqueo en el sentido de que se logre aclarar la pulpa, en realidad la extracción alcalina oscurece la pulpa, sin embargo ésta cumple varios propósitos útiles en el blanqueo de la pulpa química.

El primer efecto, consiste en neutralizar los ácidos y los grupos acídicos formados en la etapa anterior. Por otro lado se sabe que la mayoría de los componentes generados en la cloración son insolubles en el agua, pero solubles en el medio alcalino. La lignina clorada contiene una alta cantidad de grupos ácidos, los cuales son solubles en su forma aniónica. Algunas de estas sustancias cloradas se descomponen mediante el álcali para formar compuestos con peso molecular más bajo. Las pulpas al sulfato son más difíciles de extraer que las pulpas al sulfito, es por ello, que una buena extracción alcalina es fundamental para lograr un total blanqueo de estas pulpas (F. Loschbrandt, et al., 1939).

El de peróxido como agente blanqueador se aplicó por primera vez a pulpas mecánicas, pero en las pulpas al sulfato se utiliza el peróxido en una o más etapas de blanqueo. El peróxido de hidrógeno se emplea en condiciones alcalinas para producir aniones de peróxido (HO_2^-)₃, que son las especies activas del blanqueo, con lo que se tiene una ganancia de blancura sin ninguna etapa adicional. El incremento de la aplicación del peróxido de hidrógeno, permite reducir la cantidad de reactivos de blanqueo como cloro, dando como consecuencia una disminución en la salida de compuestos clorados en los efluentes.

De manera general se puede afirmar que, estos reactantes remueven el color de la celulosa pero a su vez producen una corriente con un pH alcalino, una alta conductividad por la disociación iónica y un alto contenido de partículas con carga eléctrica que producen el color de la solución resultante (Gabriel Martínez H., 2010).

2.7. Impacto ecológico de la industria de la pulpa y papel.

La industria de la pulpa y papel actualmente atraviesa a nivel mundial una situación muy complicada, debido a todos los problemas que debe enfrentar, no sólo la limitación de los recursos forestales, sino también la escasez de capital, materias primas, y el más importante de todos: el impacto que la industria tiene sobre el ambiente. Debido a que las legislaciones en materia ambiental son cada vez más severas, por lo que está obligada a hacer más eficientes sus procesos y reducir las emisiones de contaminación.

El objetivo de los esfuerzos para controlar la contaminación es dejar inalterable el ambiente natural. Dentro del proceso de producción de pulpa y papel, los focos más importantes donde se ha centrado la investigación para reducir la contaminación son las emisiones a la atmósfera, pero sobre todo los efluentes generados en los procesos de cocción y blanqueo, que por su propia naturaleza son altamente contaminantes.

Actualmente, los efluentes de las plantas de blanqueo constituyen el problema más grave para la industria de la pulpa y papel. Las investigaciones acerca de la composición del licor de blanqueo gastado, y los estudios en cuanto a los métodos para reducir esta fuente de contaminación ambiental, representa el mayor interés relacionado con las investigaciones acerca de la pulpa.

2.8. Efectos ambientales causados por los efluentes de blanqueo.

El licor gastado sin tratar, procedente del proceso de cocción, contiene una cantidad mucho mayor de materia orgánica que el desperdicio del licor de blanqueo, pero solamente una pequeña parte de las sustancias orgánicas de la cocción con sulfato sale de la fábrica como líquido. Es por ello que las salidas de la planta de blanqueo constituyen la parte más grande de carga de desperdicios orgánicos totales que salen de la fábrica de pulpa. Sólo el blanqueo puede alcanzar valores superiores a 60% de la carga orgánica del efluente industrial (Nolasco *et al.* 2000).

La toxicidad de los efluentes líquidos de la planta de blanqueo, han sido objeto de amplios estudios. En un estudio muy amplio se determinaron la DBO, TOC, y la toxicidad de más de 1000 muestras tomadas de los flujos de los procesos y de los efluentes de diversas

fábricas de producción de pulpa Kraft blanqueada. El flujo más tóxico del proceso fue el correspondiente a la primera extracción alcalina. El agua Blanca no tratada y el efluente de la primera etapa de cloración seguían en cuanto a su toxicidad (Howard y Walden, 1971).

El tipo de contaminantes presentes en el líquido de salida de la planta de blanqueo es más importante que su cantidad, debido a su toxicidad ya que pueden tener efectos cancerígenos, mutagénicos y generan bioacumulación en los peces y otras formas de vida acuática.

Estos efluentes causan grandes daños si son descargados en los cuerpos de agua sin algún tratamiento previo, debido a la alta demanda biológica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), compuestos organoclorados (AOX), compuestos aromáticos, sólidos suspendidos (la mayoría fibras), ácidos grasos, taninos, terpenos, resinas ácidas, lignina y sus derivados, azufre y compuestos sulfurados. Mientras que algunos de estos contaminantes se producen naturalmente en los extractos de la madera (taninos, ácidos resínicos, ligninas) son otros compuestos xenobióticos que se forman durante el proceso de fabricación de papel (compuestos clorados, ácidos resínicos y fenoles, dioxinas y furanos) (Ali y Sreekrishnan, 2001).

Los taninos son metabolitos secundarios de las plantas compuestos químicos orgánicos que tienen un sabor amargo, un ligero olor característico y un color que van desde el amarillo al castaño oscuro. Presentan propiedades surfactantes, así que las aguas que los contienen aun en bajas concentraciones, exhiben una marcada tendencia a formar espuma (Cedeño G. V., 2008).

En el proceso de blanqueo se forman cantidades considerables de compuestos orgánicos clorados, particularmente en las etapas de cloración y extracción alcalina estos compuestos pueden determinarse como haluros orgánicos absorbibles (AOX, *Adsorbable Organic Halides*) y cloruros orgánicos totales (TOCI, *Total Organic Chloride*).

El material orgánico clorado puede dividirse en compuestos de alto y bajo peso molecular. La fracción de alto peso molecular no es tóxica directamente, la degradación biológica de

estos compuestos puede aumentar los productos de bajo peso molecular, que son químicamente muy estables, pueden estar asociados con la toxicidad crónica y aguda, además de que son capaces de acumularse en el tejido graso de la biota acuática a través del alimento. En los seres humanos provocan trastornos de los sistemas inmunológico, nervioso y reproductor (Almeida *et al.*, 2004).

El residuo líquido procedente de la planta de blanqueo, es conducido a las plantas de tratamiento, con el objeto de ser purificado, eliminando la mayoría de sustancias nocivas para el medio ambiente antes de devolverlo a los ríos.

2.9. El color como un problema ambiental en los efluentes.

Las características físicas y organolépticas se refieren, en general, a mediciones indirectas de componentes químicos presentes en el agua que pueden o no ser tóxicos. Dentro de este tipo de parámetros se encuentran aquellos relacionados con la calidad estética cuya importancia reside en que el agua debe agradar a los consumidores y no provocarles desconfianza ni perjuicios en sus instalaciones o bienes (Comisión Nacional del Agua, 2007).

El color es importante, ya que da una indicación rápida de la calidad del agua. Además, junto con el olor y el sabor determina la aceptación por parte del consumidor. Hay dos tipos de color: el verdadero, producido por sustancias disueltas y que es el parámetro considerado en la norma mexicana; y el aparente, provocado por las sustancias en solución más el efecto de los sólidos en suspensión (Comisión Nacional del Agua, 2007).

Los cuerpos de agua pueden tener una gran variedad de colores que van desde el azul hasta el rojo, dependiendo de las sustancias químicas disueltas en ella, de los microorganismos presentes, e incluso por las rocas que se encuentran en las aguas (Gabriel Roldán Pérez, 2012). Desde el punto de vista limnológico el agua presenta un color verdadero (color específico) debido a las sustancias en solución o materiales en estado coloidal. Por su parte el color aparente del agua se debe al resultado de la acción de la luz sobre los materiales particulados suspendidos, en conjunto con otros factores como el tipo de fondo o reflexión del cielo (Gabriel Roldán Pérez, 2012).

Los efluentes coloreados pueden tener los siguientes efectos ecológicos, los cuales repercuten negativamente en la vida acuática:

- ☒ El color disminuye la transparencia, es decir que, además de entorpecer la visión de los peces, provoca un efecto de barrera a la luz solar, traducido en la reducción de los procesos fotosintéticos en el fitoplancton así como una restricción de la zona de crecimiento de las plantas acuáticas, reduciendo así la productividad de la vida acuática.
- ☒ Los cuerpos coloreados y con iones metálicos como el hierro y cobre, interfieren en el metabolismo normal del de los organismos bajos en la cadena alimenticia.

El blanqueo de la pulpa es la etapa más contaminante del proceso de fabricación de papel y es en los efluentes, los cuales se caracterizan por tener un color muy oscuro, especialmente la extracción alcalina, el que tiene mayor impacto y constituye severos problemas ambientales.

En el caso de una fábrica de pulpa Kraft blanqueada representativa, de la totalidad del color generada en los efluentes del proceso de blanqueo, más del 70% se produce en la etapa de extracción alcalina (J. P. Casey, 1991).

2.10. Procesos de Oxidación Avanzada.

El concepto de Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs) fue establecido por Glaze y colaboradores (C.P. Huang, *et al.*, 1993), quienes los definieron como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO•). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Existen diversos PAOs dentro de los que se encuentran:

- Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
- UV/peróxido de hidrógeno
- UV/O₃
- Foto- Fenton y relacionadas

- Fotocatálisis heterogénea
- Radiolisis γ

Los radicales OH^\bullet pueden modificar la estructura química de compuestos orgánicos recalcitrantes convirtiéndolos en compuestos más simples, de menor masa molecular, menos tóxicos a los microorganismos y, consecuentemente, más biodegradables (P. R. Gogate, A. B. Pandit, 2004).

Las TAOs son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (J.P. Scott y D.F. Ollis, 1995).

Estos procesos poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación del radical hidroxilo (HO^\bullet). Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 – 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 . La Tabla 1, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el HO^\bullet es el oxidante más energético (O. Legrini, *et al.*, 1993).

Tabla 1. Potencial redox de algunos agentes Oxidantes (O. Legrini, *et al.*, 1993).

<i>Especie</i>	<i>E_0 (V 25°C) 1</i>
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

A continuación se mencionan algunas ventajas de los Procesos Avanzados de Oxidación:

- ✓ No sólo cambian de fase al contaminante (como el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- ✓ Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante. Las tecnologías convencionales con oxidantes fuertes, no oxidan completamente la materia orgánica.
- ✓ No generan lodos que a vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- ✓ Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- ✓ No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- ✓ Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- ✓ En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (i.e. incineración).
- ✓ Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- ✓ Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

2.10.1. Peróxido de hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno se ha utilizado durante varios años para el tratamiento de efluentes industriales y de aguas potables, principalmente con el objetivo de remover materia orgánica (US Peroxide, 2013). El H_2O_2 es un oxidante versátil, superior al cloro, dióxido de cloro y permanganato de potasio. Tiene la capacidad de producir radicales hidroxilo vía catálisis, bien sea en presencia o ausencia de radiación (I. L. De Mattos, *et al.*, 2003).

La característica selectiva del peróxido de hidrógeno favorece su uso en diferentes aplicaciones. Simplemente ajustando factores como el pH, temperatura, dosis, tiempo de reacción, adición de catalizadores, el H_2O_2 puede oxidar compuestos orgánicos complejos en compuestos menores, menos tóxicos y más biodegradables, razones para convertir esta aplicación en una solución atractiva para tratamiento de efluentes industriales (Tatiana Rodríguez *et al.*, 2007).

La aplicación del peróxido de hidrógeno y altas concentraciones de radicales OH^{\bullet} origina reacciones competitivas; otro problema en la aplicación del peróxido de hidrógeno en el tratamiento de efluentes se refiere a la baja velocidad de degradación frente a algunas sustancias complejas (F. J. Benítez, 2002). Por lo que se recomienda combinar el H_2O_2 con otros oxidantes (tratamiento híbrido con O_3 y/o UV), favoreciendo así la degradación de los contaminantes.

2.10.2. Radiación Ultravioleta

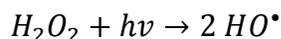
La luz ultravioleta es una radiación electromagnética que está presente en el espectro natural de la radiación solar. El espectro ultravioleta se puede dividir en cuatro bandas: UV- A (315 a 400 nm); UV- B (280 a 315 nm), UV- C (200 a 280 nm) y UV- vacío (40 a 200 nm). Las más utilizadas con fines ambientales son UV- A y UV- C (J. Sobotka, 1993). La luz ultravioleta actúa mediante la interacción con las moléculas presentes en el medio líquido provocando en la mayoría de los casos, una ruptura de los enlaces químicos (Tatiana Rodríguez *et al.*, 2007). Para que la fotólisis ocurra (disociación) es necesario la absorción de un fotón por la molécula y además que la energía del fotón exceda la energía del enlace que se quiere destruir. Se ha probado individualmente la aplicación de la radiación UV en algunos trabajos. Encontrando poca mineralización de los compuestos químicos estudiados, incluso cuando se tienen tiempos de aplicación de radiación relativamente largos (C. Prat, *et al.*, 1988). Por consiguiente se estudian combinaciones entre agentes oxidantes químicos y radiación UV, debido a que algunos procesos oxidativos se consideran lentos en la generación de radicales OH^{\bullet} . Con estas combinaciones, generalmente, se obtienen mejores eficiencias de reducción cuando se comparan con tratamientos individuales.

2.10.3. Combinación UV/ H_2O_2

El proceso combinado UV/ H_2O_2 tiene la capacidad de acelerar la generación de radicales OH^{\bullet} que son capaces de transformar diversos compuestos orgánicos tóxicos o difícilmente biodegradables en productos más biodegradables y menos peligrosos, lo que se traduce en mejoras para la tratabilidad de los efluentes industriales (P. R. Gogate, A. B. Pandit, 2004). El mecanismo ocurre por la acción de la radiación emitida por las lámparas UV que son

capaces de fotolizar las moléculas de H_2O_2 (R. N. Araújo, 2002). El rompimiento del peróxido de hidrógeno puede en algunas situaciones, llevar a la oxidación parcial de compuestos difícilmente biodegradables en elementos más biodegradables, mejorando la eficiencia en un posterior tratamiento biológico.

La ruptura de la molécula de H_2O_2 por fotones, se da con energía superior a la de la unión O–O (que requiere 213 kJ/mol, correspondiente a luz de longitud de onda menor que 280 nm), produce dos moléculas del radical hidroxilo (HO^\bullet) por cada molécula de H_2O_2 :



La fotólisis del H_2O_2 se realiza casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo. Generalmente se usan lámparas de 254 nm, pero como la absorción del H_2O_2 es máxima a 220 nm, sería más conveniente el uso de lámparas de Xe/Hg, más caras, pero que emiten en el rango 210–240 nm (Red CYTED, 2001).

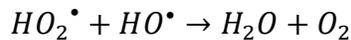
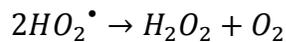
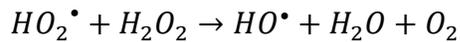
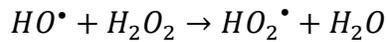
Debe tomarse en consideración que las diferentes condiciones del medio tales como: pH, dosis de H_2O_2 , características del efluente, tiempo de exposición a la radiación UV, entre otras, pueden interferir durante la aplicación del UV/ H_2O_2 en el tratamiento de los efluentes (F. Beltran, *et al*, 1997).

Además del H_2O_2 ($\epsilon_{254} = 18,6 M^{-1} cm^{-1}$), otras especies pueden absorber los fotones. Si los contaminantes se fotolizan directamente, mejora la eficiencia del proceso de destrucción oxidativa. Como la intensidad de la radiación UV decae exponencialmente hacia el seno de la solución, es necesario establecer condiciones de flujo turbulento para renovar continuamente la solución en las cercanías de la fuente luminosa. El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, la base conjugada del peróxido de hidrógeno (HO_2^-) tiene una absorptividad mayor ($\epsilon_{254} = 240 M^{-1} cm^{-1}$) (Red CYTED, 2001).

