

OZONIZACIÓN DE LICOR NEGRO EN PRESENCIA DE ESPECIES DE HIERRO

ALEXANDRA GUTIÉRREZ OSPINA

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
DICIEMBRE 2014

OZONIZACIÓN DE LICOR NEGRO EN PRESENCIA DE ESPECIES DE HIERRO

ALEXANDRA GUTIÉRREZ OSPINA

PROYECTO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARA OPTAR POR EL
TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

DIRECTORES

ING. FIDERMAN MACHUCA MARTÍNEZ M.Sc., Ph.D

ING. NATALI LORENA MENA M. Sc.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
DICIEMBRE 2014

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, por su apoyo incondicional.

A la Universidad del Valle y en particular a la Escuela de Ingeniería Química por prestarme sus instalaciones.

Al Ing. Fiderman Machuca Martínez y a la Ing. Natali Lorena Mena, por brindarme asesoría durante el proyecto y dar su tiempo para la revisión del documento.

A la Ing. Dayana Donneys, por su asesoría en la etapa inicial del proyecto.

Al laboratorio de investigación y docencia de la escuela de Ingeniería Química, en especial a la Sra. Gloria Lasso, por colaborar con el préstamo de equipos y material de laboratorio, como también por darme su confianza y amistad.

Al laboratorio de Microbiología Ambiental, por permitir el ingreso y uso de los equipos.

A Smurfit kappa Carton de Colombia, por proporcionar la muestra de licor negro.

DEDICATORIA

A mi madre María Nohemy Ospina Carmona, porque a pesar de las dificultades siempre me ha brindado su inmenso apoyo y ha velado por mi bienestar en el transcurso de mi vida.

A mi hermana María Camila Gutiérrez, por ser parte de la fuerza impulsora que me permite cumplir mis metas.

A mi novio Manuel Alejandro Echeverry, por ser mi fuente de inspiración y brindarme su apoyo en los momentos que lo necesité. T.A.

A mis compañeros y amigos que compartieron conmigo esta etapa de vivencias que nunca olvidaré.

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMEN.....	xii
INTRODUCCIÓN	13
1. MARCO TEORICO	15
1.1. ANTECEDENTES.....	15
1.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO KRAFT	18
1.3. CARACTERÍSTICAS DEL LICOR NEGRO	20
1.4. ESTRUCTURA DE LA LIGNINA	21
1.5. USOS DE LA LIGNINA	22
1.6. PRECIPITACIÓN ÁCIDA EN EL LICOR NEGRO	22
1.7. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA'S).....	23
1.7.1. Ozonización.....	23
1.7.2. Mecanismo de reacción del ozono.	24
1.7.3. Ozonización en presencia de iones metálicos de transición.....	27
1.8. GENERACIÓN DE OZONO POR DESCARGA DE BARRERA DIELECTRICA	29
2. METODOLOGÍA	30
2.1. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	30
2.1.1. Medición de pH.....	31
2.1.2. Medición de color.	31
2.1.3. Medición de COD.	31
2.1.4. Medición de fenoles totales.....	32

2.1.5. Medición de DQO.....	32
2.1.6. Espectro UV-Vis.....	33
2.2. MONTAJE EXPERIMENTAL DE OZONIZACIÓN.....	33
2.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE OZONIZACIÓN.....	35
2.4. CARACTERIZACIÓN DEL LICOR NEGRO.....	36
2.5. PRUEBAS DE ACONDICIONAMIENTO DEL LICOR NEGRO	37
2.5.1. Ozonización de licor negro diluido	37
2.5.2 Precipitación ácida en el licor negro	37
2.5.3. Fijación de la dilución del licor negro acidificado	38
2.6. PRUEBAS PRELIMINARES.....	39
2.6.1. Diseños experimentales preliminares.....	39
2.7. Pruebas Finales.....	40
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	42
3.1. Caracterización del licor negro	42
3.2. Pruebas de acondicionamiento	42
3.2.1. Ozonización de licor negro diluido	43
3.2.2. Precipitación ácida en el licor negro	44
3.2.3. Fijación de la dilución de licor negro pretratado	46
3.3. PRUEBAS PRELIMINARES.....	48
3.3.1. Análisis de Color en la ozonización convencional.	49
3.3.2. Análisis de Color en la ozonización en presencia de hierro.....	53
3.3.3. Disminución de carbono orgánico disuelto (COD).....	56
3.3.4. Análisis de la variación de pH en el proceso de ozonización	61
3.3.5. Análisis del espectro UV-Vis.....	62

3.4. Pruebas Finales.....	67
3.5. ESQUEMA PROPUESTO PARA EL TRATAMIENTO DE LICOR NEGRO.	71
4. CONCLUSIONES.....	74
5. RECOMENDACIONES.....	76
ANEXOS.....	77
BIBLIOGRAFÍA.....	83

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Iones metálicos y componentes orgánicos estudiados en la ozonización catalítica homogénea	17
Tabla 2. Elementos principales en diferentes tipos de licor negro obtenidos por el proceso Kraft	21
Tabla 3. Condiciones de operación en el proceso de ozonización	36
Tabla 4. Variables de control y niveles de los diseños experimentales preliminares	39
Tabla 5. Variables fijas de los diseños preliminares	40
Tabla 6. Variables de control del diseño experimental final	41
Tabla 7. Variables Fijas del diseño experimental final	41
Tabla 8. Caracterización del licor negro	42
Tabla 9. Indicadores de mg de COD disminuidos por gramo de ozono empleado (volumen de muestra 200 ml, 30 minutos de tratamiento).	47
Tabla 10. Variación del pH durante el proceso de ozonización	61
Tabla 11. Mejores resultados obtenidos en las pruebas preliminares en la disminución de COD por ozonización convencional y ozonización con adición de Fe (II).	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de bloques del Proceso Kraft	19
Figura 2. Modelo Estructural de la lignina	21
Figura 3. Mecanismo de reacción directa e indirecta del ozono. Contaminante (M), Producto de reacción (R) y Secuestrante (S).....	24
Figura 4. Mecanismo de Criegge	27
Figura 5. Mecanismo propuesto para la ozonización catalítica homogénea del ácido Oxálico con el sistema (O_3/CO (II)).	28
Figura 6. Generador dieléctrico de ozono	29
Figura 7. Esquema básico del equipo de ozonización	33
Figura 8. Montaje Experimental de ozonización. A) Rotámetro. B) Control gradual de porcentaje de ozono. C) Reactor empacado provisto de difusor. D) Trampa de ozono.	35
Figura 9. Disminución de COD de licor negro diluido.....	43
Figura 10. Formación de fases del licor negro en la precipitación ácida.....	45
Figura 11. Porcentajes de disminución obtenidos en la precipitación ácida.....	46
Figura 12. Evaluación de la dilución de licor negro pretratado en el proceso de ozonización.	47
Figura 13. Representación del diseño factorial 2^2 con una réplica.	48
Figura 14. Licor negro pretratado con pH ajustado. A) pH 3.0 B) pH 10.0 C) pH 3.0/Hierro D) pH 10.0/Hierro	49

Figura 15. Diagrama de Pareto estandarizado para el Color.....	50
Figura 16. Grafica de efectos principales en la disminución de Color.	50
Figura 17. Interacción para los efectos de pH inicial y Tiempo de ozonización (minutos). 51	
Figura 18. Decoloración del licor negro al aplicar ozonización a pH 10.....	52
Figura 19. Diagrama de Pareto estandarizado para el color (Ozono + Hierro)	53
Figura 20. Diagramas de zonas de predominio (DZP) A) Especies químicas de Fe (II) B) Especies químicas de Fe (III).....	54
Figura 21. Cambio de color en la ozonización con adición de Fe (II) a pH 3.0	55
Figura 22. Cambio de Color en la ozonización a pH 10 con adición de Hierro	56
Figura 23. Diagrama de Pareto estandarizado para la disminución de COD en la ozonización convencional	57
Figura 24. Diagrama de Pareto estandarizado para la disminución de COD para la ozonización con adición de hierro.....	58
Figura 25. Porcentaje de disminución de COD para el proceso de ozonización convencional y ozonización con adición de hierro.....	59
Figura 26. Espectros UV-Vis del licor negro a diferentes tiempos de ozonización convencional (O ₃ /pH 10).....	64
Figura 27. Espectros UV-Vis del licor negro a diferentes tiempos de ozonización convencional (O ₃ /pH 3.0).....	65
Figura 28. Espectros UV-Vis del licor negro a diferentes tiempos de ozonización con adición del ion metálico (O ₃ /Fe (II)/pH 3.0).....	66

Figura 29. Diagrama de Pareto estandarizado para el COD en la ozonización con adición de Fe (II).	67
Figura 30. Grafica de porcentaje de disminución de COD a diferentes concentraciones de Fe (II).	68
Figura 31. Relación de mg COD disminuidos/g O ₃ empleado para el proceso de Ozono con 2.5 mM de Fe (II)	69
Figura 32. Formación de espuma en los primeros minutos de tratamiento para la ozonización con adición de Fe (II) a pH 3.0.	70
Figura 33. Diagrama de bloques del proceso de tratamiento de licor negro.....	71

RESUMEN

Con el presente proyecto se estudió el tratamiento del licor negro mediante precipitación ácida, ozonización convencional y ozonización en presencia de especies de hierro. Se evaluó el efecto del pH, tiempo de ozonización y concentración de hierro en la disminución de carbono orgánico disuelto (COD) y color, empleando diseños experimentales factoriales. Para dilucidar los cambios producidos por el proceso de ozonización se analizó cualitativamente el espectro UV-Vis y se cuantificó la disminución de fenoles totales a las pruebas más representativas obtenidas en los ensayos.