El uso de UV/peróxido ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar (con las precauciones

necesarias). Como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. Es una fuente efectiva de HO[•], produciendo 2 HO[•] por cada H₂O₂. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, dada la baja sección eficaz de absorción de H₂O₂ a 254 nm, se necesitan altas concentraciones del oxidante (Red CYTED, 2001).

El exceso de peróxido y con altas concentraciones de HO[•], produce reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Las siguientes ecuaciones esquematizan sus posibles recombinaciones (J. H. Baxendale, J. A. Wilson, 1965):



Las reacciones consumen radical hidroxilo (HO[•]) y disminuyen la probabilidad de oxidación, lo que conduce a una disminución del poder oxidativo del proceso. El H₂O₂ captura los radicales reactivos hidroxilo formando un radical menos reactivo, el radical hidropéroxilo o perhidroxilo (HO₂[•]), mucho menos reactivos. Es por ello, que se debe determinar correctamente las dosis óptimas aplicadas de H₂O₂ para evitar un exceso que podría retardar la degradación (T. L. Porto Dantas, 2005).

El método UV/H₂O₂ es uno de los TAOs más antiguos, y ha sido usado con éxito en la remoción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo órgano – clorados alifáticos, aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos) y plaguicidas (O. Legrini, 1993).

3. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

El agua es un recurso muy importante en términos económicos y sociales. Su relevancia es cada vez mayor, al punto de ser ahora uno de los factores críticos que más destaca del desarrollo a nivel mundial.

En México se reporta que más del 30% de las aguas superficiales en el país se encuentran contaminadas (CONAGUA 2010). Gran parte de este problema debido a las actividades industriales, agrícolas y domésticas que generan aguas residuales vertidas en los cuerpos de aguas naturales.

Para combatir el problema de la contaminación del agua dentro de la industria de la producción de pulpa y papel, el método más utilizado actualmente es del tratamiento biológico mediante un sistema de lodos activados. Esto reduce el contenido de cloruros orgánicos y degrada los fenoles clorados, uno de los principales compuestos tóxicos. Sin embargo, el color del efluente no se reduce de manera importante.

El presente trabajo de investigación, queda plenamente justificado por la necesidad de buscar alternativas para el tratamiento de las aguas residuales con altos contenidos color, ya que al reducir color, al mismo tiempo se reducirán otros parámetros como la DQO por la oxidación y/o modificación de los compuestos contaminantes en constituyentes más biodegradables. Con lo que se podrá reincorporar el agua tratada al proceso de producción o bien a otros usos auxiliares del mismo.

4. HIPÓTESIS.

Los métodos de oxidación avanzada como la fotólisis con luz UVC/H₂O₂ reducirán la contaminación por color del agua residual emitida en el efluente alcalino de la etapa de blanqueo del proceso Kraft para obtención de celulosa.

5. OBJETIVOS

Objetivo General.

El objetivo general del presente trabajo de investigación, es dar tratamiento, al agua residual en la industria de la celulosa tipo Kraft, usando un método de oxidación avanzada: fotólisis con luz UVC/H₂O₂ en la sección de blanqueo.

Objetivos Específicos

- ✓ Incrementar la calidad del agua residual proveniente de la etapa de blanqueo de celulosa utilizando métodos avanzados de oxidación (fotólisis) a nivel de laboratorio.
- ✓ Realizar un análisis de varianza a fin de determinar cuáles factores permiten llevar a cabo una degradación de los contaminantes reflejada como una reducción de color del efluente alcalino generado en el proceso de blanqueamiento de celulosa.
- ✓ Buscar las mejores condiciones de operación de dicho método, mediante diversos análisis de superficie de respuesta, para reducir la carga de los contaminantes de: pH, conductividad y sólidos, además de DQO y color.
- ✓ Realizar un análisis económico, para determinar el costo del tratamiento del efluente alcalino del proceso de blanqueo de la planta de producción de pulpa por el método avanzado de oxidación UV/H₂O₂.

6. METODOLOGÍA.

Para llevar a cabo la realización del presente proyecto, se dividió la investigación experimental en diferentes etapas. La siguiente figura esquematiza la metodología general llevada a cabo.

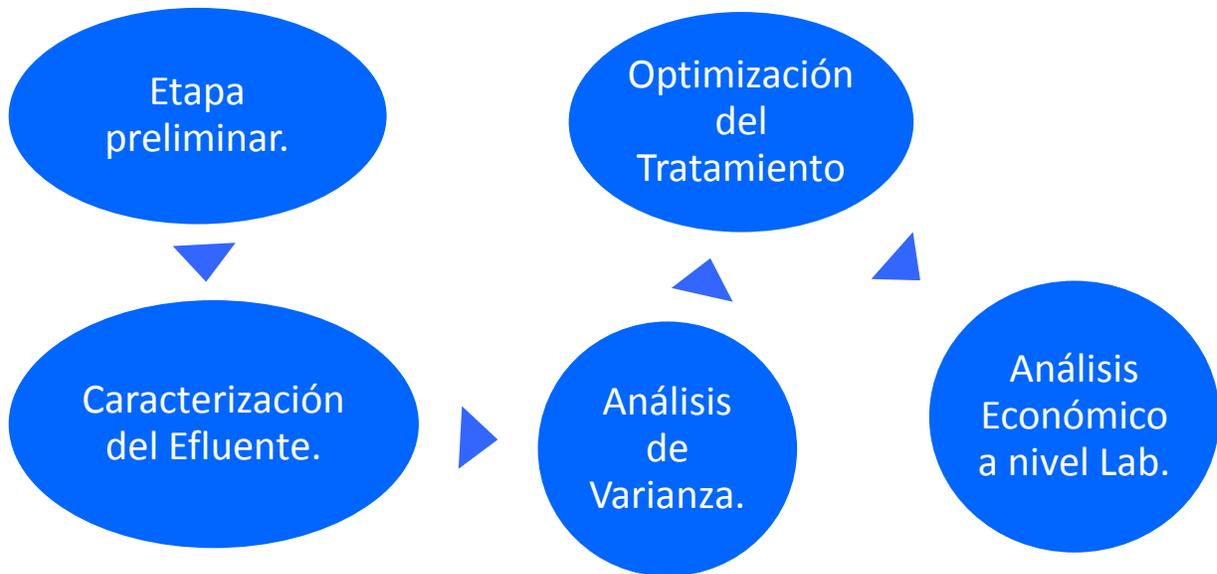


Figura 9. Metodología General.

Etapa preliminar.

Obtención de la pulpa

En esta primera etapa preliminar se trabajó con una sola especie de pino "***Pinus pseudostrobus Lindl***" también conocido como "Pino Blanco", "Pino Ortiguillo", "Pino Canis" o "Pino Pasingo", el cual es típico del municipio de San Juan Nuevo, Michoacán. Con esta especie se llevó a cabo el proceso de obtención de la pulpa al sulfato, desde la etapa de astillado, tamizado y digestión de la astilla, con el objeto de conocer a fondo el proceso Kraft.

Material.

Para llevar a cabo la digestión de la madera se utilizaron las siguientes materias primas:

- ✚ Astilla de madera de pino Blanco tamizada con un espesor de 3 a 7 mm.
- ✚ Licor blanco. Solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S).
- ✚ Agua destilada.

Equipo.

- Tamizador.
- Digestor rotatorio batch “Jayme”.
- Depurador de pulpa

Procedimiento.

Se pesan 0.5 kg de madera seca, los cuales se cargan en el digestor. Se adiciona posteriormente el licor blanco con una concentración de 19% en álcali activo, el cual es obtenido del proceso industrial. A continuación se carga una cantidad suficiente de agua dependiendo de la unidad de la madera para lograr una porción de 3 a 1 (líquidos : sólidos). Se procede a cerrar el digestor, se enciende el equipo y se mantiene la presión de 7 kg/cm² y la temperatura de 160 °C durante 3 horas.

Una vez obtenida la pulpa, se introduce a un lavador donde se depura y se eliminan nudos o restos de astilla sin digerir.



Figura 10. Digestor de astilla.



Figura 11. Depurador de pulpa.

Obtención del efluente alcalino en la etapa de blanqueo.

Posteriormente, una vez obtenida la pulpa, se realiza el blanqueamiento de la celulosa a nivel de laboratorio para obtener el efluente alcalino, con el cual se trabajara como una etapa preliminar de los tratamientos.

Para la obtención del efluente, se desarrolló el proceso de blanqueo al igual que en la actualidad se aplica en la industria de celulosa tipo Kraft, pero a nivel laboratorio. El procedimiento de blanqueo consiste en varias etapas, de las cuales se simulan las primeras dos, la primera con dióxido de cloro y posteriormente se realiza una extracción alcalina.

Etapa de dióxido de cloro

Material.

- ✚ Pulpa previamente obtenida de la etapa de digestión con consistencia de 4%.
- ✚ Dióxido de cloro.
- ✚ Agua destilada.

Equipo.

- Equipo para Baño María.
- Bolsas de polietileno.
- Lavador.

- Termómetro.

El proceso se describe a continuación:

- Se pesa la materia prima para obtener la concentración en base seca deseada.
- Se carga en una bolsa de polietileno la pulpa y se agrega dióxido de cloro al 1% en solución con agua destilada. Esto se realiza manteniendo el parámetro de la etapa en un 4% de consistencia.
- Una vez sellada la bolsa se homogeniza el contenido y se procede a mantener en un baño termostático a 70 °C durante 45 a 60 min.
- Una vez transcurrido el tiempo, la pulpa es filtrada, se lava y se exprime para pasar a la siguiente etapa de extracción alcalina

Segunda etapa. Extracción alcalina.

Material.

- ✚ Pulpa obtenida de la primera etapa del blanqueamiento a 4% de consistencia.
- ✚ Hidróxido de sodio.
- ✚ Peróxido de hidrógeno.
- ✚ Agua destilada.

Equipo.

- Equipo para Baño María.
- Bolsas de polietileno.
- Lavador.
- Termómetro
- Hielera.

A continuación se describe el procedimiento:

- Mezclar pulpa peletizada con hidróxido de sodio con una concentración de 80 g/L al 0.5% en base seca y un pH entre 8 y 9.
- Se adiciona agua destilada a la solución hasta alcanzar una consistencia del 4% y se sella la bolsa.
- Se introduce al baño termostático manteniendo la temperatura a 80°C.
- Se filtra y se procede a la siguiente etapa alcalina con peróxido.

- Los efluentes son de similares características y se almacenan para su posterior tratamiento.

Segunda extracción alcalina con peróxido de hidrógeno.

- Mezclar pulpa peletizada con hidróxido de sodio con una concentración de 80 g/L al 1% en base seca, un pH de 11, peróxido de hidrógeno al 50% alcanzando una concentración de 1.2% en base seca.
- Se adiciona agua destilada a la solución hasta alcanzar una consistencia del 4% y se sella la bolsa.
- La mezcla se pone en un baño maría a temperatura de 70 °C con un tiempo de residencia de 60 min.
- Una vez finalizada esta etapa, el contenido se separa el efluente de la pulpa y ésta se lava con agua destilada hasta alcanzar una consistencia inicial de 4%.
- El efluente es almacenado a 4°C para su posterior caracterización y tratamiento con fotólisis.



Figura 12. Baño Termostático para blanqueo de Pulpa.

Tratamientos preliminares.

La fase de tratamientos preliminares con técnicas avanzadas de oxidación se realizó con el agua residual obtenida en el proceso de blanqueo a nivel de laboratorio. Con el objeto de tener una familiarización con el método, reactivos y determinación de las variables de respuesta.

*Prototipo y arranque de pruebas.**Parámetros a determinar y caracterización del efluente.*

Las variables analizadas para la caracterización y variables de respuesta que se observan después de obtener los efluentes deseados se muestran en la siguiente tabla. Las más relevantes para esta investigación son color y DQO.

Tabla 2. Variables para caracterización del efluente durante la investigación.

Parámetro	Norma
Color	NMX- AA- 045- SCFI- 2001
DQO	NMX- AA- 030- SCFI- 2001
pH	NMX- AA- 008- SCFI- 2000
Conductividad	NMX- AA- 093- SCFI- 2000
Sólidos	NMX- AA- 034- SCFI- 2001
Turbidez	NMX- AA- 038- SCFI- 2001

Obtención del efluente.

Una vez que se conoce el proceso de producción de celulosa y el mecanismo de blanqueamiento de la misma, en la segunda etapa, se tomó del canal parshall (la corriente 16) el efluente alcalino, proveniente de la etapa de blanqueo del proceso industrial, para su caracterización y tratamiento con UV/ H₂O₂.



Figura 13. Canal Parshall donde se obtiene el efluente Alcalino.

Diseño de Experimentos.

A fin de determinar cuáles factores inciden en la degradación de color del efluente residual del proceso de blanqueamiento de la industria de celulosa y papel se realizó un análisis de varianza basado en un diseño de experimentos 2^K . Donde las variables independientes consideradas fueron las siguientes:

Tabla 3. Factores y niveles considerados.

Factor \ Nivel	Nivel Bajo	Nivel Alto
A: pH	3	11
B: [H ₂ O ₂]	2000 mgL ⁻¹	11000 mgL ⁻¹
C: Tiempo de exposición o radiación luz UVC	30 min	120 min

- A. pH.
- B. [H₂O₂].
- C. Tiempo de radiación de luz UVC.

Por lo cual se realizara la siguiente combinación de variables para cada tratamiento:

Tabla 4. Tratamientos para Análisis de Varianza.

Tratamiento	A	B	C
1	-	-	-
a	+	-	-
b	-	+	-
ab	+	+	-
c	-	-	+
ac	+	-	+
bc	-	+	+
abc	+	+	+

Para regular el pH y tener las condiciones que se plantean en el diseño de experimentos, se utilizó ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 1:4) e hidróxido de sodio (NaOH, 2M).

Además se mantuvo como constante:

- ❖ Temperatura de operación = $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.
- ❖ Temperatura de enfriamiento = $18^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.
- ❖ Volumen de Reacción = 2 L.
- ❖ Color inicial = 2300 unidades Pt – Co.
- ❖ Mezcla homogénea.
- ❖ Reactor tipo batch.

Optimización del tratamiento.

Tras conocer las variables que más afectan en el tratamiento para la reducción de color en el efluente, se procedió a determinar las mejores condiciones de operación a fin de minimizar reactivos y lograr una mayor eficiencia en el proceso. Esto mediante diversas herramientas estadísticas de optimización de superficie de respuestas, pruebas de jarras entre otras.

Equipo para la realización del proyecto.

A continuación se mencionan los equipos más importantes para llevar a cabo la caracterización del efluente, análisis de varianza para determinar las variables que influyen en el tratamiento, optimización del TAO y el análisis económico:

- Espectrofotómetro Hach[®] DR/4000U.
- Espectrofotómetro UV/Vis. Jenway[®] 6505.
- Horno Felisa[®]
- Lámpara UV de mercurio de baja presión alta intensidad, en la cual el espectro de emisión predominante es a 253.7 nm. (radiación ultravioleta), con potencia de 250W.
- Mufla Felisa[®].
- Multímetro Conductronic[®]
- Reactor para digestión de viales para DQO Hach[®]

- Reactor fotoquímico Prendo® Foto Q 200.
- Reactor batch modificado para tratamiento del efluente.
- Sistema de enfriamiento Prendo® FC 10.
- Sistema para Prueba de Jarras Temsa® JTR 1010.



Figura 14. Equipo en general utilizado para la realización del proyecto.

7. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

7.1. Proceso de cocción y obtención de efluentes a nivel laboratorio.

Se realizaron dos pruebas de cocción de astilla para la obtención de celulosa tipo Kraft obteniéndose los siguientes resultados:

- Proceso de tamizado para retención de astilla: 85.6%.
- Licor blanco: 94 g/L. de álcali activo.
- Tiempo digestión: 3 h.
- Temperatura: 160 °C.
- No. De Kappa: 19
- Blancura de pulpa: 25% ISO.
- Rendimiento: 45.7%.

Los valores obtenidos del proceso de tamizado indican un alto grado de retención de astilla aceptable, 85.6%, este valor coincide con lo reportado para la madera de *Pinus Douglasiana* (Rutiaga, 2002).

Por otra parte, los valores de número de kappa (17 – 20), porcentaje blancura (25% – 35%) y rendimiento (40% – 55%) coincide con las tablas para maderas duras reportadas en la bibliografía (Rubén Sanjuán Dueñas, 1997).

7.1.1. Primera etapa de blanqueo con dióxido de cloro.

Una vez obtenida la pulpa pasa la primera etapa de blanqueo, donde se obtuvieron los siguientes resultados:

- Dióxido de cloro (ClO₂): 5 g/L.
- Hipoclorito de sodio (NaClO): 36 g/L.
- Celulosa: 100 g de pulpa seca.
- pH: 4.
- Tiempo: 1 h.
- Temperatura: 70 °C.

- Blancura de pulpa: 30% ISO.
- Efluente: se obtiene una corriente de descarga de color amarillo claro, la cual para efectos de esta investigación no se tomó en cuenta.

7.1.2. Segunda etapa de blanqueo con hidróxido de sodio.

A continuación se muestran los reactivos utilizados y los resultados del blanqueo en esta etapa.

- Hidróxido de sodio (NaOH): 80 g/L.
- Celulosa: 100 g de pulpa seca.
- pH: 8.4.
- Tiempo: 1 h.
- Temperatura: 72 °C.
- Blancura: 36.8 % ISO.
- Efluente: el efluente residual presenta un color café muy oscuro, pH de 8, carga orgánica muy elevada con una DQO por encima de 3000 mg/L.

7.1.3. Tercera etapa de blanqueo con peróxido de hidrógeno en medio alcalino.

Tras la primera extracción alcalina, se realizó una segunda extracción con peróxido de hidrógeno en medio básico.

- Peróxido de hidrógeno (H₂O₂): 50% peso.
- Hidróxido de sodio (NaOH): 80 g/L.
- Celulosa: 100 g de pulpa seca.
- pH: 11.
- Tiempo: 2.5 h.
- Temperatura: 78 °C.
- Blancura: 63% ISO.
- Efluente: el efluente de descarga, al igual que en la segunda etapa, presenta una coloración café oscuro, pH de 10.6, además una alta carga orgánica con DQO superior a 3200 mg/L.

7.2. Tratamientos preliminares. Nivel laboratorio.

Los efluentes obtenidos de la etapa de blanqueo a nivel laboratorio fueron sometidos al TAO UV/H₂O₂, mediante el diseño de experimento explicado a profundidad en la metodología (capítulo anterior), con lo anterior se determinaron las variables de proceso para los tratamientos posteriores con el agua residual del proceso industrial.

Tabla 5. Tratamiento preliminar 1. Nivel Laboratorio.

Tratamiento	pH	[H ₂ O ₂] mg/L	Tiempo UV (min)	Color inicial (Pt-Co)	Color final (Pt-Co)	ΔColor
1	3	2000	30	2100	1400	700
A	11	2000	30	2100	1780	320
B	3	11000	30	2100	1400	700
Ab	11	11000	30	2100	1620	480
C	3	2000	120	2100	1440	660
Ac	11	2000	120	2100	1480	620
Bc	3	11000	120	2100	1240	860
Abc	11	11000	120	2100	1140	960

Tabla 6. Tratamiento preliminar 2. Nivel Laboratorio.

Tratamiento	pH	[H ₂ O ₂] mg/L	Tiempo UV (min)	Color inicial (Pt-Co)	Color final (Pt-Co)	ΔColor
1	3	2000	30	2100	1500	600
A	11	2000	30	2100	1760	340
B	3	11000	30	2100	1440	660
Ab	11	11000	30	2100	1700	400
C	3	2000	120	2100	1460	640
Ac	11	2000	120	2100	1520	580
Bc	3	11000	120	2100	1320	780
Abc	11	11000	120	2100	1180	920

Como se puede observar las condiciones controladas desde el proceso de selección de astilla, pulpeo y blanqueo permite obtener un efluente con propiedades constantes como en el caso del color con 2100 unidades Pt – Co.

Con los datos de color final, se realiza la estimación de efectos para determinar si las variables seleccionadas influyen o no en el proceso avanzado de oxidación.

Tabla 7. Estimación de Efectos para tratamientos preliminares.

Factor de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	f calculada
Efecto principal				
A	60025	1	60025	33.8169014
B	105625	1	105625	59.5070423
C	207025	1	207025	116.633803
Interacción de dos factores				
AB	15625	1	15625	8.8028169
AC	99225	1	99225	55.9014085
BC	34225	1	34225	19.2816901
Interacción de tres factores				
ABC	2025	1	2025	1.14084507
ERROR	14200	8	1775	
TOTAL	537975	15		

Se puede observar que tanto los efectos principales como las interacciones de dos efectos influyen positivamente en el tratamiento, f calculada, es superior al total de grados de libertad (15), por lo tanto infieren en la reducción de color del efluente alcalino de la etapa de blanqueo. Sin embargo la interacción de los tres factores no afecta al PAO.

Por lo tanto, podemos mencionar que las variables pH, concentración de peróxido, y tiempo de radiación de luz ultravioleta afectan al tratamiento para la reducción de color del efluente.

7.3. Tratamientos preliminares. Efluente industrial.

Una vez confirmadas las variables para el proceso avanzado de oxidación, se procedió a realizar el tratamiento al efluente industrial, recolectado en el canal parshall, proveniente del proceso de blanqueamiento de pulpa.

Tabla 8. Tratamientos Preliminares. Efluente Industrial 1.

Tratamiento	pH	[H ₂ O ₂] (mg/L)	Tiempo UV (min)	Color inicial (Pt-Co)	Color final (Pt-Co)	ΔColor
1	3	2000	30	4920	3920	1000
a	11	2000	30	2580	1920	660
b	3	11000	30	2520	1780	740
ab	11	11000	30	2260	1840	420
c	3	2000	120	2240	1520	720
ac	11	2000	120	2300	1620	680
bc	3	11000	120	6040	2580	3460
abc	11	11000	120	6000	1780	4220

Tabla 9. Tratamientos Preliminares. Efluente Industrial 2.

Tratamiento	pH	[H ₂ O ₂] (mg/L)	Tiempo UV (min)	Color inicial (Pt-Co)	Color final (Pt-Co)	ΔColor
1	3	2000	30	6040	3840	2200
a	11	2000	30	6040	4420	1620
b	3	11000	30	2500	1720	780
ab	11	11000	30	2500	1960	540
c	3	2000	120	2440	1800	640
ac	11	2000	120	2300	1800	500
bc	3	11000	120	2300	1680	620
abc	11	11000	120	2300	1700	600

Es bien sabido que las variaciones en el proceso industrial para la producción de pulpa, que van desde la elección del tipo de madera, concentración de reactivos, digestión de astilla y blanqueamiento de pulpa, generan diferencias en las características del efluente alcalino (Casey, 1990), una de estas muy notoria, es el color, el cual varía de 2000 hasta más de 6000 unidades Pt – Co, por lo que se requirió establecer condiciones iniciales constantes.

7.4. Caracterización del Efluente Alcalino.

Para la caracterización del efluente alcalino, se siguieron las recomendaciones incluidas en las normas mexicanas para la determinación de cada variable. La **Tabla 10** muestra los valores encontrados.

Tabla 10. Caracterización de la corriente de descarga: **a)** Efluente residual colectado del canal parshall; **b)** Condiciones iniciales constantes del efluente a ser tratado.

Parámetro	a) Valor Promedio (Muestreo)	b) Valor inicial al Tratamiento
D.Q.O. (mg/L)	3780	3550
Temperatura (°C)	60	20
Materia Flotante	Ausente	Ausente
Sólidos Susp. Tot. (mg/L)	1269	198
Conductividad (mS/cm)	3.09	2.11
Turbidez (FAU)	420	100
pH	9.32	Según el tratamiento
Color (u. Pt – Co)	3423	2300

En la **Tabla 10**, el inciso **a)** hace referencia a los valores promedio del muestreo del efluente industrial colectado en el canal parshall; mientras que el inciso **b)** se refiere a una homogeneización de las variables, a fin de mantener condiciones iniciales constantes con las cuales se trabajó, antes de iniciar el tratamiento avanzado de oxidación.

7.5. Diseño de experimentos – Análisis de Varianza.

A fin de determinar la importancia de las variables para la reducción de color en el efluente alcalino de la etapa de blanqueo del proceso industrial, se realizó un análisis de varianza. A continuación se muestran los resultados.

Tabla 11. Resultados para la reducción de color del efluente industrial.

Tratamiento	pH	[H ₂ O ₂] (mg/L)	Tiempo UV (min)	Color inicial (Pt-Co)	Color Final (Pt-Co)	ΔColor
1	3	2000	30	2300	1600	700
a	11	2000	30	2300	1980	320
b	3	11000	30	2300	1600	700
ab	11	11000	30	2300	1820	480
c	3	2000	120	2300	1640	660
ac	11	2000	120	2300	1680	620
bc	3	11000	120	2300	1440	860
abc	11	11000	120	2300	1340	960
1	3	2000	30	2300	1700	600
a	11	2000	30	2300	1960	340
b	3	11000	30	2300	1640	660
ab	11	11000	30	2300	1900	400
c	3	2000	120	2300	1660	640
ac	11	2000	120	2300	1720	580
bc	3	11000	120	2300	1520	780
abc	11	11000	120	2300	1380	920

Posteriormente con la herramienta Minitab[®] obtenemos los resultados del análisis de varianza.

Tabla 12. Análisis de Varianza para la reducción de color del efluente Industrial.

Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		638.75	10.53	60.64	0.000
pH	- 122.50	- 61.25	10.53	- 5.82	0.000
Conc.	162.50	81.25	10.53	7.71	0.000
LUVC	227.50	113.75	10.53	10.80	0.000
pH*conc.	62.50	31.25	10.53	2.97	0.018
pH*LUVC	157.50	78.75	10.53	7.48	0.000
Conc.*LUVC	92.50	46.25	10.53	4.39	0.002
pH*conc.*LUVC	22.50	11.25	10.53	1.07	0.317
S = 42.1307	PRESS = 56800				
R- cuad. =	R- cuad. (pred.) =		R- cuad. (ajustado) = 95.05%		

97.36%	89.44%	
--------	--------	--

La tabla de análisis de varianza (Tabla 12) provee un resumen de los efectos principales y las interacciones. Los **valores p** para nuestro tratamiento, indican que las tres interacciones de dos vías $\text{pH}^*[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($p = 0.018$), pH^*LUVVC ($p = 0.000$), $[\text{H}_2\text{O}_2]^*\text{LUVVC}$ ($p = 0.002$) y los tres efectos principales pH ($p = 0.000$), Concentración $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($p = 0.000$) y tiempo de radiación de luz UV ($p = 0.000$) son significativos a un nivel de significancia $\alpha = 0.05$. Mientras que la interacción de los tres factores a la vez, no tiene efectos significativos para el tratamiento.

La gráfica normal de efectos estandarizados (Figura 15), gráfica normal de efectos (absolutos) estandarizados (Figura 16) y gráfica de Pareto de los efectos (Figura 17) permiten identificar visualmente los efectos importantes y comparar la magnitud relativa de los diversos efectos.

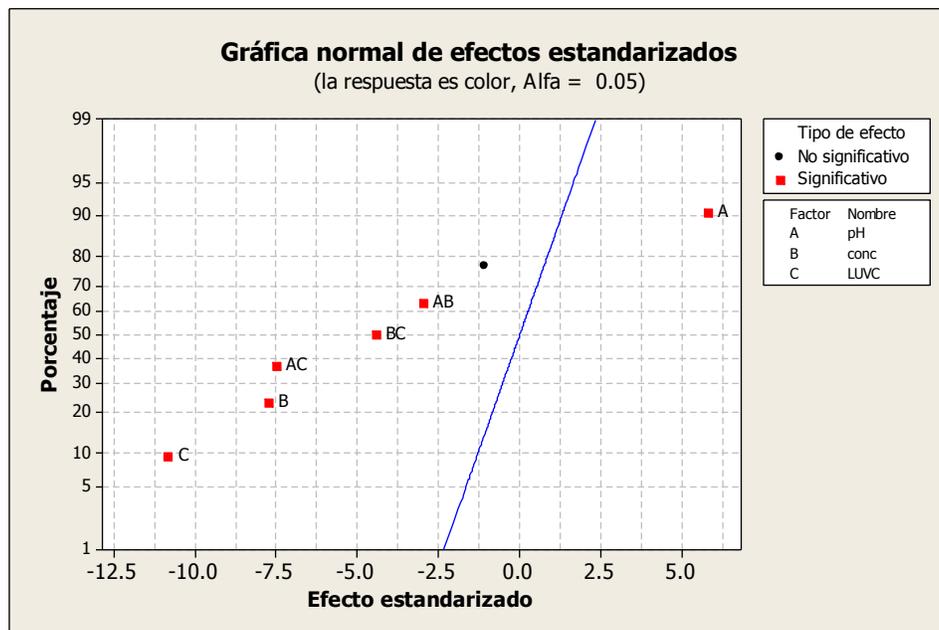


Figura 15. Gráfica normal de efectos estandarizados.

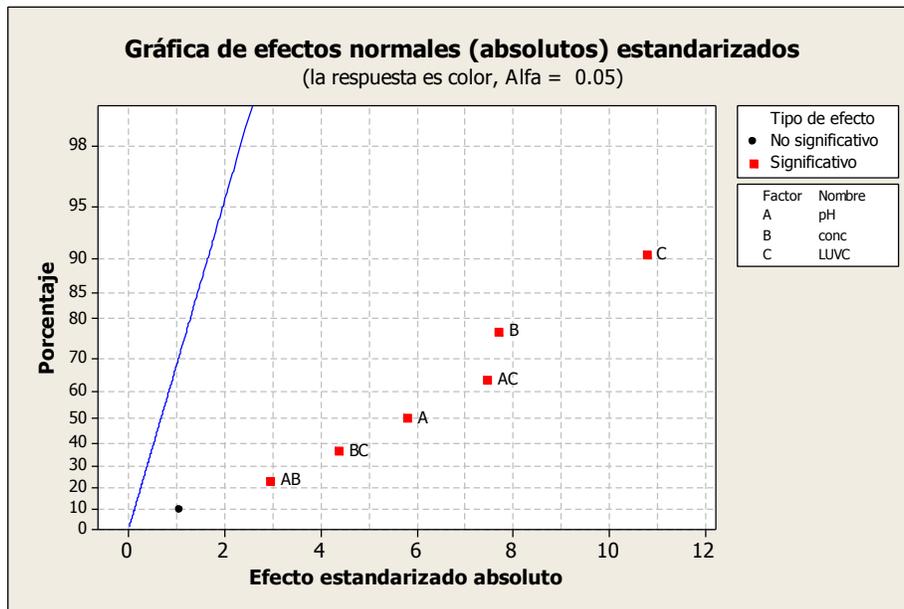


Figura 16. Gráfica normal de efectos (absolutos) estandarizados.

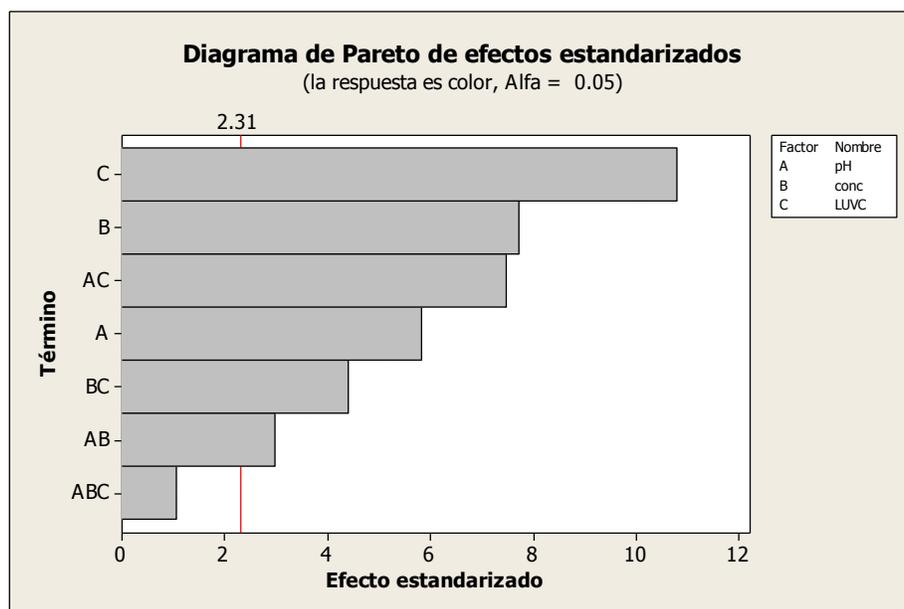


Figura 17. Diagrama Pareto de Efectos.