En la etapa inicial de la investigación se buscó disminuir la carga orgánica del licor negro mediante la acidificación con H_2SO_4 2N, en donde se generó sólidos insolubles y la consecuente remoción del 49% de COD en el sobrenadante. El licor negro pretratado se empleó en los procesos de ozonización convencional y ozonización en presencia de iones metálicos de transición, con una concentración fija de ozono (22.7 ppm); donde se evaluó el efecto del pH y el tiempo de tratamiento sobre la disminución de COD y color.

A diferencia del método convencional, la ozonización en presencia de Fe (II) en medio ácido, no es eficaz en la decoloración pero evidenció un aumento en la disminución de la carga orgánica. Por lo anterior, en las pruebas finales se ajustó el pH a 3.0 y se incluyó el efecto de la concentración de Fe (II). A los 60 minutos de tratamiento y con una concentración de 2.5 mM de Fe (II), se obtuvieron porcentajes de disminución de 41% en COD, 34% en color y 90% en fenoles totales.

Palabras Claves: Licor negro, pretratamiento ácido, ozonización, Especies de hierro.

INTRODUCCIÓN

A nivel nacional, el Valle del Cauca es pionero en la manufactura del papel, cuenta con grandes empresas que son líderes en este sector, permitiendo un alto desarrollo productivo debido a la larga experiencia adquirida.

La producción de papel incluye diferentes etapas en las cuales se generan gran variedad de efluentes, cuyas propiedades fisicoquímicas dependen del tipo de madera usada, de las operaciones unitarias aplicadas y de los agentes químicos involucrados. En particular durante el proceso de deslignificación por acción química, se libera un residuo llamado licor negro, conformado en su mayoría por compuestos resistentes a la degradación, presentar altos valores de pH y de carga orgánica.

Las características del licor negro son dadas principalmente por la presencia de lignina, que por su compleja estructura polifenólica, la convierte en un polímero difícilmente oxidable, debido a que sus enlaces necesitan una alta energía de activación para que ocurra la despolimerización. Lo anterior se traduce en baja biodegradabilidad y resultados insuficientes en los tratamientos por métodos convencionales, tales como floculación, flotación, filtración y coagulación.

Normativas de control ambiental cada vez más estrictas, han obligado a investigadores y empresarios en la búsqueda, desarrollo e implementación de nuevas alternativas que logren la reducción de contaminación sin dejar de lado el beneficio económico. Para el caso del licor negro se ha descubierto el potencial de disminuir la carga orgánica mediante la recuperación de la lignina disuelta, para ser usada en aplicaciones industriales tales como adhesivos, aglomerantes y en la producción de resinas fenólicas (Vishtal & Kraslawski 2011). Entre los estudios que buscan separar fracciones de lignina se encuentran la ultrafiltración con membranas cerámicas (Wallberg et al. 2003) y la precipitación ácida,

esta última ha reportado porcentajes de remoción de demanda química de oxígeno (DQO) y lignina de 87.1 % y 49.7% respectivamente (Ortiz 2009). Pese a los resultados significativos de disminución de materia orgánica, el efluente obtenido a partir de estos estudios, aún no cumple con las especificaciones para ser descargado a fuentes hídricas, siendo necesaria la implementación de un proceso complementario.

Las investigaciones realizadas en los procesos de oxidación avanzada (POA's), han mostrado como principales ventajas, la transformación y destrucción química del contaminante sin generar lodos o subproductos que requieran procesos posteriores, ser efectivos para componentes que resisten otros métodos de tratamiento y operabilidad en condiciones donde los sistemas convencionales no son factibles.

La ozonización se presenta como una alternativa no convencional, capaz de producir cambios en la estructura química de los contaminantes, debido a que involucra la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante. Numerosos estudios han revelado su eficacia en la decoloración y en la reducción de compuestos orgánicos halogenados, mediante la conversión de los compuestos de alto peso molecular en ácidos orgánicos con estructuras más simples, con el consecuente aumento de la biodegradabilidad del efluente (De-los-Santos Ramos et al. 2009)(Herath & Ohtani 2011)(El-Din & Smith 2002). En este proyecto se evaluó el efecto del pH y el tiempo de operación en la ozonización convencional del licor negro pretratado por acidificación controlada. Asimismo se exploró el uso de hierro en solución como método alternativo de mejoramiento del proceso de ozonización.

1. MARCO TEORICO

1.1. ANTECEDENTES

Los procesos de descontaminación de efluentes hídricos de la industria papelera, han involucrado procesos físicos, químicos y biológicos como etapas de pretratamiento con el objetivo de reducir al máximo la carga orgánica y posteriormente aplicar procesos especializados en los intervalos de operación donde los métodos convencionales no son efectivos.

Los tratamientos primarios del licor negro se han enfocado en la precipitación de la lignina, que es la principal responsable del color oscuro y los altos niveles de materia orgánica presentes en este efluente. Estudios realizados por Garg et al. (2010), demostraron la efectividad de la coagulación y la precipitación ácida con el uso de sulfato de hierro y ácido sulfúrico como etapa de pretratamiento de licor negro diluido, logrando una remoción de 63% de DQO y 90% de color. Otros estudios han aplicado sistemas electroquímicos o de oxidación avanzada. Montejo & Trujillo (2012) evaluaron el uso combinado de electrodisolución y floculación, para la concentración de licor negro, al final del proceso se obtuvo una disminución de 74% en DQO, 68% en Carbono Orgánico Total (COT) y 94% en color.

Estudios posteriores combinaron procesos de oxidación de avanzada para lograr degradar compuestos recalcitrantes con el uso de especies oxidantes transitorias como los radicales hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$). Gómez & Vallejo (2013) aplicaron la ozonización en un reactor de lecho empacado, como etapa de post tratamiento para el sobrenadante del licor negro concentrado por floculación y electrodisolución. El proceso alcanzó remociones de 91 % en DQO, 31 % en COD y 83 % en color.

De los Santos Ramos et al. (2009) propusieron la precipitación química de la lignina, llevando el efluente a un pH igual a 1, durante esta etapa se obtuvo una disminución en el color del 96% y del 77% en la DQO, posteriormente se ozonizó durante 25 minutos el sobrenadante filtrado a diferentes valores de pH (1, 3, 8 y 12), esta etapa de postratamiento logró un aumento de la biodegradabilidad de 0.067 a 0.29.

Las investigaciones reportadas por El-Din & Smith (2002) muestran que la aplicación de ozono en el licor negro es más satisfactoria en la disminución de color (86%) y compuestos orgánicos halogenados (AOX) con un 44%, que en la disminución de COT y DQO, estos últimos con porcentajes de disminución de 22% y 15% respectivamente. Estos resultados revelan las reacciones de oxidación selectiva del ozono, por el ataque preferencial de los enlaces insaturados de cromóforos y los grupos funcionales halogenados.

Catalkaya & Kargi (2007) realizaron la comparación del uso individual y combinado de POA's, para el tratamiento del efluente del pulpeo químico. La investigación evaluó el efecto de parámetros operacionales tales como el pH y concentración de catalizador en la disminución de color, COT y AOX. Los tratamientos por H_2O_2 , UV y O_3 , mostraron ser insuficientes específicamente en la reducción de COT (5.1%). Mientras que al aplicar métodos acoplados como Foto fenton ($UV/H_2O_2/Fe^{2+}$) y peroxono (O_3/H_2O_2), se alcanzó porcentajes por encima del 80% para la disminución de color, COT y AOX. Lo anterior demuestra el efecto sinérgico entre las técnicas de oxidación avanzada para la reducción de carga orgánica en los efluentes provenientes de la industria papelera.

La ozonización catalítica homogénea se presenta como una forma de acelerar significativamente la descomposición de los compuestos orgánicos y recalcitrantes tales como ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos. Sin embargo, la información referente a la ozonización catalizada por iones metálicos es limitada, hasta el momento se ha encontrado en la literatura la aplicación de esta técnica a soluciones sintéticas y compuestos orgánicos aislados, pero no en efluentes con matrices complejas como el licor negro. En la Tabla 1, se

recopilan estudios realizados sobre el tratamiento de componentes orgánicos con el sistema ozono/ion metálico de transición.

Mitrofanova et al. (2010), evaluaron la influencia de iones de Mn (II) en la velocidad de reacción entre el ozono y compuestos estructurales de la lignina como el guayacol (2-metoxil) y veratrol (1,2-dimetoxibenceno), el estudio evidenció que la presencia del ion metálico no influye en la velocidad de destrucción de los anillos aromáticos, pero si aumento la tasa de oxidación de los ácidos carboxílicos saturados, cetoácidos y aldehídos. En el proceso de ozonización los compuestos intermedios tales como ácidos mucónico y maleico se transforman en compuestos de bajo peso molecular, tales como el ácido glioxálico, oxálico y fórmico.