Se puede apreciar en el diagrama Pareto, que el efecto más significativo es la radiación de luz UV, la concentración de peróxido en el efluente, la interacción del pH con la radiación de luz UV, seguidos por el factor independiente pH. Las interacciones concentración – luz UV y pH – concentración también fueron significativas pero en menor magnitud.

A continuación se analizará la influencia de cada una de las variables de manera independiente en el tratamiento.

Efecto del pH.

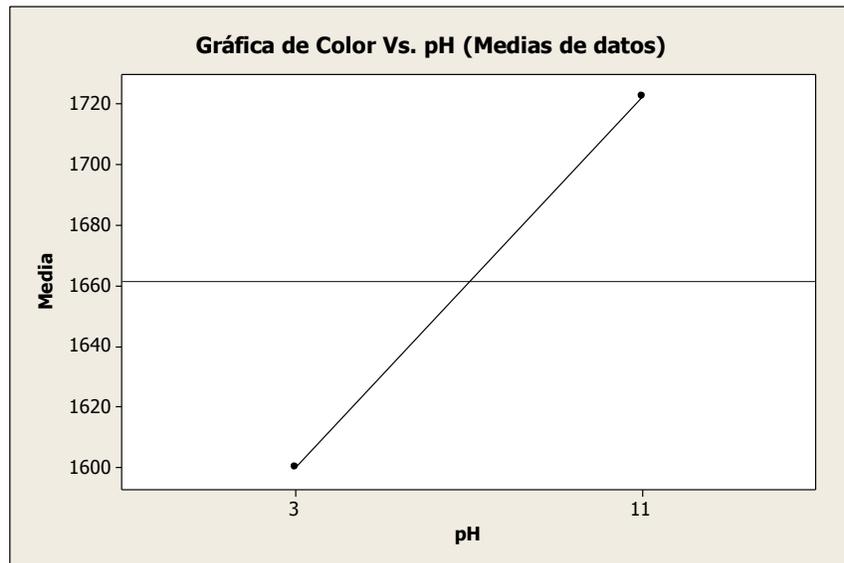


Figura 18. Color Vs pH.

En la gráfica anterior se puede apreciar que el cambio de pH tiene un efecto significativo en el color del efluente, a medida que se disminuye el pH, la coloración del efluente también lo hace.

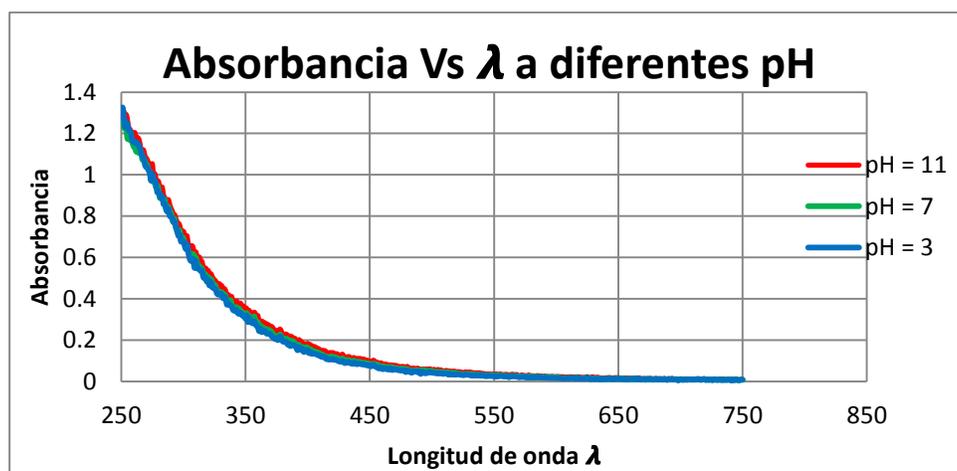


Figura 19. Absorbancia Vs λ a diferentes pH.

En el estudio de absorbancia realizado a diferentes pH, se pudo observar que ésta varía conforme el pH de la solución. Si se disminuye el pH, la absorbancia también decrece, esto se debe al efecto **Hipocrómico**, el desplazamiento que provoca que se disminuya la absorbancia de la sustancia. Por el contrario si el pH de la solución aumenta, provoca un efecto **Hiperocrómico**, el desplazamiento que provoca que se incremente la absorbancia de la sustancia y con ello el color de la sustancia.

Estos efectos quedan demostrados visualmente en la Figura 20, donde al mismo efluente, únicamente se le modificó el pH. La solución con pH de 11, se le puede distinguir una mayor coloración, café muy oscuro, en comparación con la solución con la solución con pH de 3, la cual presenta un color café tenue.



Figura 20. Efecto visual del pH en la coloración del efluente.

Concentración de peróxido.

A diferencia del pH, el efecto de $[H_2O_2]$, tiene un mejor rendimiento en la disminución de color cuando se pasa del nivel bajo al nivel alto. Esto se debe a que a mayor concentración de peróxido se puede obtener una mayor concentración de radicales hidroxilo, sin embargo se deben tomar en cuenta las reacciones competitivas que se generan cuando se rebasa la concentración óptima de peróxido.

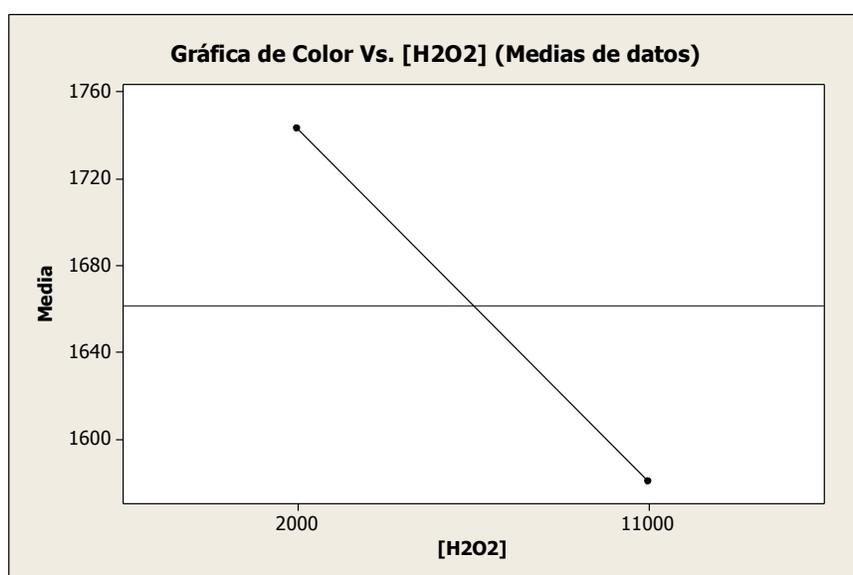


Figura 21. Color Vs Concentración.

Tiempo de radiación de Luz UVC.

De manera similar, el tratamiento para la reducción de color por efecto de la radiación de luz ultravioleta, tienen mejor rendimiento cuando el tiempo de radiación de la luz UV se incrementa de 30 a 120 minutos.

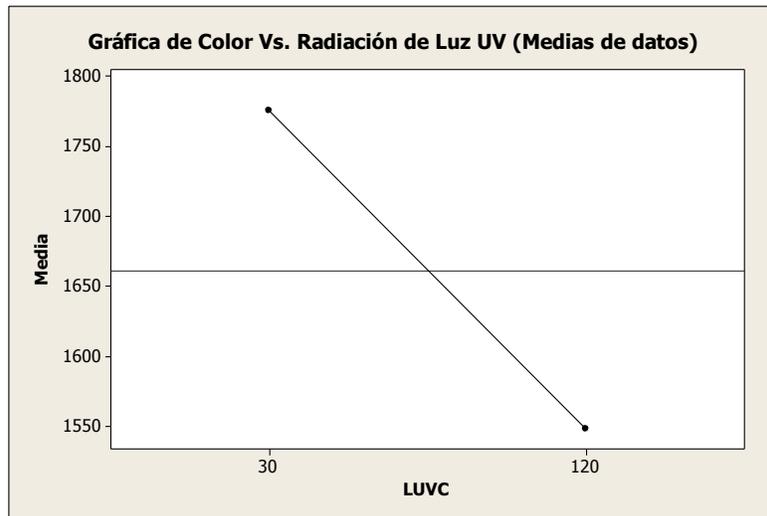


Figura 22. Color Vs Luz UV.

El efecto de la radiación UV por si sola, es decir, sin la adición de peróxido de hidrógeno, permite la reducción de color hasta casi 500 unidades Pt - Co durante un tiempo de irradiación de 120 minutos.

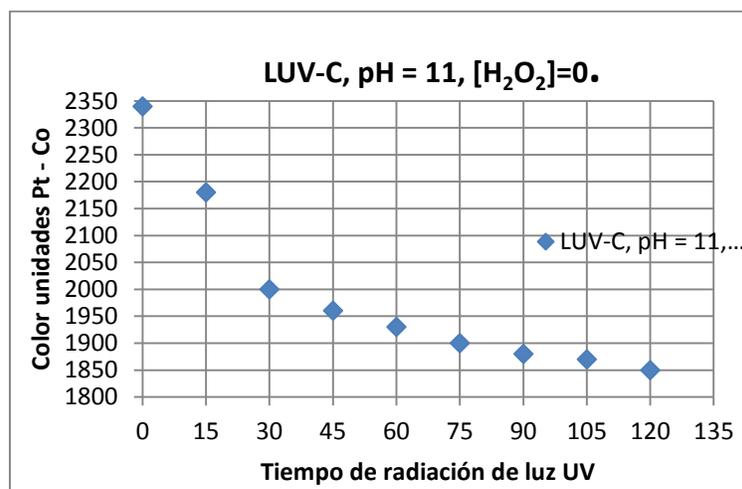


Figura 23. Variación del color por efecto de la luz UV.

De manera resumida, en la Figura 24, podemos observar que tanto la concentración así como el tiempo de radiación de luz ultravioleta tienen mejores rendimientos para la disminución de color del efluente cuando se utiliza el nivel alto de la variable. Por otra parte el pH, permiten una mayor remoción de color en el nivel bajo. También se puede apreciar que el efecto de la radiación de luz ultravioleta es el más significativo de los tres, corroborando así los resultados obtenidos en el diagrama Pareto.

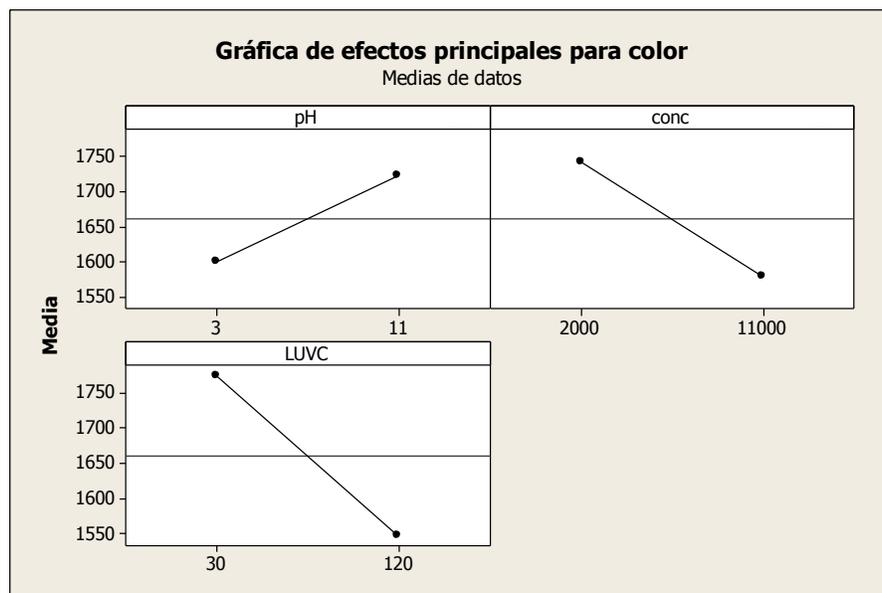


Figura 24. Resumen efectos principales para reducción de color.

Una vez identificados los efectos independientes de cada variable para la remoción de color del efluente alcalino, debemos tomar en cuenta las interacciones que se presentan entre los efectos, lo que nos permite emitir un mejor juicio donde el rendimiento para la remoción de color tenga las mejores condiciones.

A continuación se analizarán las interacciones entre los efectos.

Interacción pH – Concentración de peróxido.

En la Figura 25, se puede apreciar que la combinación del pH con la concentración de peróxido produce un aumento en el rendimiento para la remoción de color cuando la concentración se incrementa del nivel bajo al nivel alto. Obteniéndose el mejor tratamiento cuando el pH es 3, sin embargo esta relación no es tan efectiva para la eliminación de contaminantes, debido a la generación de reacciones competitivas cuando la concentración de peróxido sobrepasa un óptimo reduciendo así el poder oxidativo por la disminución de la concentración del radical hidroxilo (OH^{\bullet}).

Por el contrario cuando el pH se eleva, afecta la carga de los compuestos orgánicos si son ácidos o bases débiles. Las propiedades de absorción de luz y reactividad del compuesto pueden ser afectados por su carga, en consecuencia el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ puede ser más eficaz a pH más alto, especialmente si la matriz de fondo de agua absorbe mucha luz UV generando mejores resultados en la oxidación de los contaminantes (Crittenden et al., 2012).

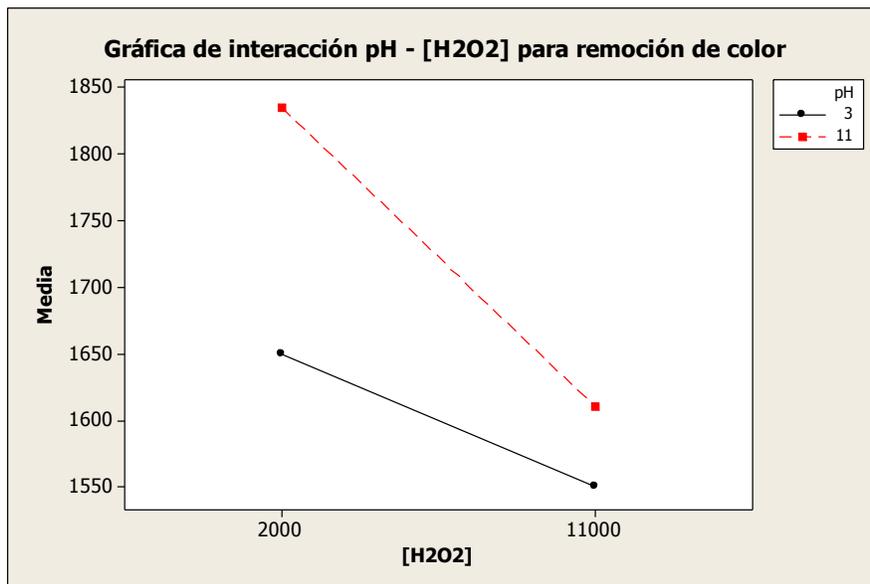


Figura 25. Interacción pH – $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Interacción Concentración de peróxido – Luz UV.

Cuando se presenta la interacción de la concentración de peróxido de hidrógeno y la radiación de luz ultravioleta (Figura 26), observamos que la eficiencia para la remoción de color aumenta cuando la concentración de peróxido y el tiempo de radiación de luz UV se encuentra en el nivel alto.

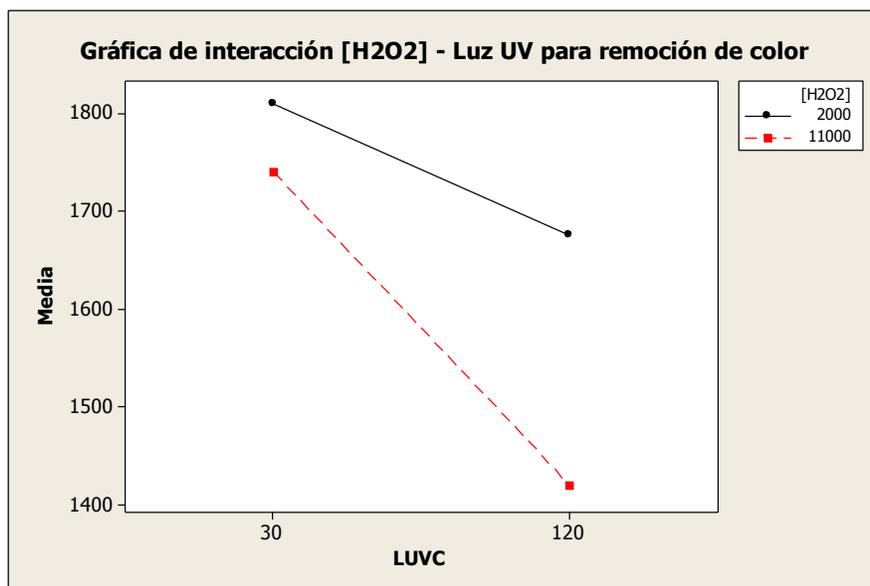


Figura 26. Interacción [H₂O₂] – Luz UV.

Esta relación además de favorecer la reducción de color, permite una mejor degradación de los contaminantes gracias a que la acción de la luz ultravioleta permite acelerar la fotólisis de las moléculas de peróxido generando una mayor concentración del radical hidroxilo (OH[•]) y con ello un mayor poder oxidativo.

Interacción pH – Luz UV.

Cuando se da la interacción pH – luz ultravioleta para la remoción de color, se puede apreciar mejor rendimiento cuando ambos factores se encuentran en el nivel alto. La capacidad de la luz ultravioleta de degradar contaminantes por sí sola se incrementa cuando el pH tiende a 11. Esto se explica por la mayor presencia de compuestos cromóforos de fácil degradación a pH básicos (C. Prat, et al., 1988).

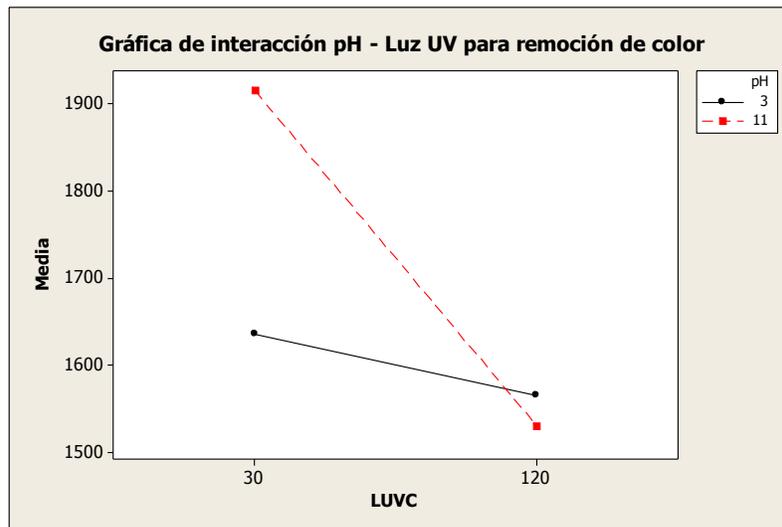


Figura 27. Interacción pH – Luz UV.

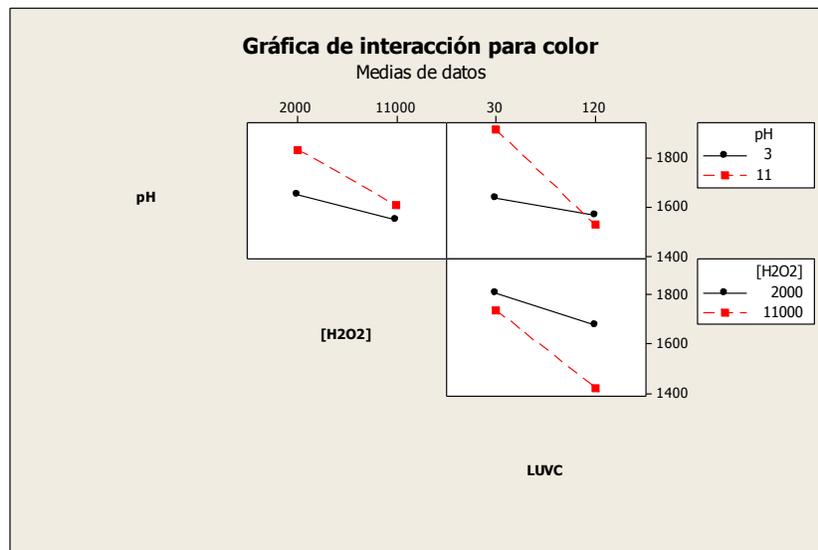


Figura 28. Resumen de Interacciones para reducción de color.

De manera general, podemos apreciar que las interacciones que se dan entre las variables (Figura 28), tienen una influencia significativa para la remoción de color en el efluente alcalino del proceso de blanqueo de celulosa tipo Kraft. El mayor impacto se da con la interacción de pH – Luz UV, seguido por la interacción $[H_2O_2]$ – Luz UV y la interacción pH – $[H_2O_2]$ en menor magnitud.

Una vez analizados los efectos de las variables independientes así como las interacciones que se presentan entre ellas, los datos obtenidos en los distintos tratamientos del análisis de varianza se pueden presentar en una gráfica de cubos (con medias de los datos), la cual muestra los pronósticos para cada combinación de niveles de factores (Figura 29).

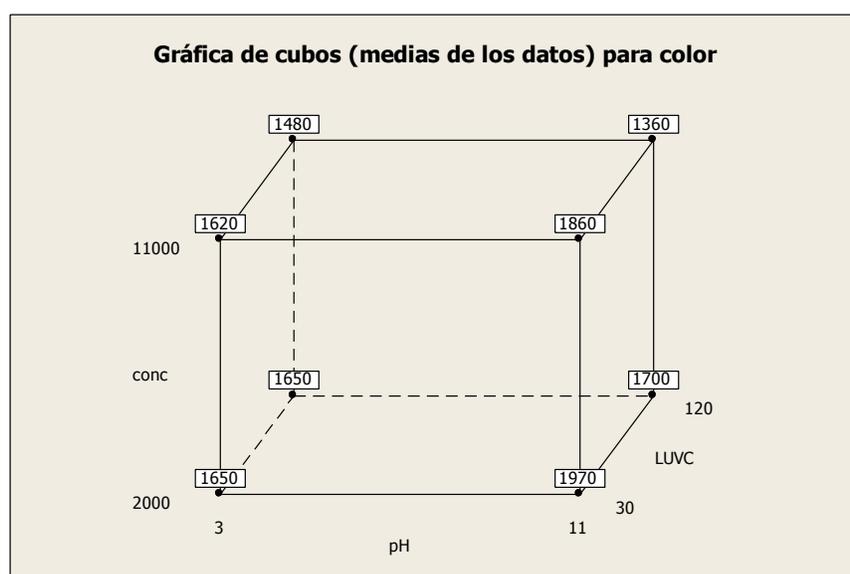


Figura 29. Diagrama de Cubos para remoción de color.

Se puede observar, que el mejor tratamiento para la reducción de color, se presenta cuando las tres variables se encuentran en el nivel alto, permitiendo una reducción de color de alrededor de 1000 unidades Pt – Co.

En la Figura 30, se pueden observar los distintos efectos en el efluente, para la remoción de color, como resultado de los diversos tratamientos y variaciones de los niveles de cada factor.



Figura 30. Diversos tratamientos para el análisis de Varianza.

7.6. Análisis de la superficie de respuesta del proceso avanzado de oxidación.

Para llevar a cabo el análisis de la superficie de respuesta del tratamiento, se recurrió a la utilización de un diseño de Box– Behnken el cual permite una estimación eficiente de los coeficientes de primer y segundo orden. En virtud de que los diseños de Box– Behnken tienen menos puntos de diseño, la aplicación de este tipo de diseños podría resultar menos costosa que ejecutar diseños compuestos centrales con el mismo número de factores. La siguiente Figura muestra un diseño Box– Behnken de tres factores. Los puntos del diagrama representan las corridas experimentales que se realizaron:

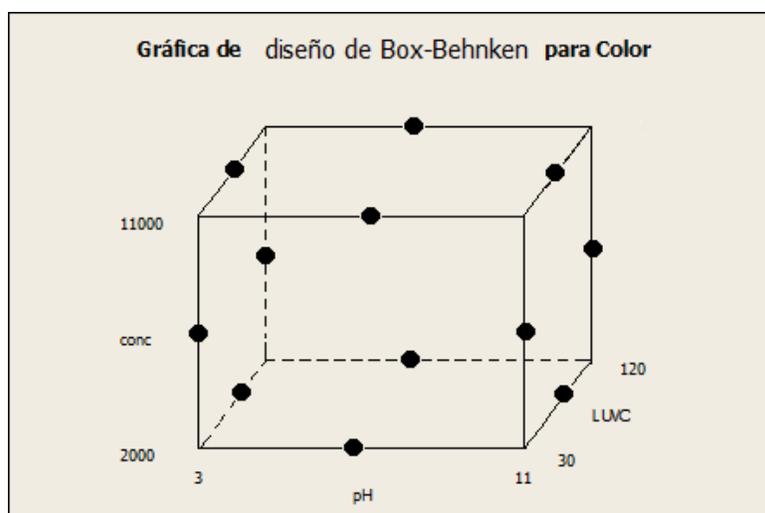


Figura 31. Corridas Experimentales para la optimización.

Tabla 13. Tratamientos del diseño Box – Behnken.

Tratamiento	pH	[H ₂ O ₂] (mg/L)	Tiempo UV (min)	Color inicial (Pt-Co)	Color Final (Pt-Co)	Δ Color
1	3	2000	75	2300	1600	700
2	11	2000	75	2300	2020	280
3	3	11000	75	2300	1700	600
4	11	11000	75	2300	1520	780
5	3	6500	30	2300	1520	780
6	11	6500	30	2300	1780	520
7	3	6500	120	2300	1440	860
8	11	6500	120	2300	1360	940
9	7	2000	30	2300	1860	440
10	7	11000	30	2300	1660	640
11	7	2000	120	2300	1680	620
12	7	11000	120	2300	1540	760
13	7	6500	75	2300	1840	460
14	7	6500	75	2300	1660	640
15	7	6500	75	2300	1640	660

Tabla 14. Análisis de Varianza de optimización para reducción de color.

Análisis de varianza de Color						
Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	CM Ajust.	F	P
Regresión	9	383807	383807	42645.2	7.07	0.022
Lineal	3	170500	170500	56833.3	9.42	0.017
pH	1	22050	22050	22050.0	14.95	0.001
Conc	1	68450	68450	68450.0	11.35	0.020
LUVC	1	80000	80000	80000.0	13.26	0.015
Cuadrado	3	93507	93507	31168.9	5.17	0.054
pH*pH	1	23680	24626	24625.6	4.08	0.099
Conc*Conc	1	27816	22656	22656.4	3.76	0.110
LUVC*LUVC	1	42010	42010	42010.3	6.96	0.046
interacción	3	119800	119800	39933.3	6.62	0.034
pH*Conc	1	90000	90000	90000.0	14.92	0.012
pH*LUVC	1	28900	28900	28900.0	4.79	0.000
Conc*LUVC	1	900	900	900.0	9.63	0.011
Error residual	5	30167	30167	6033.3		
Falta de ajuste	3	5900	5900	1966.7	0.49	0.775
Error puro	2	24267	24267	12133.3		
Total	14	413973				

La Tabla 14 del análisis de varianza de optimización para la reducción de color, resume los términos lineales, los términos cuadrados y las interacciones. Los valores p pequeños para las interacciones ($p = 0.034$) y los términos cuadrados ($p = 0.054$) sugieren que existe una curvatura en la superficie de respuesta. Valores p pequeños para la interacción $\text{pH} - [\text{H}_2\text{O}_2]$ ($p = 0.012$), interacción $\text{pH} - \text{Luz UV}$ ($p = 0.000$), la interacción $\text{Luz UV} - [\text{H}_2\text{O}_2]$ ($p = 0.011$), el término cuadrado de la Luz UV ($p = 0.046$), al igual que los términos para las variables lineales independientes, indican que estos efectos son estadísticamente significativos, corroborando lo obtenido en la etapa inicial para conocer los efectos de las variables.

Para modelar adecuadamente la superficie de respuesta, se ajustó a un modelo cuadrático completo. Para el modelo cuadrático completo, se obtuvo el **valor p** para falta de ajuste de 0.775, lo que sugiere que este se ajusta adecuadamente a los datos.

En la figura siguiente se muestra los resultados obtenidos en las corridas experimentales del diseño Box – Behnken para la reducción del color, estos se utilizan para determinar las superficies de respuesta de nuestro diseño, no solo como determinaciones puntuales:

Gráfica de diseño de Box-Behnken para Color

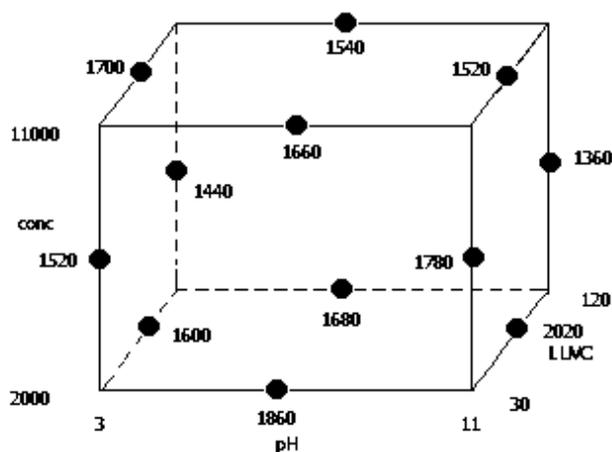


Figura 32. Resultados Experimentales diseño Box – Behnken.

Superficie de respuesta para interacción [H₂O₂] – Luz UV.

La gráfica de contorno siguiente (Figura 33), indica que los rendimientos más altos para la remoción de color se obtienen cuando el tiempo de radiación de luz UVC son altos (superiores a 100 minutos) y los niveles de concentración de peróxido se incrementan a partir de 6500 mg/L, manteniendo el pH inicial del tratamiento en 11. Esta área aparece en la esquina superior derecha de la gráfica, donde la coloración del efluente desciende alrededor de 1000 unidades Pt – Co.

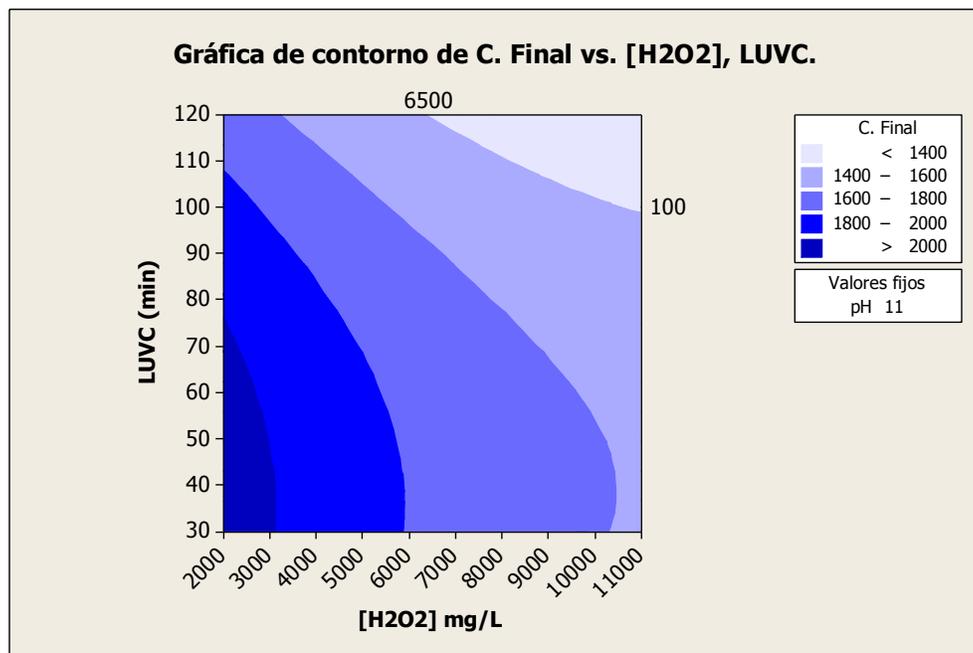


Figura 33. Gráfica de contorno de Color Final vs [H₂O₂], LUVVC.