Tabla 1. Iones metálicos y componentes orgánicos estudiados en la ozonización catalítica homogénea [modificada de Nawrocki & Kasprzyk-Hordern 2010]

CATALIZADOR	COMPONENTE ORGANICO
Mn(II), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ag(I), Cu(II), Zn(II), Co(II)	Sustancias humicas
Mn(II), Fe(II), Fe(III)	clorobencenos
Mn(II), Fe(II)	simazine
Pb(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ti(II), Mn(II)	2-clorofenol
Fe(II), Fe(III), Mn(II), Co(II)	Lignina sulfonatada
Co(II)	Acido oxálico, ácido piruvico
Mn(II), Fe(II), Fe(III), Zn(II), Co(II), Ni(II)	Tintes azo
Ce(III)	Fenol
Fe(III)	Acido oxálico
Fe(II), Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III)	Ácidos carboxílicos
Mn(II), Fe(II), Mo(VI), Cu(II), Ni(II)	Acido benzoico

Beltrán et al. (2003) estudiaron el uso de cobalto (II) en el tratamiento de ácido oxálico, se evaluó la influencia de la concentración del contaminante y de ozono a pH ácido, los experimentos evidenciaron que la presencia del catalizador aceleraba el proceso de reducción del contaminante permitiendo la mineralización, también se observó un aumento en la eficiencia del proceso en términos de consumo de ozono.

Chandrasekara Pillai et al. (2009) evaluaron el efecto del pH en la ozonización con ion Fe (II), para la degradación del ácido Tereftálico. Con un pH igual a 4 se obtuvo el valor más alto de disminución de DQO (82%) después 240 minutos de tratamiento, mientras que para valores de pH de 2 y 8,5 la disminución fue de 44% y 78% durante el mismo tiempo. Con esto se evidenció que a pH muy ácido, ocurren precipitaciones que logran disminuir el poder oxidante de la solución y por consiguiente reducen el rendimiento del proceso.

1.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO KRAFT

El proceso Kraft corresponde al método de pulpage químico más utilizado, representando el 85% de la producción de celulosa mundial. La preferencia que tiene la industria papelera por este método se debe a las ventajas tanto técnicas como económicas que ofrece, siendo las más importantes; la gran flexibilidad con relación a las materias primas que pueden ser utilizadas, la producción de pulpas con alta resistencia y por presentar un proceso de recuperación bien establecido de los reactivos usados en la cocción (Tapia 2005).

El objetivo del pulpeo químico es remover la lignina de manera que las fibras puedan ser separadas sin daño mecánico. Implica la reacción en medio alcalino de las astillas con una solución compuesta por hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S), llamado licor blanco. La cocción es llevada a cabo en un digestor, en donde la mezcla anterior es calentada a 170°C durante 2 horas (Chakar & Ragauskas 2004).

Durante este tratamiento los aniones hidróxido y hidrosulfuro reaccionan, ocasionando la hidrólisis de los enlaces éter fenólicos que hacen que fracciones de lignina se transformen en fragmentos solubles en agua/álcali. El proceso de cocción inicialmente es controlado por difusión hasta la temperatura de 150°C, en donde se disuelve del 20 al 25 % de la lignina, posteriormente la velocidad de deslignificación aumenta y es controlada por reacción química e incluye el periodo de calentamiento desde 150°C a 170°C (Chakar & Ragauskas 2004). Por último, la fase residual inicia cuando se ha separado el 90% de la lignina, en este instante la velocidad de disminución decrece y marca el fin del proceso de cocción. En esta

etapa final la selectividad es pobre, ocasionando una significativa degradación de carbohidratos (Cardoso et al. 2009).

En la Figura 1 se muestra el diagrama del proceso Kraft, en el cual se distinguen tres etapas principales; la concentración del licor negro por evaporación de agua, la quema de la parte orgánica del licor negro concentrado en el horno de recuperación y la recuperación de lejías o proceso de caustificación.

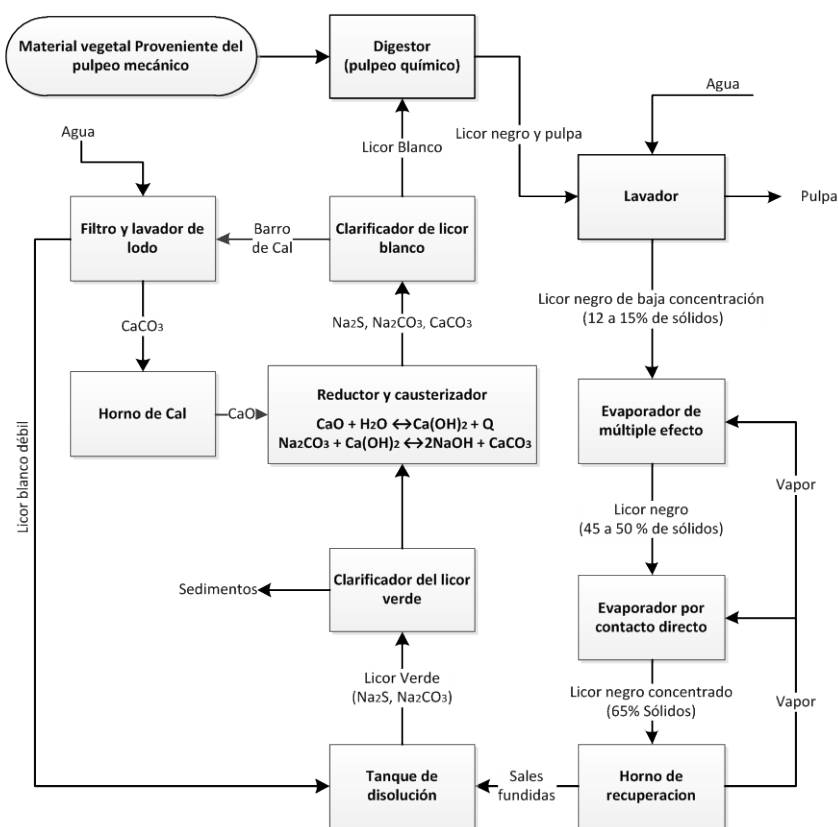


Figura 1. Diagrama de bloques del Proceso Kraft

La industria papelera encontró en el proceso Kraft una solución formidable al problema de disposición del subproducto del pulpeo químico, ya que la energía liberada por la combustión del licor negro en la caldera de recuperación es utilizada para producir vapor y

energía eléctrica, que suministran parte, si no la totalidad, de las necesidades energéticas de la fábrica. Por otro lado la regeneración de los reactivos del licor blanco reduce costos en las materias primas.

Entre las principales desventajas que involucra el ciclo del proceso Kraft, se encuentran el alto volumen de agua consumido y la generación de emisiones gaseosas como NO_x y compuestos orgánicos sulfurados (TRS), estos corresponden a sulfuro de hidrógeno, metil mercaptano, sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo los cuales en bajas concentraciones generan problemas de olores y acarrear potenciales impactos para el medio ambiente y la salud humana. Las fuentes de emisión de los compuestos antes mencionados, son los tanques lavadores y clasificadores de pulpa, estanques de soplado, evaporadores de licor negro, horno de recuperación y hornos de cal (Tapia 2005).

1.3. CARACTERÍSTICAS DEL LICOR NEGRO

El licor negro es un efluente que presenta una matriz compleja, constituida por componentes orgánicos, como la lignina, hemicelulosas (altas en sacarosa), extractos (grasas, ceras, alcoholes, fenoles, ácidos aromáticos, aceites esenciales, oleorresinas, esteroides, alcaloides y pigmentos colorantes), minerales y otros compuestos inorgánicos provenientes de los reactivos químicos utilizados en el proceso de cocción principalmente sodio (17-20%) y azufre (3-5% en peso). En resumen, el licor negro está compuesto principalmente de C, H, Na, S, Cl y N (Cardoso et al. 2009).

La composición del licor negro varía considerablemente por el proceso de cocción y el tipo de materia vegetal utilizada (pino, eucalipto, bambú, bagazo de caña, etc.). En la Tabla 2, se compara la composición de los elementos principales para diferentes tipos de licor negro obtenidos a partir del proceso de pulpaje Kraft.

Tabla 2. Elementos principales en diferentes tipos de licor negro obtenidos por el proceso Kraft [Modificado de Cardoso et al. 2009]

Tipo de Material	Composición de elementos (% masa/Sólido seco)						
	vegetal	C	H	N	Na	K	Cl
Pino		33.9	3.3	0.06	17.2	1.4	0.3
Eucalipto		30.8	3.6	0.01	21.8	1.8	4.5
Bambú		35.4	3.6	0.30	19.3	3.3	1.3

1.4. ESTRUCTURA DE LA LIGNINA

La lignina se define como un compuesto de estructura amorfa, polifenólico que resulta de la copolimerización entre unidades fenilpropano unidos por enlaces del tipo éter (β -O-4, α -o-4, 4-o-5) y enlaces carbono-carbono (Infante et al. 2007).

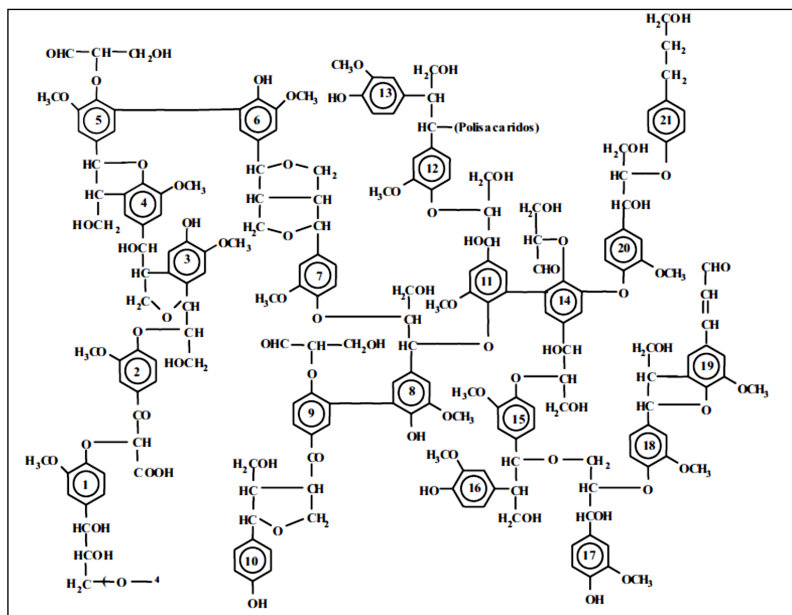


Figura 2. Modelo Estructural de la lignina [Adaptado de Infante et al. 2007]

La estructura de la lignina no está formalmente definida debido a la complejidad que afecta su aislamiento, análisis de la composición y la caracterización estructural. El problema de una definición precisa se asocia con la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales, las cuales no suelen repetirse de forma regular. En la Figura 2, se presenta una de las estructuras químicas propuestas para la lignina. La heterogeneidad de la lignina depende de diferentes factores tales como; las especies de plantas de la cual proviene, el proceso de pulpeo para ser separada de la celulosa y los medios por los cuales es recuperada del licor negro (Chakar & Ragauskas 2004).

1.5. USOS DE LA LIGNINA

La lignina es una fuente abundante de materias primas renovables con futuras aplicaciones y perspectivas bastante promisorias (Chávez & Domine 2013). Entre las aplicaciones directas se encuentra el uso de la sulfolignina como dispersante de pesticida, emulsificante, en la manufactura de tableros de aglomerados, agentes surfactantes y secuestrador de metales pesados (Ortiz 2009). Asimismo, la lignina también resulta adecuada para la sustitución parcial de fenol en las resinas fenólicas, debido a su similitud entre grupos funcionales, gran disponibilidad y bajo costo. Actualmente se desarrollan múltiples investigaciones enfocadas en la síntesis de fenol-formaldehído, resinas y plásticos (Kleinert & Barth 2008)(Peng et al. 2014). Entre los productos de valor agregado más importantes que se pueden obtener a partir de la lignina se encuentran los compuestos fenólicos como; vainilla, guayacol, cresoles entre otros (Chávez & Domine 2013).

1.6. PRECIPITACIÓN ÁCIDA EN EL LICOR NEGRO

La precipitación ácida ha surgido como una técnica eficaz para la extracción de lignina y pretratamiento del licor negro. Este método se basa en el principio de que la solubilidad de la lignina kraft en agua disminuye con el descenso del pH, la principal reacción es la

hidrolisis de la hemicelulosa, mientras que la lignina se precipita. Dado que otros componentes del licor negro (como los componentes inorgánicos, azúcares y sus productos de degradación) son solubles en agua en un amplio intervalo de pH, la acidificación recupera la lignina con un contenido relativamente bajo en carbohidratos. Análisis recientes muestran que la fracción de lignina insoluble en ácido es de aproximadamente 90% y la soluble del 3% (Vishtal & Kraslawski 2011).

Debido a las diversas aplicaciones anteriormente mencionadas de la sulfolignina, el ácido más comúnmente usado es el ácido sulfúrico diluido. En donde los mejores porcentajes de extracción de lignina y disminución de DQO se han logrado al acidificar el licor negro hasta valores de pH entre 1-3 unidades. (De-los-Santos Ramos et al. 2009)(Mussatto et al. 2007)(Garg et al. 2010).

1.7. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA'S)

Los procesos de oxidación avanzada involucran el uso de especies transitorias como los radicales hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$), en la conversión de moléculas orgánicas muy contaminantes a otras más inofensivas. Los radicales hidroxilo se caracterizan por presentar un alto potencial de oxidación (E° 2.80 V), ser inestables y ser oxidantes químicos no selectivos, es decir, una vez generados atacan de manera rápida y agresivamente a los compuestos orgánicos (Forero et al. 2005). Algunas POA's recurren, además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Legrini et al. 1993).

1.7.1. Ozonización. El ozono es una forma alotrópica triatómica del oxígeno, presenta un potencial de oxidación de 2.07 V y es termodinámicamente inestable. Puede oxidar compuestos orgánicos a dióxido de carbono, pero la velocidad de reacción para muchos contaminantes es lenta (Forero et al. 2005). En algunos casos, la ozonización no conlleva a

la completa mineralización de los contaminantes, resultando en la formación de materia orgánica biodegradable como los ácidos carboxílicos y compuestos carbonilos. (Kasprzyk-Hordern et al. 2003).

Durante la ozonización, se interrelacionan procesos de transferencia de masa, reacciones de competencia entre el ozono y los contaminantes, además del proceso de auto-descomposición del ozono, por lo que es necesario el uso de difusores y agitadores que incrementen la transferencia de masa entre el gas y el líquido (El-Din & Smith 2002).

1.7.2. Mecanismo de reacción del ozono. El ozono puede reaccionar directamente con un contaminante (M) o indirectamente mediante radicales hidroxilo, los productos de las reacciones (R) pueden terminar su oxidación al encontrarse con un secuestrante (S). En la Figura 3, se describen los mecanismos de reacción directa e indirecta del ozono.

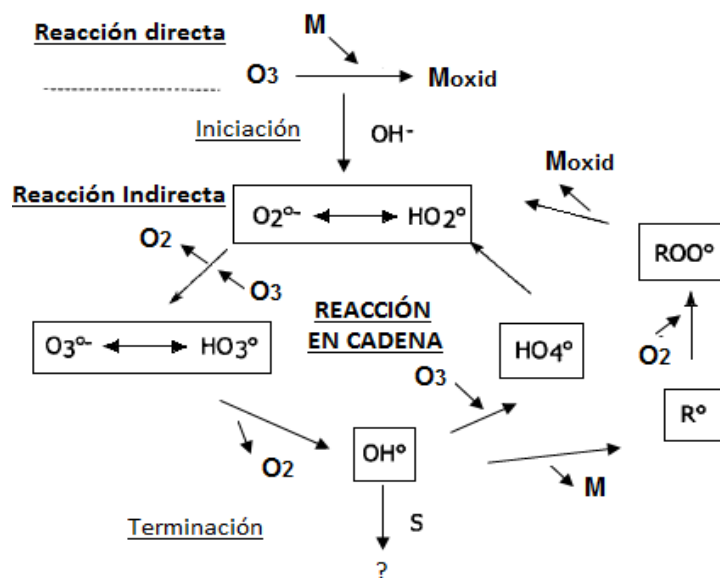


Figura 3. Mecanismo de reacción directa e indirecta del ozono. Contaminante (M), Producto de reacción (R) y Secuestrante (S). [Adaptado de Gottschalk et al. 2000]

Reacción indirecta. El ozono reacciona con iniciadores OH^- para formar oxidantes secundarios como radicales hidroxilo ($OH^\bullet$), estos reaccionan inmediatamente y de forma no selectiva ($k= 10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). El mecanismo se divide en tres partes:

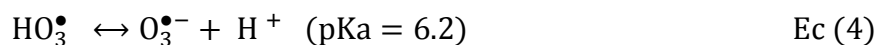
1. En la Iniciación la reacción entre el ión hidróxido y el ozono, forman un anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) y un radical hidroperoxil como ($HO_2^\bullet$) como se indica en la ecuación 1.



El radical hidroperoxil se encuentra en un equilibrio ácido-base ($pK_a=4.8$)



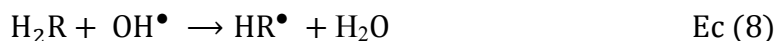
2. La reacción en cadena se presenta cuando el anión radical de ozono ($O_3^{\bullet-}$) formado por la reacción entre el ozono y el radical superóxido, se descompone inmediatamente en un radical ($OH^\bullet$). Esto se muestra en las ecuaciones 3 a 5:



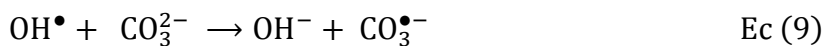
El radical hidroxilo ($OH^\bullet$) reacciona con el ozono como se indica en las ecuaciones 6 y 7:



Con los productos de la reacción 7, se inicia de nuevo la reacción en cadena (ver ecuación 1). Las moléculas orgánicas pueden también actuar como promotores debido a grupos funcionales que reaccionan con ($\text{OH}^\bullet$) para formar radicales como se observa en la ecuación 8.



3. En la Terminación algunas sustancias orgánicas e inorgánicas reaccionan con el radical ($\text{OH}^\bullet$) para formar radicales secundarios los cuales no producen $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet$. Estos inhibidores o secuestrantes, generalmente terminan la ozonización en cadena e inhiben la ozonización.



Otra posibilidad para terminar la reacción es la reacción de dos radicales:



Reacción directa. Cuando el ozono reacciona directamente con componentes orgánicos, se caracteriza por ser una reacción selectiva con bajos valores en las constantes de reacción, estos típicamente están en el orden de $k_D = 1 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. El ozono molecular reacciona con el enlace insaturado debido a su estructura bipolar por un rompimiento del enlace representado en el mecanismo de Criegee mostrado en la Figura 4, Si no hay algún tipo de sustituyente la velocidad de ozonización se hace mucho más lenta.