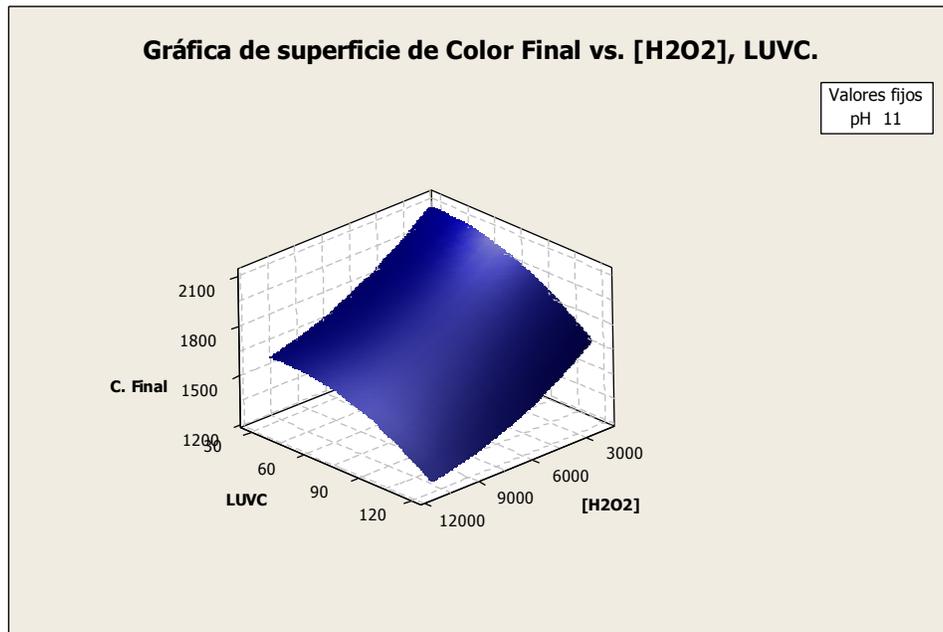


Figura 34. Gráfica de superficie de respuesta de Color Final vs [H₂O₂], LUV.

La gráfica de superficie de respuesta para la interacción [H₂O₂] – Luz UV manteniendo constante el pH inicial en 11 (Figura 34), también muestra que el mejor tratamiento para la reducción de color se presentó cuando los niveles de la luz UV son altos y los niveles de concentración de peróxido de hidrógeno son elevados. Además, permite analizar la forma de la superficie de respuesta y obtener una idea general del rendimiento en varias configuraciones de luz UV y Concentración de H₂O₂.

Superficie de respuesta para interacción pH – [H₂O₂].

Si revisamos los efectos de la interacción pH – [H₂O₂], manteniendo la radiación de luz ultravioleta por 120 minutos para los tratamientos de la Figura 35, podemos observar que los mejores rendimientos para la reducción de color se presentan cuando el pH es superior a 9 y la concentración inicial de peróxido es al menos de 6500 mg/L.

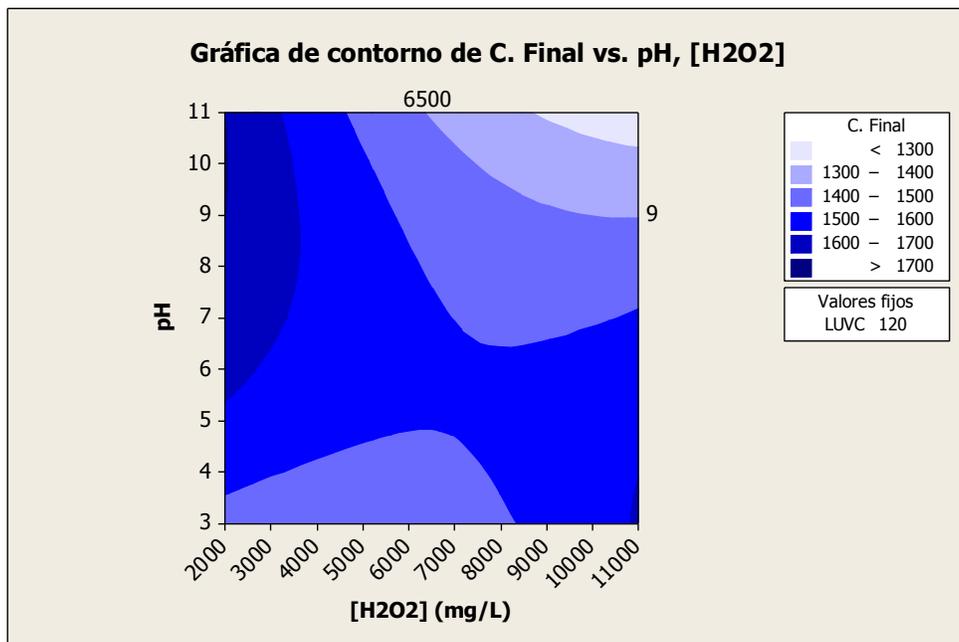


Figura 35. Gráfica de contorno de Color Final vs pH, [H₂O₂].

La Figura 36, representa la superficie de respuesta para color de la interacción pH – Concentración de H_2O_2 , esta nos permite determinar los valores de color final del efluente para diversos tratamientos de la interacción cuando se mantiene irradiando la solución por 120 minutos. Los mejores rendimientos se presentan cuando el pH y la concentración se acercan a los niveles altos.

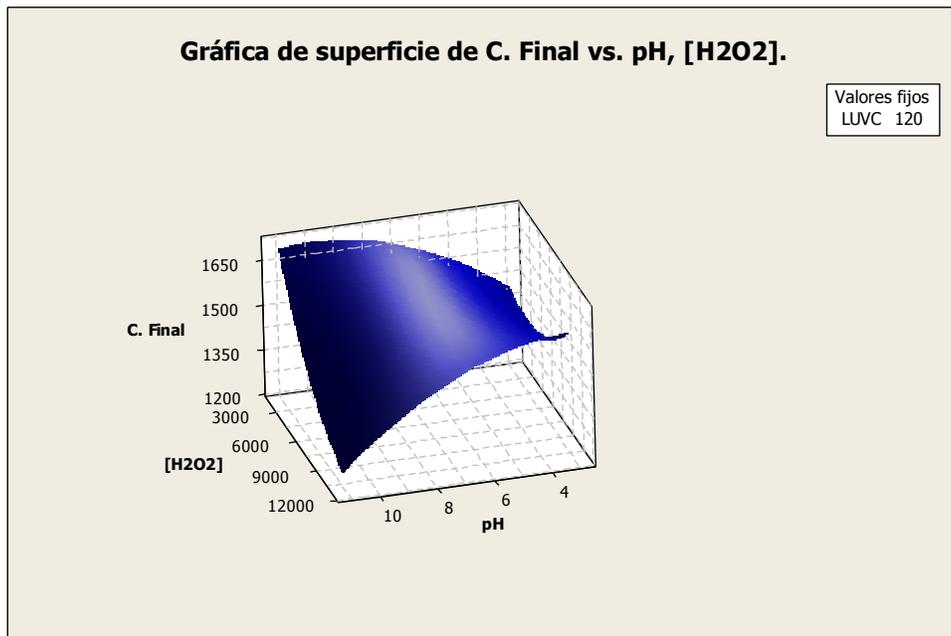


Figura 36. Gráfica de superficie de respuesta de Color Final vs pH, [H₂O₂].

Superficie de respuesta para interacción pH – Luz UV.

Si mantenemos fija la concentración de peróxido inicial en su nivel alto, es decir, 11000 mg/L, y graficamos el efecto de la interacción pH – luz ultravioleta obtenemos la Figura 37. En esta gráfica se puede apreciar que las mejores condiciones del tratamiento para la eliminación de color del efluente industrial alcalino se presentan cuando tanto los niveles de pH y tiempo de radiación de luz ultravioleta se encuentran en los valores altos.

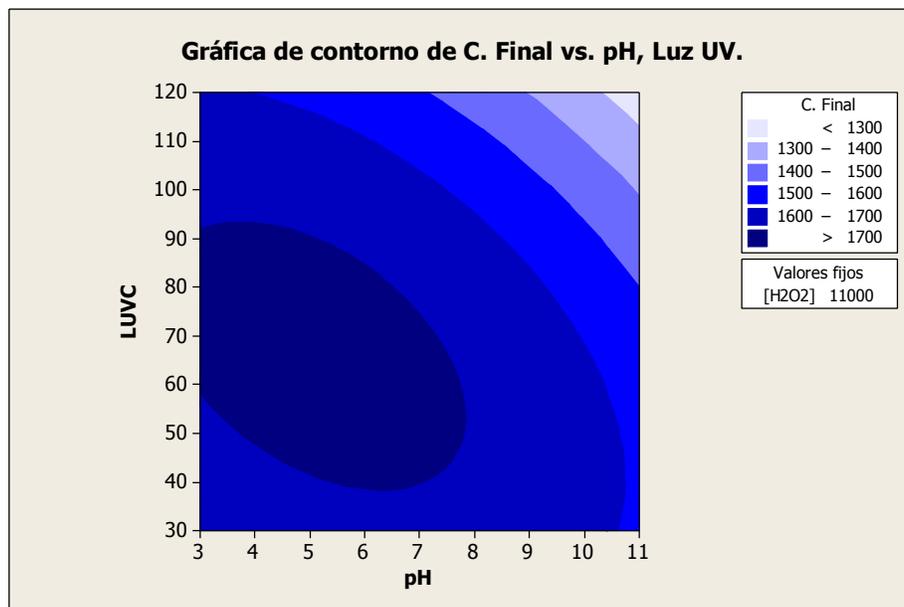


Figura 37. Gráfica de contorno de C. Final vs. pH, Luz UV.

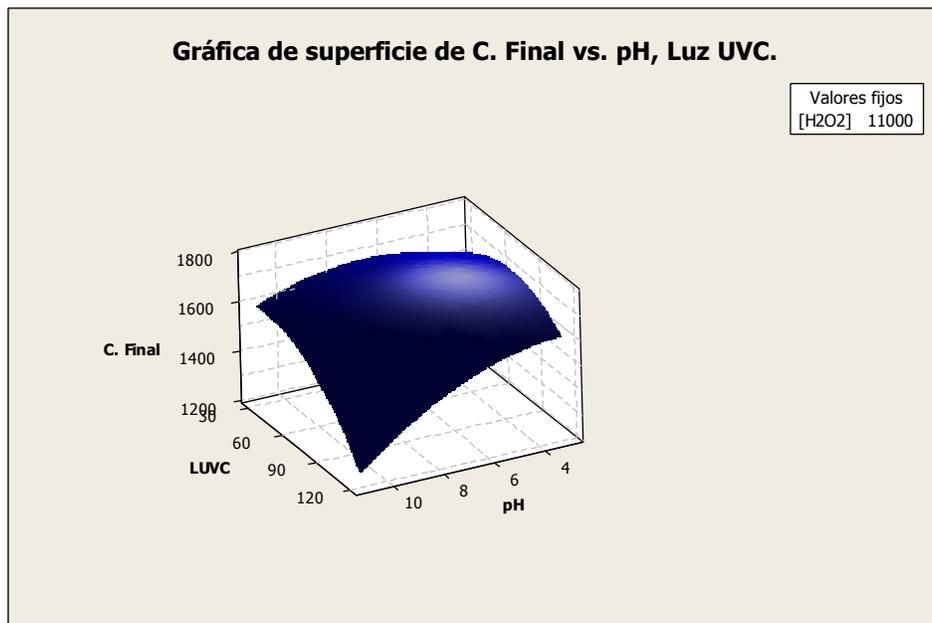


Figura 38. Gráfica de superficie de C. Final vs. pH, Luz UV.

La Figura 38 permite ver la forma de la superficie de respuesta y obtener una idea general del rendimiento en la reducción de color de varias configuraciones de la interacción pH – luz. Se pudo observar que el tratamiento más eficiente en esta relación se da cuando los tres factores se encuentra en el nivel alto, es decir, pH = 11, concentración = 11,000 mg/L y tiempo de radiación de luz ultravioleta de 120 minutos, dando un color final de 1260, es decir, una reducción de color de 1040 unidades Pt – Co.

7.7. Optimización del proceso de reducción de color del efluente con TAO's.

Para la optimización del tratamiento avanzado de oxidación, se utilizó una herramienta del mismo diseño Box – Behnken. En esta etapa se buscó además de una reducción mínima de color de 900 unidades Pt – Co, reducir la concentración inicial de los reactivos aplicados y obtener la mejor degradación posible de los contaminantes, evaluada como DQO.

Tomando como base la reducción mínima de 900 unidades color Pt – Co, se obtiene la Figura 39, manteniendo constante el tiempo de radiación de luz ultravioleta en el nivel alto, esta determinación se hace debido a que el efecto independiente de la luz ultravioleta en este nivel (LUV =120 min.) fue el más significativo de acuerdo al diagrama Pareto (Figura 17) del análisis de varianza inicial.

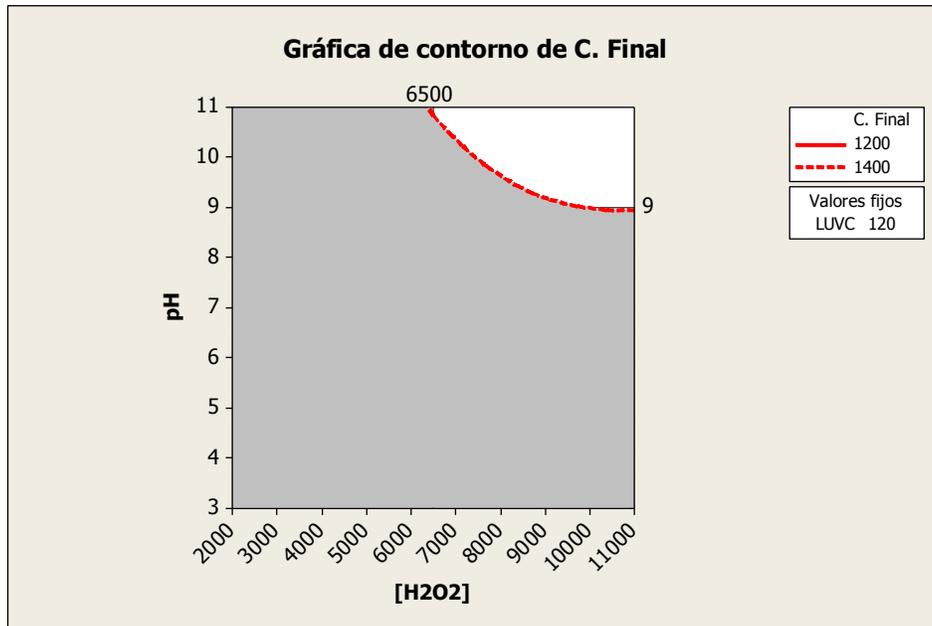


Figura 39. Gráfica de contorno para reducción de 900 U Pt – Co de color.

En la parte superior derecha (zona blanca) de la gráfica se muestran las posibles combinaciones del proceso que permiten tal reducción, la zona gris, representa los tratamientos donde la reducción de color del efluente no es satisfactoria.