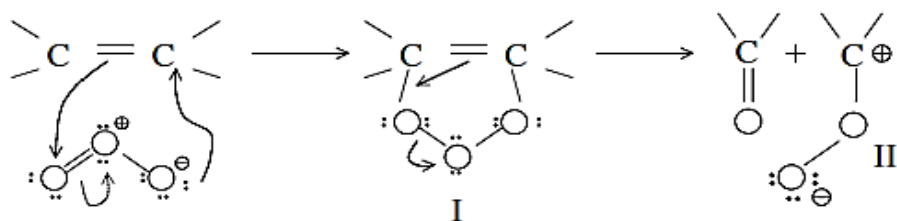
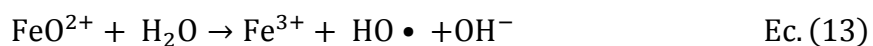


Figura 4. Mecanismo de Criegee [Modificado de Beltrán 2004]

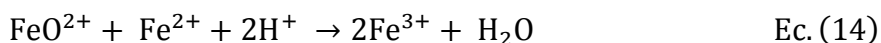
En general, la forma ionizada de los compuestos orgánicos reacciona mucho más rápido con el ozono que la forma no disociada o neutra. La reacción directa toma mayor importancia cuando los radicales reaccionantes son inhibidos, es decir si el efluente a tratar no contiene compuestos que inician la reacción en cadena o contiene muchos que la terminan rápidamente. Con el incremento de secuestradores el mecanismo de oxidación tiende a favorecer la ruta directa. El valor de pH influye significativamente en la descomposición de ozono en el agua. Cuando el pH es menor de 3 predomina la reacción directa es decir no se generan radicales hidroxilo. El tiempo de vida media del ozono a pH menor que 7 y mayor que 10 es de 15 a 25 minutos (Kasprzyk-Hordern et al. 2003).

1.7.3. Ozonización en presencia de iones metálicos de transición. Es un proceso de oxidación avanzada que busca acelerar las reacciones de ozonización incorporando el uso de iones metálicos como Fe (II), Mn (II), Co (II), entre otros. Existen dos mecanismos principales de reacción, en la primera se presenta la generación de los radicales libres por la descomposición del ozono bajo acción de los iones metálicos y la segunda se da por la formación de complejos entre la molécula orgánica y el catalizador seguido de la oxidación del complejo. Parámetros como el pH de la solución y la concentración del ion de transición pueden influir tanto en la eficiencia del proceso como en su mecanismo.

En las ecuaciones (12) y (13), se muestran la formación de radicales hidroxilo por la presencia de iones Fe (II):



A altas concentraciones de Fe (II), el FeO^{2+} se oxida a Fe (III) sin la formación de radicales intermediarios como se muestra a continuación:



Lo que indica que las reacciones que conducen a la generación de radicales, sólo tienen lugar a bajas concentraciones de Fe (II) (Nawrocki & Kasprzyk-Hordern, 2010).

En la figura 5, se propone un mecanismo de ozonización de ácido oxálico con el sistema Co (II)/ O_3 a pH 6. La primera etapa comprende la formación del complejo Co (II)-Oxalato, el cual es secuencialmente oxidado por ozono para formar Co (III) de oxalato.

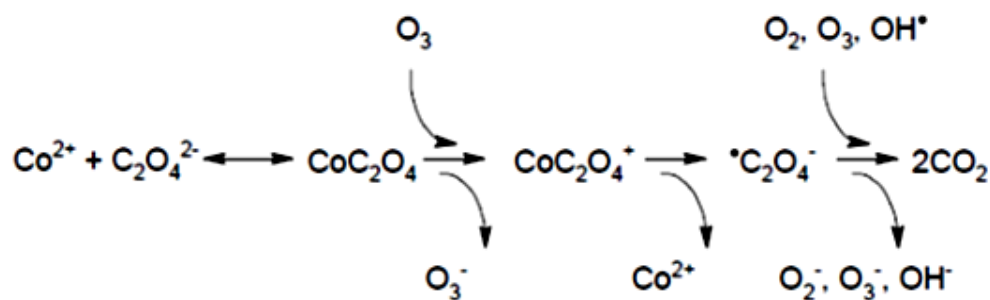


Figura 5. Mecanismo propuesto para la ozonización catalítica homogénea del ácido Oxálico con el sistema (O_3/Co (II)) [Adaptado de Pines & Reckhow 2002].

El ciclo catalítico se completa con la descomposición de Co (III) para formar complejos de Co (II) y un radical oxalato. Lo anterior indica que la ruta de reacción principal en este

mecanismo no es la autodescomposición del ozono iniciado por iones hidróxido (Pines & Reckhow 2002).

1.8. GENERACIÓN DE OZONO POR DESCARGA DE BARRERA DIELECTRICA

La descarga de barrera dieléctrica se forma al aplicar una descarga eléctrica a un gas que pasa entre dos electrodos, separados por una barrera que puede ser de material Pyrex. Los electrodos pueden tener forma de placas o de cilindros concéntricos, siendo los últimos los más eficientes. El material de los electrodos debe ser altamente resistente a la corrosión. De acuerdo con la ecuación 15, el ozono se produce cuando grandes cantidades de energía se ponen en contacto con las moléculas de oxígeno (O_2) haciendo que estas se dividan en átomos individuales (O); los que a su vez reaccionan con moléculas de oxígeno y forman moléculas de ozono (O_3) (Franco et al. 2008).

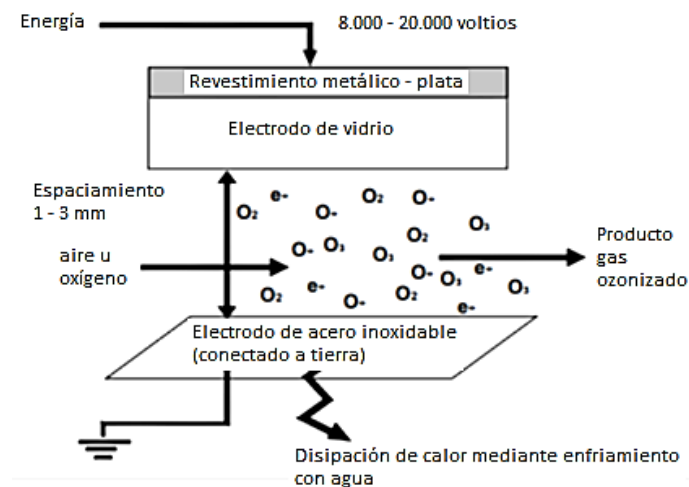


Figura 6. Generador dieléctrico de ozono [Adaptado de Mena 2014].

2. METODOLOGÍA

El licor negro que se utilizó en el proyecto fue proporcionado por la empresa papelera Smurfit Kappa Cartón de Colombia. La muestra corresponde a la línea proceso que sale de la etapa de lavado de la pulpa. (Ver Figura 1, Proceso Kraft).

El procedimiento experimental inició con la caracterización del licor negro con respecto a parámetros tales como; pH, DQO, COD, Color y fenoles totales. Posteriormente se establecieron tres etapas principales de experimentación:

- La primera etapa consistió en pruebas de acondicionamiento de la muestra. Se realizaron ensayos comparativos de la ozonización del licor negro diluido y la precipitación ácida y finalmente se estableció la dilución de licor negro pretratado que se utilizó en las pruebas preliminares y finales.
- En la segunda etapa se plantearon dos diseños experimentales preliminares 2^2 , para evaluar la ozonización convencional y con adición de hierro ($O_3/Fe(II)$), en donde el pH y el tiempo de ozonización se establecieron como las variables de control de ambos diseños.
- La tercera etapa comprendió las pruebas finales, en donde se planteó un diseño experimental 3^2 , que evaluó el efecto de la concentración de hierro y el tiempo de ozonización.

2.1. MÉTODOS ANALÍTICOS

Para el análisis y control de las características tanto del licor negro inicial como el obtenido en las pruebas de acondicionamiento, preliminares y finales, se necesitó cuantificar parámetros como pH, Color, DQO, COD y fenoles totales, también se realizó el análisis del espectro UV–VIS del efluente de ozonización.

El material de vidrio utilizado se lavó con una solución de ácido nítrico al 10%, y se enjuagó previamente a su utilización con agua destilada. Para realizar las diluciones de las muestras y para el montaje de las técnicas descritas en el Standard Methods se utilizó agua tipo I.

2.1.1. Medición de pH. Se utilizó un multiparámetro Eijkelkamp Agrisearch Equipment 18.50.01. El equipo se calibró con soluciones buffer de pH 4; 7 y 10. La medición del pH se realizó en la caracterización de licor negro y para adecuar las muestras según las pruebas correspondientes al diseño experimental. El ajuste de los valores de pH requeridos para las pruebas experimentales, se realizó con soluciones 1N de ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH).

2.1.2. Medición de color. El color se determinó por el método platino-cobalto (Pt/Co), mediante una curva estandarizada que se extiende de 0 a 500 unidades Pt/Co (Anexo 1). Se realizó la medición de las muestras a una longitud de onda de 340 nm, en el espectrofotómetro SHIMADZU UV 1800. Para las mediciones de color, el licor negro sin tratar se diluyó 1/200, las muestras pre-tratadas se diluyeron 1/10 mientras que las muestras ozonizadas no se diluyeron.

2.1.3. Medición de COD. La determinación del carbono orgánico disuelto (COD) se basó en la combustión de la muestra, previamente filtrada (0.45 micras), por medio de una corriente de aire-O₂ a 950°C. El COD se convierte a CO₂ y se cuantifica mediante un detector NDIR, conforme el Standard Methods 5310-B. Se utilizó un equipo marca SHIMADZU TOC VCPH Total Organic Carbon Analyzer, disponible en el laboratorio del grupo de investigación.

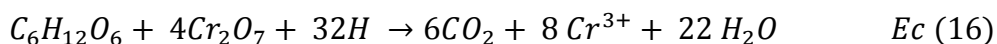
Para la medición del COD del licor negro sin tratar se realizó una dilución 1/100, mientras que las muestras sometidas a tratamientos posteriores se diluyeron 1/10.

2.1.4. Medición de fenoles totales. Esta técnica se adelantó según el Standard Methods 5550-B. El método se basa en el principio de que los compuestos fenólicos reaccionan con el reactivo de Folin-Ciocalteu. Se realizó una curva de calibración estandarizada de 0–10 mg/l de fenol (Anexo 2), correlacionando absorbancia y concentración de la muestra en un espectrofotómetro SHIMADZU UV1800 a una longitud de onda de 700 nm.

La medición de fenoles se realizó en las pruebas más representativas de la investigación ya que permite el análisis de compuestos orgánicos que presenten anillos aromáticos hidroxilados como los fenoles, taninos, ligninas y ácidos húmicos (compuestos principales del licor negro). Las muestras se diluyeron 1/500 para licor negro sin tratar y 1/50 para las muestras sometidas a pretratamiento ácido y al proceso de ozonización.

2.1.5. Medición de DQO. La demanda química de oxígeno se determinó en ppm de O₂, mediante el método de reflujo cerrado y colorimétrico según el Standard Methods 5220 D. El procedimiento se basa en la oxidación de la materia orgánica utilizando dicromato potásico como oxidante en presencia de ácido sulfúrico e iones de plata como catalizador, esta mezcla se digestó a 150 °C durante 120 minutos.

Posteriormente se midió la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de 620 nm con el espectrofotómetro SHIMADZU UV Spectrophotometer UV 1800, para correlacionar en una curva estandarizada (Anexo 3), el color producido por la reducción del dicromato a ion cromo(III) como se muestra en la ecuación 16.



Para la medición de DQO del licor negro sin tratar se diluyó 1/100 y las muestras sometidas a tratamiento de acidificación se diluyeron 1/50.

2.1.6. Espectro UV-VIS. Esta técnica se usó con el fin de obtener información cualitativa del efecto de la ozonización en el licor negro. El análisis se realizó a partir de la variación de la absorbancia en el intervalo UV-VIS entre 190 y 400 nm con el espectrofotómetro SHIMADZU UV 1800. Todas las muestras analizadas se diluyeron 1/25.

Los equipos e instrumentos utilizados en la medición de parámetros pertenecen al laboratorio de investigación y docencia de la escuela de ingeniería química en conjunto con el laboratorio de microbiología de la escuela de ingeniería sanitaria y ambiental.

2.2. MONTAJE EXPERIMENTAL DE OZONIZACIÓN

El equipo de ozonización está conformado básicamente por las siguientes partes:

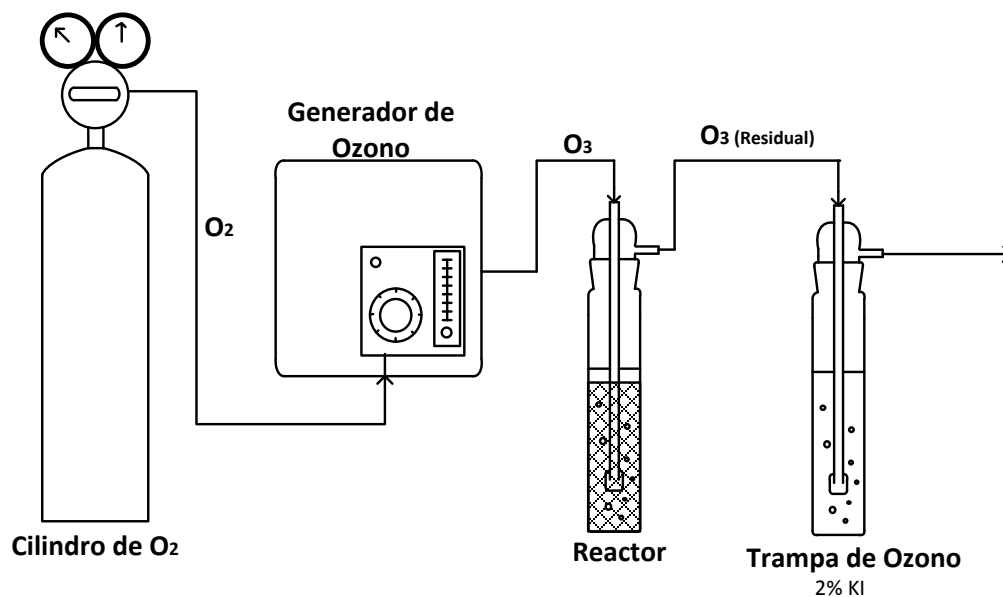


Figura 7. Esquema básico del equipo de ozonización

Generador de ozono: Construido en la Escuela de Ingeniería Eléctrica y Electrónica de la Universidad del Valle. El equipo está ubicado en la sección de transferencia de masa de la planta piloto de la Escuela de Ingeniería Química. Las características del generador son las siguientes:

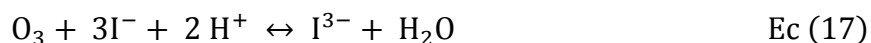
- Voltaje (Corriente Alterna): 120 V
- Voltaje de la fuente (Corriente Directa), 4 valores de salida de tensión: 20 a 40, 40 a 60, 60 a 80 y 80 a 100 V
- Área de electrodos: 32.24 cm²
- Espesor del dieléctrico: 0.18 mm
- Distancia entre electrodos: 0.36 mm

Las concentraciones de ozono producidas por el equipo se muestran en el anexo 4.

Cilindro de oxígeno: Compuesto con un regulador de presión, un manómetro de alta presión (0-4000 psig) y uno de baja presión (0-200 psig). Se alimenta el oxígeno por medio de una manguera de ¼ de pulgada (Resistencia 150 psi). El proveedor del oxígeno con una pureza del 99.5 % es la empresa Oxígenos de Colombia (Praxair).

Reactor semicontinuo: Corresponde a un burbujeador de vidrio el cual se alimenta con ozono por la parte superior mediante un difusor que cumple la función de distribuir uniformemente el gas a través de la muestra a tratar. Las dimensiones del reactor cilíndrico son 35 cm de altura y 10 cm de diámetro interno, además se encuentra empacado hasta la mitad del cuerpo con anillos rasching de vidrio (1 cm de largo y 1 cm de diámetro externo) los cuales permiten aumentar el área de contacto entre la fase gaseosa y líquida.

Trampa de ozono: Corresponde a un burbujeador que contiene una solución al 2% de KI con una dimensión igual al reactor principal previamente descrito. El ozono que no alcanza a reaccionar oxida la solución de KI y genera iones I³⁻ como se muestra en la ecuación (17).



La cuantificación del ozono que no reacciona se basa en este principio y se realiza de acuerdo al método yodométrico descrito en el Standard Methods 2350 B.

2.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE OZONIZACIÓN.

Para llevar a cabo el proceso de ozonización se utilizó un cilindro de oxígeno comercial con una pureza del 99.5%, provisto de un regulador de presión. El flujo de oxígeno se controla con el regulador en un valor de 40 psig y se dirige hacia el ozonizador mediante una línea de teflón de $\frac{1}{4}$ de pulgada. El flujo de entrada de oxígeno al generador de ozono se fija mediante una válvula de acero inoxidable y un rotámetro de vidrio dispuesto en la parte frontal del equipo, posteriormente se obtiene un flujo de oxígeno-ozono que pasa directamente al reactor mediante una línea de teflón de $\frac{1}{4}$ de pulgada y se distribuye a través de un difusor. En la Figura 8, se muestra una fotografía del equipo ozonizador utilizado en esta investigación.

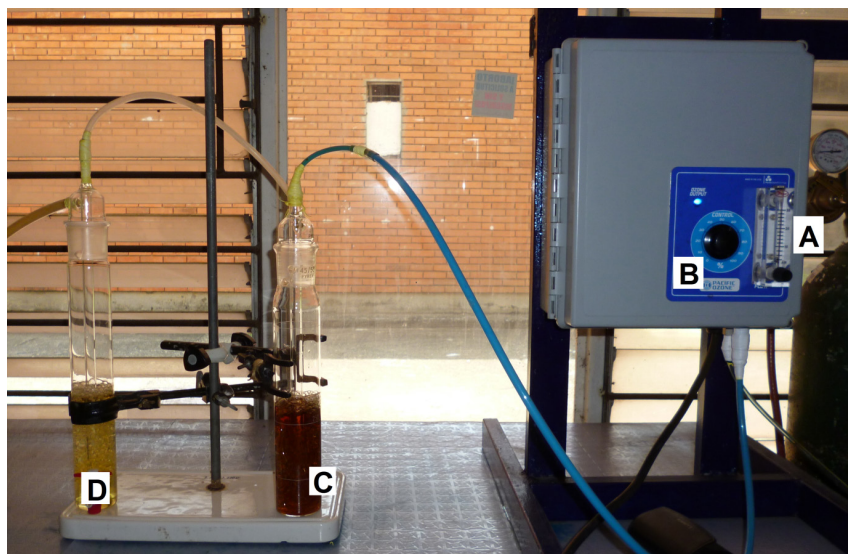


Figura 8. Montaje Experimental de ozonización. A) Rotámetro. B) Control gradual de porcentaje de ozono. C) Reactor empacado provisto de difusor. D) Trampa de ozono.