Al analizar algunos de tratamientos dentro de la zona factible se apreció que el incremento de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, permite a ligeras ventajas en la reducción de color (máximo 100 unidades Pt – Co de color), sin embargo al final del tratamiento la concentración de peróxido residual era muy elevado, esto se pueda asociar a un exceso de peróxido generando reacciones competitivas que favorecen la formación de **radicales hidroperoxilo o perhidroxilo** (HO_2^\bullet), mucho menos reactivos que inhiben el poder de oxidación y por lo tanto presentaban una mayor carga orgánica (DQO) al final del

tratamiento comparado con los procedimientos donde la concentración inicial de peróxido era cercano a 6500 mg/L.

Tabla 15. Tratamientos factibles para remoción de 900 U Pt – Co.

pH	[H ₂ O ₂] (mg/L)	Luz UV (min)	Color Final (U Pt – Co)
9	6500	120	1470
9	7000	120	1454
9	8000	120	1427
9	9000	120	1400
9	10000	120	1398
9	11000	120	1395
10	6500	120	1436
10	7000	120	1416
10	8000	120	1381
10	9000	120	1354
10	10000	120	1335
10	11000	120	1324
11	6500	120	1360
11	7000	120	1358
11	8000	120	1330
11	9000	120	1295
11	10000	120	1284
11	11000	120	1268

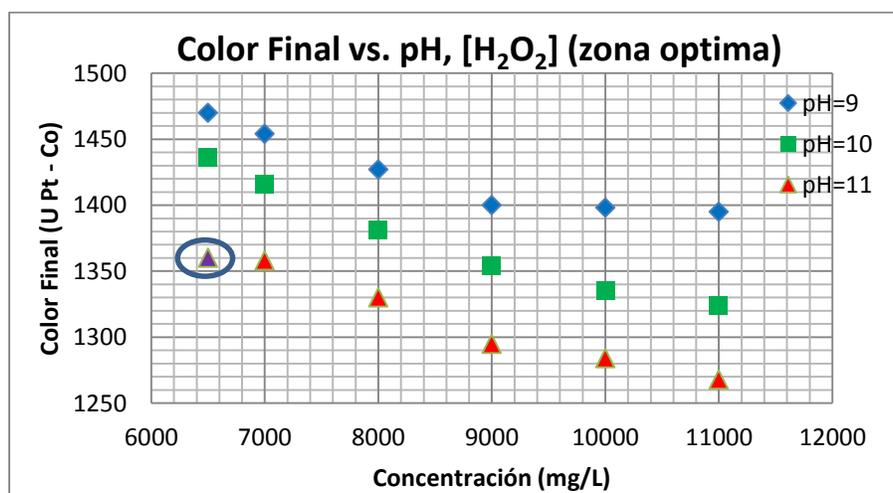


Figura 40. Gráfica de Color Final para la zona de tratamientos factibles.

Por otra parte, se puede apreciar que el aumento en el pH inicial del tratamiento también generó mejores condiciones para la reducción de color del efluente (cerca de 100 unidades Pt – Co), cuando el $\text{pH}_0 = 11$ comparando entre las equivalentes condiciones de concentración inicial. Lo que concuerda con los trabajos reportados en la bibliografía.

Si se analizan únicamente los mejores 10 tratamientos para la reducción de color en la zona óptima, podemos observar que el tratamiento que utiliza una menor concentración de reactivos y provee buenos rendimientos en la reducción de color (940 unidades Pt – Co) y la mejor oxidación de los compuestos (DQO), se da con las condiciones de $\text{pH}_0 = 11$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6500 \text{ mg/L}$ y $\theta = 120$ minutos de radiación de Luz UV.

Si lo comparamos con el tratamiento donde todas las variables se encuentran en el nivel alto (11,11000, 120), tenemos que la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en el tratamiento es casi el doble, lo que representa una mayor inversión económica poco fructífera ya que solamente tiene una diferencia en el rendimiento de la reducción de color cercano a 100 unidades Pt – Co, además la concentración de peróxido residual es mucho más elevada y por lo tanto la DQO.

Tabla 16. Mejores tratamientos en la zona optima de color.

pH	Conc. H_2O_2 (mg/L)	Luz UV (min)	Color Final (U Pt – Co)
11	11000	120	1268
11	10000	120	1284
11	9000	120	1295
10	11000	120	1324
11	8000	120	1330
10	10000	120	1335
10	9000	120	1354
11	7000	120	1358
11	6500	120	1360
10	8000	120	1381

Por lo tanto podemos definir que la concentración óptima de peróxido inicial debe ser de 6500 mg/L para este efluente. Para corroborar el pH óptimo en el tratamiento con esta concentración y un tiempo de radiación de luz UV de 120 min, se realizaron diversas pruebas de jarras con pH cercanos a 11 a fin de encontrar el que mejor reducción de color presentara.

Tabla 17. Pruebas de Jarras Color vs. pH, $[H_2O_2] = 6500$ mg/L, $\theta = 120$ min.

Prueba Jarras $[H_2O_2] = 6500$ mg/L, $\theta = 120$ min (Media de datos).				
$\theta \backslash pH_0$	pH=11.5	pH=11.0	pH=10.5	pH=10
Tiempo	Color (Pt-Co)	Color (Pt-Co)	Color (Pt-Co)	Color (Pt-Co)
0	2300	2300	2300	2300
20	1756.6	1770	1873.3	1923.3
40	1610	1586.6	1723.3	1776.6
60	1516.6	1490	1600	1666.6
80	1430	1410	1536.6	1596.6
100	1376.6	1363.3	1446.6	1506.6
120	1316.6	1296.6	1410	1453.3

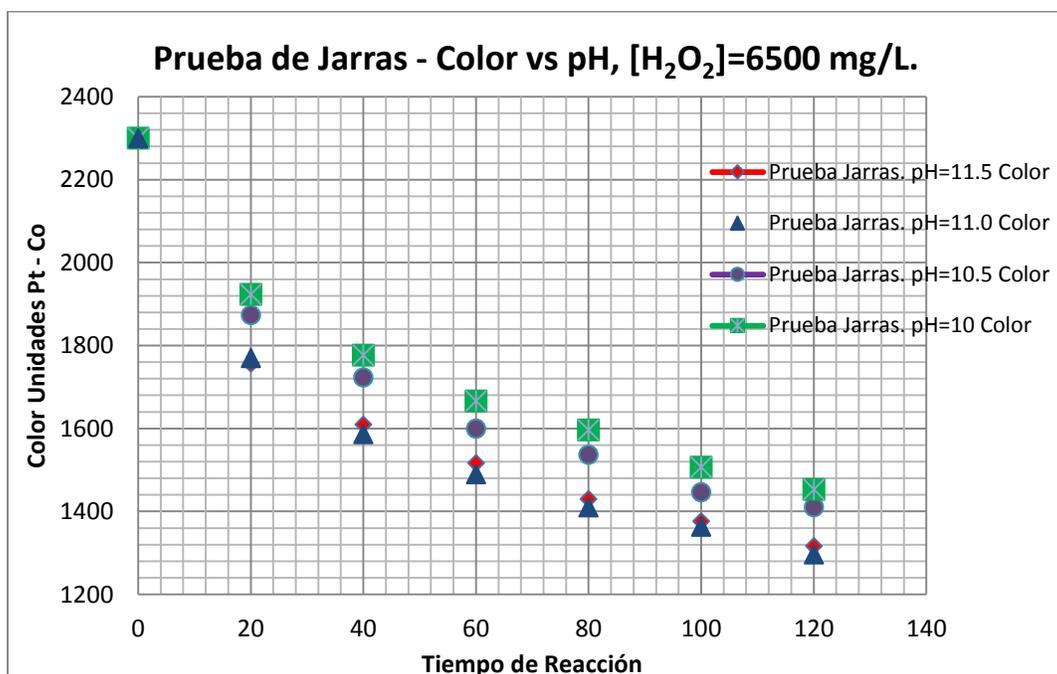


Figura 41. Pruebas de Jarras Color vs. pH, $[H_2O_2] = 6500$ mg/L, $\theta = 120$ min.

Como podemos observar los mejores resultados para la reducción de color se presentaron con un $\text{pH} = 11$, valores por arriba y abajo tenían rendimientos más bajos.



Figura 42. Tratamientos para prueba de jarras.

Por lo tanto podemos decir que para el efluente alcalino de la etapa de blanqueo de celulosa tipo Kraft las condiciones óptimas para un tratamiento eficiente y eficaz para la reducción de color se presentan con un $\text{pH} = 11$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6500 \text{ mg/L}$, $\theta_{\text{LUV}} = 120 \text{ min}$, es decir, el tratamiento (11, 6500, 120).

La Figura 43 muestra las cinéticas de remoción de DQO (promedio) obtenidas a partir del tratamiento óptimo (11, 6500, 120), pudiéndose observar disminuciones de la carga orgánica cercana al 36% de DQO.

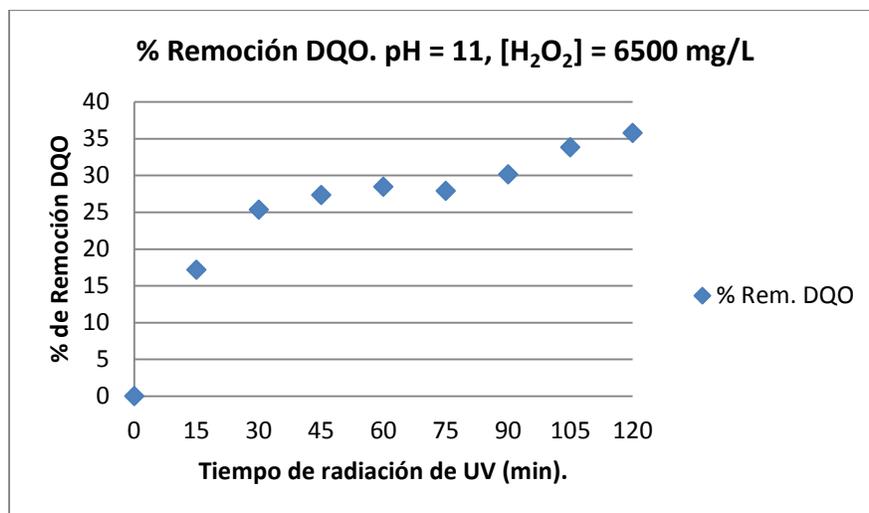


Figura 43. Cinética de remoción de DQO.

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos con las condiciones recomendables del tratamiento para la eliminación de color y degradación de los contaminantes.

Tabla 18. Resultados para el tratamiento (11, 6500, 120).

Parámetro	Valor inicial al Tratamiento	Valor final al Tratamiento	Δ Variable	% Reducc.
D.Q.O. (mg/L)	3550	2280	1270	35.8
Temperatura (°C)	20	20	N/A	N/A
Materia Flotante	Ausente	Ausente	N/A	N/A
Sólidos Susp. Tot. (mg/L)	198	142	56	28.3
Conductividad (mS/cm)	2.11	1.62	0.49	23.2
Turbidez (FAU)	100	30	70	70
pH	11	10.98	N/A	N/A
Color (u. Pt – Co)	2300	1360	940	40.9

7.8. Análisis económico del tratamiento.

A continuación se realiza un análisis económico para el tratamiento de 1L del efluente alcalino industrial por medio del PAO a nivel laboratorio. La siguiente tabla proporciona los precios unitarios y la presentación de los insumos necesarios para llevar a cabo el tratamiento.

Tabla 19. Precios unitarios de insumos.

Reactivo	Presentación	Precio
Peróxido de hidrógeno	Al 30%, 1L.	\$110
Hidróxido de sodio	en polvo, 500 g.	\$240
Energía eléctrica	1 kWh	\$0.804

Como el hidróxido de sodio lo necesitamos en una concentración 2M, simplemente se requieren 80g, aforados en 1L de agua desionizada. Por lo tanto si solo consideramos esta proporción tenemos que:

Tabla 20. Precios unitarios reactivos utilizados.

Reactivo	Presentación	Precio
Peróxido de hidrógeno	Al 30%, 1L.	\$110
Hidróxido de sodio	2M, 1L.	\$38.40
Energía eléctrica	1 kWh	\$0.804

En la Tabla 21. Costo por litro de efluente tratado con PAO.se encuentran las cantidades de reactivos y consumo de energía utilizada para llevar a cabo el tratamiento de 1L del efluente alcalino con el proceso avanzado de oxidación.

Tabla 21. Costo por litro de efluente tratado con PAO.

pH = 11, [H ₂ O ₂]=6500 mg/L, 120 min		
Reactivo	Cantidad	Costo/L
Peróxido de hidrógeno (ml)	15	\$1.650
Hidróxido de sodio (ml)	10	\$0.384
Energía eléctrica (kW)	0.5	\$0.402
Total.		\$2.436

Podemos apreciar que el costo del tratamiento (11, 6500, 120) para la reducción de color es de \$2.436 por litro de agua residual tratada a nivel laboratorio. Sin embargo debemos considerar gastos complementarios para la neutralización del pH y un posterior tratamiento para completar la degradación de los compuestos remanentes.

8. CONCLUSIONES.

Los procesos avanzados de oxidación UV/H₂O₂ permitieron una reducción superior al 40%, siendo una buena alternativa para el tratamiento de los efluentes residuales de la Industria de Celulosa tipo Kraft. Por lo que la hipótesis se cumple.

El pH, la concentración de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y el tiempo de radiación de la luz ultravioleta son factores determinantes que influyen en la reducción de color del efluente. Para este estudio, las condiciones iniciales que permitieron los mejores resultados se presentaron con un pH = 11, [H₂O₂] = 6500 mg/L, $\theta_{LUV} = 120$ min. Este escenario permitió la eliminación de color del efluente alcalino por encima del 40%, una adecuada oxidación de la carga orgánica cercana al 36% de DQO, reducción de la turbidez en un 70%, reducción en la conductividad superior al 23%.

En el análisis económico del tratamiento óptimo (11, 6500, 120) se obtuvo un costo de \$2.436 por litro de agua residual tratada a nivel laboratorio. Sin embargo debemos considerar gastos complementarios para la estabilización de pH y un posterior tratamiento para completar la degradación de los compuestos remanentes, por lo que el gasto total para el tratamiento del efluente aumentaría.

9. RECOMENDACIONES.

Se recomienda el uso de procesos biológicos posteriores a los procesos avanzados de oxidación lo cual resultaría en un mayor beneficio para completar y/o mejorar la degradación de los compuestos remanentes, incluso permitiría alcanzar los valores por debajo de los estándares de calidad de la legislación ambiental que cada vez son más rígidos.

Realizar un diseño de experimentos en el cual se contemple la variación de factores tales como la temperatura de reacción, la cual al aumentarse, supondría un efecto positivo en la oxidación de los compuestos, mayor eliminación de color y posibles tiempos de reacción más cortos; analizar el tratamiento con una fuente de luz UV tipo A, las cuales consumen menor carga eléctrica, reduciendo los costos del tratamiento además que presentan menos riesgos a la salud.

Implementar un reactor de acero inoxidable con un sistema de flujo continuo y mezcla completa que permita la renovación continua de la solución en las cercanías de la fuente luminosa, a fin de homogenizar la intensidad de la radiación UV en toda la solución.

10. BIBLIOGRAFÍA.

- A. Safarzadeh– Amiri, J.R. Bolton y S.R. Cater, J. 1996. *Adv. Oxid. Technol.*, 1, 18 – 26.
- A. Safarzadeh– Amiri, J.R. Bolton y S.R. Cater, J. 1997. *Wat. Res.*, 31, 787 – 798.
- Botelho R. D., Rodríguez C. T., Cleto P. E. 2012. Proceso de oxidación avanzada H_2O_2/UV combinado con digestión anaerobia para remoción de compuestos organoclorados presentes en efluentes de papel y celulosa Kraft. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* (63): 43 – 54.
- C. Prat, M. Vicente, S. Esplugas. 1988. Treatment of Bleaching Waters in the Paper Industry by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Water Research*. Vol. 22. 663 – 668.
- C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang. 1993. *Waste Management*, 13, 361 – 377.
- Casey, James P. 1990. *Pulpa y papel, química y tecnología química Vol. I*. 1a. ed. Editorial Limusa. D.F., México. Cap. 1, 2, 3, 4, 5.
- Casey, James P. 1991. *Pulpa y papel, química y tecnología química Vol. II*. 1a. ed. Editorial Limusa. Control Ambiental. D.F., México. 457 – 565.
- Caudillo Flores, Uriel. 2013. Síntesis del catalizador TiO_2 – NTC vía microondas, para su uso en fotocátalisis. Tesis de Maestría. Fac. de Ingeniería Química. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 2.
- Ch. Walling, Acc. 1975. *Chem. Res.* 8, 125 – 131.
- Comisión Nacional del Agua. 2007. *Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. Diseño de Plantas Potabilizadoras Tipo de Tecnología Simplificada*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Tlalpan, México, D.F. 32.
- Comisión Nacional del Agua. 2007. *Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. Desinfección para Sistemas de Agua Potable y Saneamiento*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Tlalpan, México, D.F. 102 – 116.

Cruz de León, José. 2011. Consideraciones tecnológicas en la protección de la madera. Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México.

CYTED VIII– G. 2001. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Texto colectivo elaborado por la red. Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires, Argentina.

De la Madrid Cordero, Enrique. 2009. La Situación de la Industria de la Celulosa y el Papel en el Mundo. Financiera Rural. México, México.

F. Beltran, J. M. Encinar, J. F. González. 1997. Industrial Wastewater Advanced Oxidation part 2. Ozone combined with Hydrogen Peroxide or UV radiation. Water Research. Vol. 31. 2415 – 2428.

F. Hunter. 1997. Chemical Oxidation, Technologies for the Nineties. W.W. Eckenfeld, A.R. Bowers y J.R. Roth Editores. Technomic Publication.

F. J. Benitez, J. L. Acero, F. J. Real. 2002. Degradation of Carbofuran by Using Ozone, UV Radiation and Advanced Oxidation Processes. Journal of Hazardous Materials. Vol. 89. 51 – 65.

F. Kargi, E. C. Catalkaya. 2007. Color, TOC and AOX removals from Pulp Mill Effluent by Advanced Oxidation Process: A comparative study. Journal of Hazardous Materials. Vol. 139. 244 – 253.

Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2005. Pulp and paper capacities survey 2005 – 20010. Rome, Italia.

G. Ruppert, R. Bauer y G. Heisler, J. Photochem. 1993. Photobiol. A: Chem., 73, 75 – 78.

Global Forest, Paper & Packaging Industry Survey. 2011. Survey of 2010 results. Atlanta, USA.

I. L. De Mattos, K. Antonelli, A. D. Braz, J. R. Fernandes. 2003. Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação. *Quimica Nova*. Vol. 26. 373 – 380.

Ing. L. A. García V. 2009. Aguas Residuales: Problemática Y Necesidad Para Un Desarrollo Sustentable, Issn 1900– 6241 N° 86 Marzo 2009: Aguas Residuales – Tecnologías De Tratamiento.

J. H. Baxendale, J. A. Wilson. 1956. The Photolysis of Hydrogen Peroxide at high light intensities. *Trans. Faraday Soc.* Vol. 53. 344 – 356.

J. Salomé. 2006. Gestión del agua en la industria papelera.

J. Sobotka. 1993. The Efficiency of Water Treatment and Desinfections by means of Ultraviolet Radiation. *Water Science and Technology*. Vol. 27. 343 – 346.

J.J. Pignatello, D. Liu y P. Huston, *Environ. Sci. Technol.* 33, 1832 – 1839.

J.J. Pignatello, 1992. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944– 951.

J.P. Scott y D.F. Ollis, 1995. *Environ. Progress*, 14, 88 – 103.

Kerry J. Howe, David W. Hand, John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, George Tchobanoglous. 2012. *Principles of Water Treatment*. 1ª ed. Advanced Oxidation. Wiley. New Jersey, USA 477 – 524.

M. A. Hani R. 2009. Utilización De Un Sistema Hibrido Basado En Filtración Con Membranas Y Electrooxidación Avanzada Para Depurar Efluentes Complejos.

Martínez Herrera, Gabriel. 2004. Reducción De Color En Efluentes Líquidos De La Industria De Celulosa Y Papel, Usando La Arcilla Extraída De La Mina Agua Blanca.

Martínez Herrera, Gabriel. 2010. Estudio del proceso de elaboración de papel industrial, Morelia, Michoacán, México.

Metcalf & Eddy. 2013. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5a. ed. McGraw– Hill. Advanced Oxidation. New York, USA. 510 – 521.

N. H. Ince. 1999. Critical effect of Hydrogen Peroxide in Photochemical Dye Degradation. *Water Research*. Vol. 33. 1080 – 1084.

O. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun. 1993. *Chem. Rev.* 93, 671 – 698.

ONU. 2005. Primer informe de las naciones unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo: Agua para todos, agua para la vida.

P. R. Gogate, A. B. Pandit. 2004. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods. *Advances in Environment Research*. Vol. 8. 553 – 597.

R. Alnaizy, A. akgerman. 2000. Advanced Oxidation of Phenolic Compounds. *Advances in Environmental Research*. Vol. 4. 233 – 244.

R. N. Araújo. 2002. Degradação do Corante Azul Reativo 19 usando UV, H₂O₂, UV/H₂O₂, Fenton e Foto-fenton. Aplicação em Efluentes Têxteis. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 14 – 121.

Rodriguez Tatiana, Botelho Diego, Cleto Eduardo. 2008. Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. (46) 24 – 38.

Roldán Pérez, Gabriel. 2012. Los macroinvertebrados como bioindicadores de la calidad del agua. Imprenta Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. 21 – 28.

Rutiaga – Quiñones JG, Anzaldo – Hernández J, Vargas-Radillo JJ, Sanjuán – Dueñas R (2002) Propiedades de resistencia de una pulpa Kraft de pino mezclada con médula de bagazo de caña. *Madera y Bosques* 8(2): 17-26

SANJUÁN DUEÑAS, R. 1997. Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel. Departamento de Celulosa y Papel. Universidad de Guadalajara, México. Cap. 1, 2, 3, 4, 7, 10, 13.

T. L. Porto Dantas. 2005. Decomposicao de Peroxido de Hidrogenio em um Catalisador Hibrido e Oxidacao Avancada de Efluente Textil por Reagente Fenton Modificado. Tesis de Maestría. Universidad Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil. 5 – 14.

Tambosi J. L. 2005. Remediação de efluente da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica. Tesis de maestría. Departamento de ingeniería química. Universidad federal de Santa Satarina. Florianópolis, Brasil. 5 – 7.

US Peroxide. Introduction to hydrogen peroxide. <http://h2o2.com>. (Consultada el 20 de septiembre de 2013).

W.H. Glaze. 1987. Environ. Sci. Technol., 21, 224– 230.

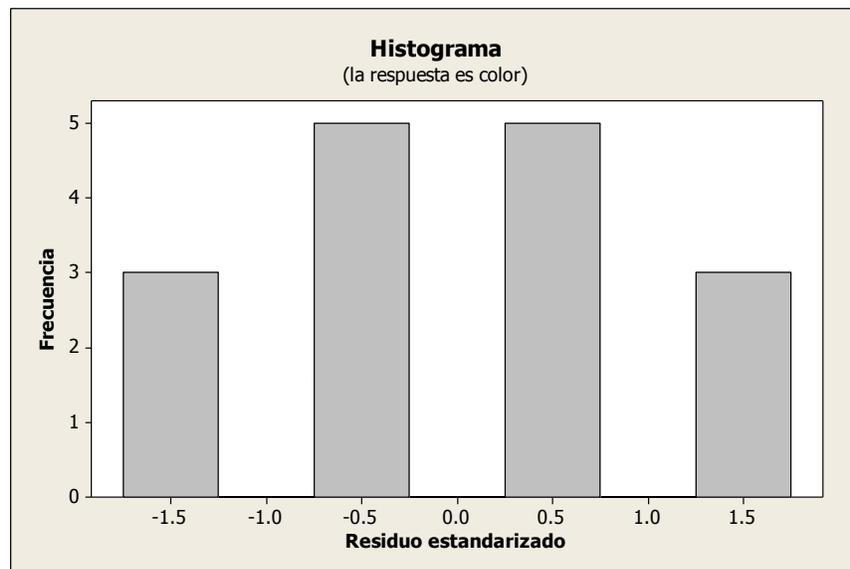
W.H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin. 1987. Ozone Sci. & Technol. 9, 335– 352.

11. ANEXOS.

Histograma del análisis de Varianza para reducción de color. Es una herramienta exploratoria que muestra las características generales de los datos, incluyendo:

- Valores típicos, dispersión o variación y forma.
- Valores inusuales en los datos.

La presencia de largas colas en la gráfica podrían indicar asimetría en los datos. Si una o dos barras están lejos de las demás, esos puntos pueden ser valores atípicos.

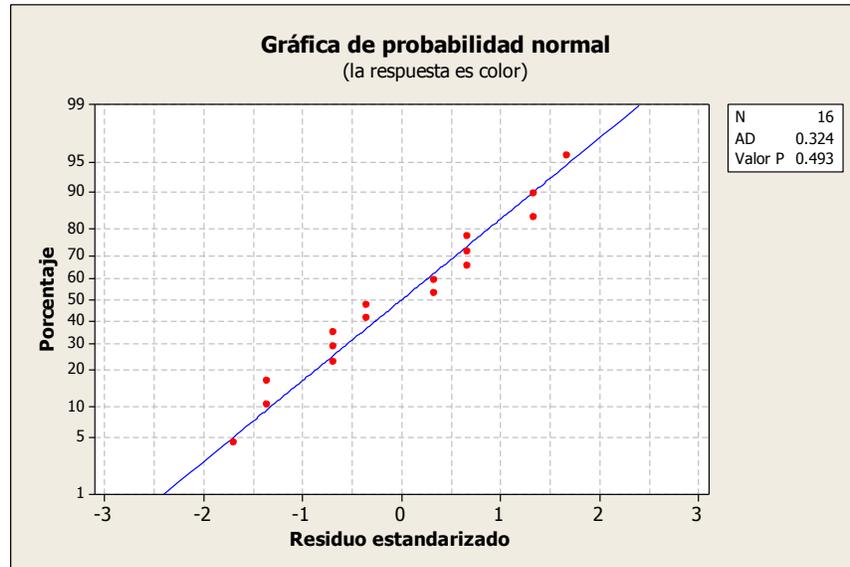


Podemos observar que nuestros datos tienen una buena distribución. Sin valores atípicos.

Gráfica de probabilidad normal de los residuos. Los puntos de esta gráfica deben generalmente formar una línea recta si los residuos están normalmente distribuidos. Si los puntos en la gráfica salen de una línea recta, el supuesto de normalidad puede ser no válido.

Una gráfica de probabilidad ejecuta una función similar a una gráfica de CDF empírica. Una ventaja de la gráfica de probabilidad es que se puede juzgar el ajuste de la distribución, al ver cómo se distribuyen los puntos sobre la línea.

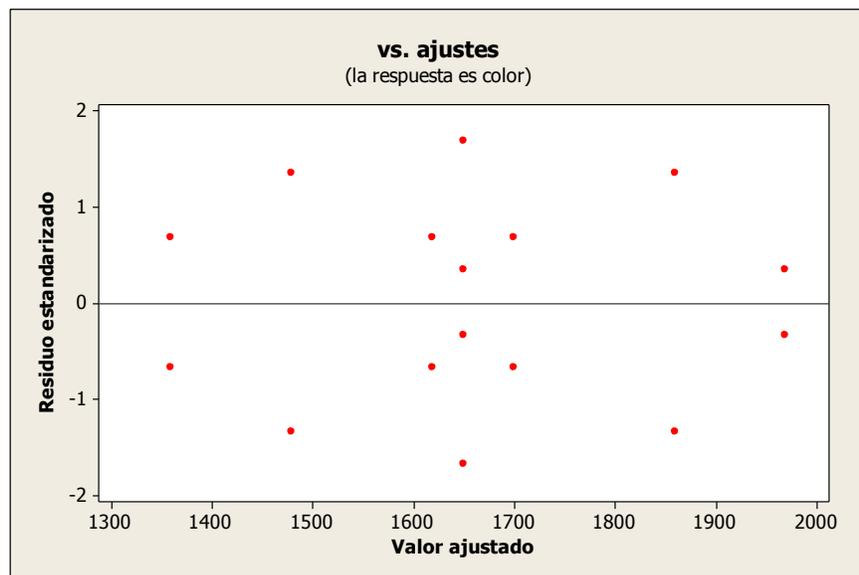
Las gráficas de probabilidad se conocen también como gráficas de Rankit, QQ, Quatile y PP.



En vista de que los puntos de datos casi siguen una línea recta, el valor p está por encima de 0.05 y la estadística de AD es baja, se puede concluir que los datos pertenecen a una población distribuida normalmente. Por lo tanto, puede utilizar la línea ajustada para estimar percentiles.

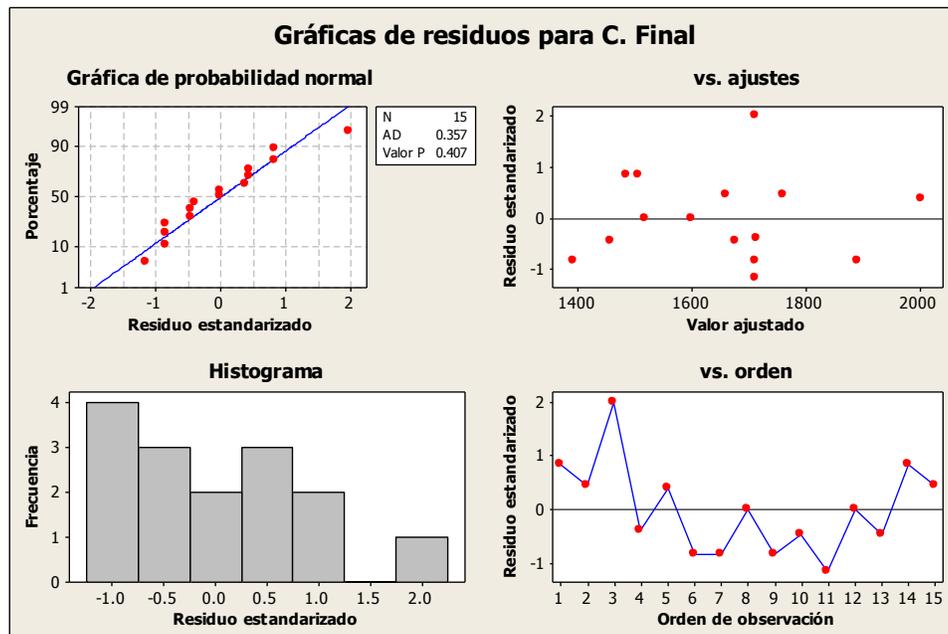
Gráfica Residuos vs ajustes. Esta gráfica debe mostrar un patrón aleatorio de residuos a ambos lados de 0. Si un punto se encuentra lejos de la mayoría de los puntos, puede ser un valor atípico. Además, no debería haber ningún patrón reconocible en la gráfica de residuos. Lo siguiente podría indicar un error que no es aleatorio:

- Una serie de puntos crecientes o decrecientes.
- La predominancia de residuos positivos o una predominancia de residuos negativos.
- Patrones, tales como residuos crecientes, con ajustes crecientes.



Optimización.

Para la optimización se realizó un diseño Box– Behnken como ya se comentó, este tipo de diseños de superficie de respuesta, además pueden ser útiles si usted conoce la zona de operación segura de su proceso. Los diseños centrales compuestos generalmente tienen puntos axiales fuera del "cubo" (a menos que usted especifique un α que sea menor que o igual a uno). Estos puntos pudieran no encontrarse en la región de interés, o pudiera ser imposible ejecutarlos porque se encuentren más allá de los límites de operación segura. Los diseños de Box– Behnken no tienen puntos axiales, y es por ello que puede tener la seguridad de que todos los puntos del diseño se encuentran dentro de su zona de operación segura.



En vista de que los puntos de datos casi siguen una línea recta dentro de la gráfica de probabilidad normal, el valor p está por encima de 0.05 y la estadística de AD es baja, se puede concluir que los datos pertenecen a una población distribuida normalmente. Por lo tanto, puede utilizar la línea ajustada para estimar percentiles.