En un experimento típico de ozonización se adicionan 200 ml de licor negro en el reactor de 500 mL de capacidad. Se fija el flujo de oxígeno a 3 l/min para obtener una concentración de ozono de 22.7 mg/l, posteriormente se prepara la solución de KI 2% en la trampa de ozono. La muestra debe estar a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$), para evitar la formación de espuma en la superficie del reactor debido a la cantidad de sólidos suspendidos. Para establecer la concentración de ozono a la entrada del reactor que es función del oxígeno alimentado al ozonizador y el porcentaje del controlador, se utilizó los datos de calibración obtenidos mediante el método yodométrico (2350-E Standard Methods), los datos se presentan en el Anexo 4.

Basados en los antecedentes que involucran el uso del equipo de ozonización por el grupo de investigación para el tratamiento de aguas residuales entre los que se encuentran lixiviados, vinazas y licor negro, se logró establecer las condiciones de operación (Tabla 3.) que permanecieron fijas desde el inicio de la investigación.

Tabla 3. Condiciones de operación en el proceso de ozonización

Parámetro	Valor
Temperatura	25 °C (± 3)
Flujo de oxígeno	3 l/min
Concentración de ozono	22.7 mg/l
Volumen de la muestra en el reactor	200 ml
Tiempo máximo de operación del equipo	60 minutos

2.4. CARACTERIZACIÓN DEL LICOR NEGRO

La muestra de licor negro se almacenó a temperatura ambiente en recipientes de polietileno de alta densidad previamente lavados y esterilizados. Posteriormente se realizó la

caracterización fisicoquímica de la muestra en parámetros tales como pH, Color, COD, DQO y fenoles totales de acuerdo a los métodos descritos en la sección 2.1.

2.5. PRUEBAS DE ACONDICIONAMIENTO DEL LICOR NEGRO

La aplicación del tipo de tratamiento en las aguas residuales depende de la concentración de contaminantes y la naturaleza del efluente. Las técnicas convencionales como coagulación y precipitación química son principalmente usadas cuando la carga orgánica es muy elevada ($DQO > 15000$ mg/l), mientras que los procesos de oxidación avanzada son usados en los casos en donde el contaminante se encuentra en baja concentración ($DQO < 500$ mg/l) (Area et al. 2010). Por lo anterior se decidió realizar ensayos previos para establecer la mejor condición para el tratamiento de la muestra y comparar la disminución de carbono orgánico disuelto (COD).

2.5.1. Ozonización de licor negro diluido En este ensayo se ozonizó el licor negro diluido 1/10 y 1/100, las muestras se ajustaron a pH 7.0 con la adición de ácido clorhídrico (HCl) 1N, para asegurar que las condiciones iniciales de los experimentos sean iguales. Ambas diluciones se ozonizaron durante 30 minutos siguiendo la descripción del proceso del numeral 2.3 y las variables fijas expuestas en la Tabla 3. Al inicio y al final de los estudios se realizó la medición del COD para evaluar el porcentaje de disminución de este parámetro durante el tratamiento.

2.5.2 Precipitación ácida en el licor negro La concentración del licor negro mediante acidificación controlada, se basa en el principio insolubilidad de la lignina en medio ácido, la metodología para este proceso se obtuvo de diferentes estudios reportados en la literatura (De-los-Santos Ramos et al. 2009)(Ortiz 2009). El proceso experimental inició con la medición de 1 litro de licor negro en un vaso de precipitado, el montaje del proceso de precipitación ácida consistió básicamente en una plancha de calentamiento con agitación,

en donde se procedió a agregar en pequeñas cantidades ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2N, hasta llevar el licor negro hasta un pH igual a 2.0, durante este proceso de monitoreó el consumo de ácido.

Posteriormente se calentó la muestra por 10 minutos a 50°C para acelerar el proceso de sedimentación de lignina y eliminar el CO_2 que se encontraba en dilución. La muestra permaneció en reposo durante 24 horas con el propósito de sedimentar completamente los lodos. Para realizar la separación de las fases, el licor negro acidificado se sometió a centrifugación durante 10 minutos a 1200 rpm en una centrífuga Digtor 20 C. Finalmente se realizó la filtración al vacío del sobrenadante con el uso de un embudo de Bushner y papel filtro con un tamaño de poro de 18 micras marca Whatman.

El efluente del proceso de filtración se caracterizó fisicoquímicamente de acuerdo a los métodos descritos en la sección 2.1. A partir de los resultados obtenidos, se eligió la precipitación ácida como método de acondicionamiento del licor negro. La muestra acidificada se rotuló y se conservó a 4°C , para posteriormente utilizarse en las pruebas preliminares y finales del proyecto.

2.5.3. Fijación de la dilución del licor negro acidificado Con el propósito de establecer la dilución necesaria de licor negro acidificado, se realizó pruebas de ozonización con tres diluciones (1/5, 1/8, y 1/10). En las pruebas se ajustó el pH inicial de las muestras a 7.0 y el tiempo de ozonización se estableció en 30 minutos para los tres ensayos, la concentración de ozono (22.7 mg/l) y la temperatura se mantuvieron como variables fijas.

Para establecer la mejor dilución se comparó el porcentaje de disminución de COD y la relación de los mg de COD disminuidos por gramo de ozono empleado.

2.6. PRUEBAS PRELIMINARES

Las pruebas preliminares se realizaron para definir parámetros de operación y estudiar la influencia de las variables de control en el proceso. Las condiciones iniciales y niveles de los diseños experimentales se establecieron de acuerdo a información obtenida en la literatura y resultados previos de exploración.

2.6.1. Diseños experimentales preliminares En esta etapa se evaluó la ozonización convencional y se realizó la exploración de la ozonización en presencia de iones metálicos de transición, en la elección del tipo de metal, se tuvo en cuenta principalmente su baja toxicidad y que fuera de fácil acceso; encontrándose como la mejor opción el Fe (II).

Se plantearon dos diseños experimentales idénticos (2^2 con una réplica), en donde se estudió la influencia del pH inicial y el tiempo de ozonización en la disminución de COD y Color. Los niveles de las variables de control se escogieron de acuerdo a la información reportada en la literatura referente a la ozonización clásica del licor negro y de efluentes de la industria papelería. Con el objetivo de comparar el proceso de ozonización con y sin hierro se usaron los mismos niveles para ambos diseños experimentales, como se indica en la Tabla 4.

Tabla 4. Variables de control y niveles de los diseños experimentales preliminares

Variables de control	Niveles	
	Alto (+)	Bajo (-)
pH	3.0 unidades	10.0 unidades
Tiempo de ozonización	30 minutos	60 minutos

Además de las condiciones de operación indicadas en la Tabla 3, la dilución del licor negro pretratado se mantuvo fija en los diseños experimentales, el valor se determinó de acuerdo a los ensayos previos descritos en la sección 2.6.1. Para el caso de la ozonización con iones metálicos, se utilizó sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) grado analítico como fuente de Fe (II).

La concentración de hierro que se utilizó en la exploración preliminar se basó en los datos reportados para el tratamiento por Fenton ($\text{Fe (II)/H}_2\text{O}_2$) de un efluente de la industria papelera con características similares al licor negro pretratado del proyecto (Catalkaya & Kargi 2007). En la Tabla 5, se muestran los valores de las variables fijas en los experimentos.

Tabla 5. Variables fijas de los diseños preliminares

Proceso	Variable	Valor
O_3 , $\text{O}_3/\text{Fe(II)}$	Dilución del licor negro pretratado	1/10
$\text{O}_3/\text{Fe (II)}$	Concentración de Fe (II)	2.5 mM

Las variables de respuesta del proceso son parámetros fisicoquímicos cuantificables como el Carbono Orgánico disuelto (COD) y el color. También se realizó un análisis cualitativo del proceso de ozonización con la técnica de espectroscopia UV- Vis, en donde se graficó el espectro de absorbancia Vs Longitud de onda (190- 400nm). Adicionalmente a las mejores pruebas se les cuantificó la disminución de fenoles totales.

2.7. PRUEBAS FINALES

De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas preliminares se decidió explorar el proceso de ozono con adición de Fe (II) del licor negro acidificado. Para las pruebas finales

se aumentó los niveles del diseño experimental y se planteó un diseño factorial 3^2 con una réplica, se incluyó como variable de control la concentración de Fe (II) y el tiempo de ozonización, en la Tabla 6 se muestran los niveles de las variables de control.

Tabla 6. Variables de control del diseño experimental final

Variables de control	Niveles		
	Alto (+)	Medio (0)	Bajo (-)
Concentración de Fe (II)	1 mM	2.5 mM	5 mM
Tiempo de ozonización	15 minutos	40 minutos	60 minutos

En las pruebas finales se fijó el pH inicial, puesto que a condiciones básicas el Fe (II) es insoluble. En la Tabla 7 se muestran las variables fijas del diseño experimental final.

Tabla 7. Variables Fijas del diseño experimental final

Variables fijas	Valor
pH	3.0
Dilución del licor negro pretratado	1/10

La variable de respuesta que se cuantificó en las pruebas finales fue el carbono orgánico disuelto (COD). Para el análisis estadístico de los resultados se utilizó el paquete de software STATGRAPHICS® Centurion XVI.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL LICOR NEGRO

La muestra se caracterizó de acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.1. En la Tabla 8, se muestra las características del licor negro proveniente de la papelera Smurfit Kappa Cartón de Colombia.

Tabla 8. Caracterización del licor negro

Parámetro	Cantidad	Unidad
DQO	48563	mg/l
COD	12223	mg/l
COLOR	51535	Pt-Co
pH	9.6	_____
Fenoles Totales	3272	mg/l

Los parámetros fisicoquímicos del licor negro pueden variar de acuerdo al tipo de materia vegetal utilizada durante el proceso. La empresa que donó la muestra utiliza como materia prima en el proceso de pulpeo dos tipos de eucalipto (grandis y urograndis), además de madera de pino y papel reciclado.

3.2. PRUEBAS DE ACONDICIONAMIENTO

La caracterización inicial del licor negro evidenció que los parámetros fisicoquímicos como DQO y COD son altos, por ello no es viable someter este efluente a un proceso de oxidación avanzada sin realizar dilución o un pretratamiento. Por lo anterior se realizaron ensayos previos para acondicionar la muestra y establecer condiciones de operación para las pruebas preliminares y finales.

3.2.1. Ozonización de licor negro diluido Se ozonizó volúmenes de 200 mL de licor negro diluido 1/10 y 1/100, el proceso se realizó con un pH inicial de 7.0 esta condición conlleva a que se presenten los mecanismos de reacción directa e indirecta del ozono (Kasprzyk-Hordern et al. 2003), el tiempo de contacto con ozono se estableció en 30 minutos de acuerdo a estudios previos (Assalin et al. 2004). Estos ensayos se enfocaron en observar el desempeño del tratamiento de ozonización en términos de disminución de carbono orgánico disuelto cuando el licor negro no presentaba un tratamiento previo.

En la Figura 9, se observa que el factor de dilución fue significativo en la disminución de carga orgánica presente en el efluente, para la dilución de 1/10 se obtuvo un porcentaje de reducción del 4% de COD, este resultado confirma que el proceso de ozonización no es viable cuando la concentración de contaminantes presente en el efluente es alta ($DQO > 500$ mg/L) (Area et al. 2010). El bajo porcentaje de disminución puede ser atribuido tanto a la presencia de lignina que es un biopolímero muy complejo como también a los carbonatos que provienen del proceso Kraft los cuales pueden actuar como agentes secuestrantes de radicales libres hidroxilo e inhiben el proceso de mineralización de la materia orgánica (Ku et al. 1998). Por lo anterior, la baja dilución implicaría la necesidad de aumentar la concentración de ozono y/o el tiempo de tratamiento.

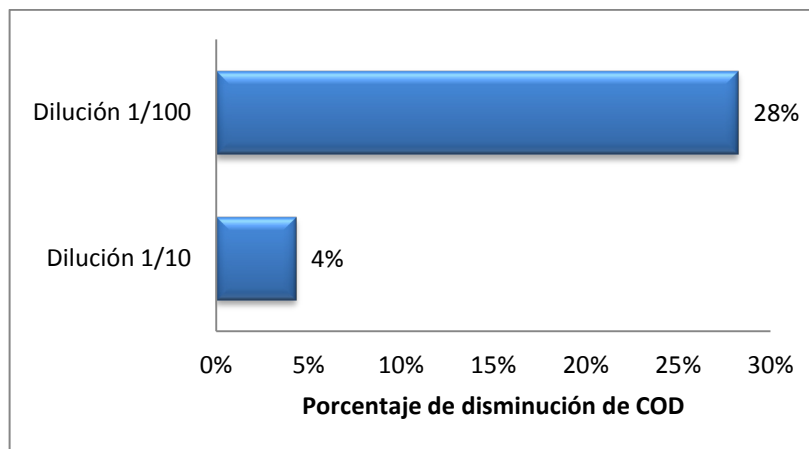


Figura 9. Disminución de COD de licor negro diluido

Con el aumento de la dilución de licor negro en 1/100 se ve favorecido el porcentaje de disminución del COD (28%), sin embargo, el consumo de agua limpia para diluir el efluente es una práctica indeseable como alternativa de acondicionamiento de aguas industriales o residuales. Por lo anterior se optó por aplicar un procedimiento previo que logrará disminuir el factor de dilución de la muestra antes de evaluar el proceso de ozonización. Por otro lado la lignina que se encuentra presente en el licor negro, es un subproducto con aplicaciones potenciales en la industria petroquímica como se resalta en diversos trabajos (Chávez & Domine 2013)(Kleinert & Barth 2008) (Peng et al. 2014), es también un biocombustible que suministra los requerimientos energéticos en las plantas papeleras, por lo anterior no es conveniente plantear un proceso en donde toda la materia orgánica útil se mineralice.

3.2.2. Precipitación ácida en el licor negro. El procedimiento se realizó de acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.5.2. En el proceso se consumió 100 mL de ácido sulfúrico 2 N, para acidificar 1 L de licor negro hasta un pH igual a 2.0. Con el descenso del pH se observó la formación de un lodo por la precipitación de la lignina con el ácido sulfúrico para formar sulfoligninas (De los santos Ramos 2007).

En la Figura 10, se logra distinguir las fases formadas después de 24 horas de reposo, también se evidencia que el sobrenadante adquiere un color marrón rojizo, este cambio de color se atribuye principalmente a la precipitación de lignina (Ortiz 2009), sin embargo aún se encuentra remanente en el sobrenadante los productos que provienen de la degradación de la lignina y de la hidrólisis de la hemicelulosa además de compuestos resinicos, taninos, entre otras sustancias que permanecen disueltos en medio ácido(Vishtal & Kraslawski 2011).



Figura 10. Formación de fases del licor negro en la precipitación ácida.

En la Figura 11, se muestra los porcentajes de disminución de los parámetros medidos en la caracterización inicial después del tratamiento con ácido sulfúrico 2N. Además de la notable reducción de parámetros como DQO, COD, Fenoles totales y color, el proceso presenta la ventaja de que en la acidificación hasta pH 2.0, los iones carbonatos que pueden inhibir el proceso de ozonización se encuentran en equilibrio químico con el CO_2 disuelto (Manahan 2007).

La disminución de 82% en la DQO que se obtuvo durante el tratamiento con ácido sulfúrico 2N, es similar al resultado reportado por Ortiz, (2009) en donde se utilizó ácido clorhídrico 2N con la consecuente reducción de 87.1% en DQO, este último estudio también muestra una recuperación de lignina de 49.7%. Esto evidencia que después aplicar acidificación controlada al licor negro, todavía permanece en el sobrenadante lignina soluble en medio ácido, esto puede estar relacionado de manera más directa con la disminución en el porcentaje del carbono orgánico disuelto (49%).

La diferencia entre los porcentajes de disminución de DQO y COD que se muestran en la Figura 12, puede deberse a que el método de medición de DQO no está asociado estrictamente a la cuantificación de la materia orgánica, sino también puede sufrir interferencias por la presencia de sustancias inorgánicas presentes en el licor negro que son

susceptibles de ser oxidadas y que se reflejan en la medición. Estos compuestos inorgánicos pudieron ser removidos del sobrenadante mediante la formación de lodos en la precipitación ácida.

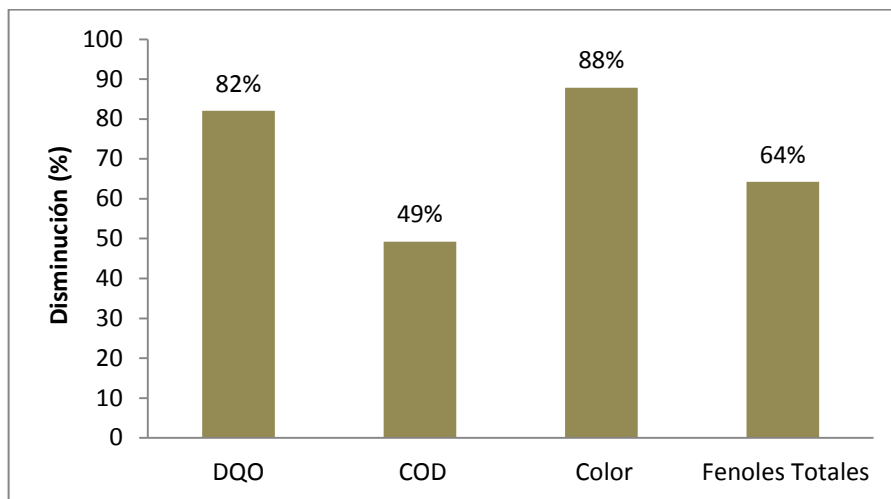


Figura 11. Porcentajes de disminución obtenidos en la precipitación ácida.

Por las consideraciones anteriores, el pretratamiento ácido se escogió como la opción de acondicionamiento de la muestra de licor negro, principalmente por los porcentajes de disminución de carga orgánica obtenidos sin aplicar dilución previa.

3.2.3. Fijación de la dilución de licor negro pretratado. A pesar de los porcentajes de disminución de carga orgánica logrados con la precipitación ácida, es necesario realizar dilución para evaluar el proceso de ozonización, para esto, se realizó el estudio experimental de un solo factor que buscó fijar la dilución del licor negro pretratado por acidificación. Para todas las pruebas se ajustó el pH inicial igual a 7.0 y se estableció un tiempo de tratamiento de 30 minutos. Al final del proceso se cuantificó la disminución del porcentaje de COD (Figura 12) y se calculó los miligramos de COD disminuidos por cada gramo de ozono consumido para cada dilución (Tabla 9).

En la Figura 12 se observa que la dilución 1/10 presentó el mayor porcentaje en la disminución de COD en comparación a la dilución 1/8, asimismo duplica el porcentaje obtenido en la dilución 1/5. Adicionalmente en la tabla 9, se evidencia que para la dilución 1/10 se obtuvo el mejor valor (8.62) en el indicador que establece los mg de COD disminuidos por cada gramo de ozono empleado durante los 30 minutos tratamiento. Por la favorabilidad en la disminución de COD durante el proceso de ozonización, se decidió fijar la dilución 1/10 para las pruebas preliminares y finales del proyecto.

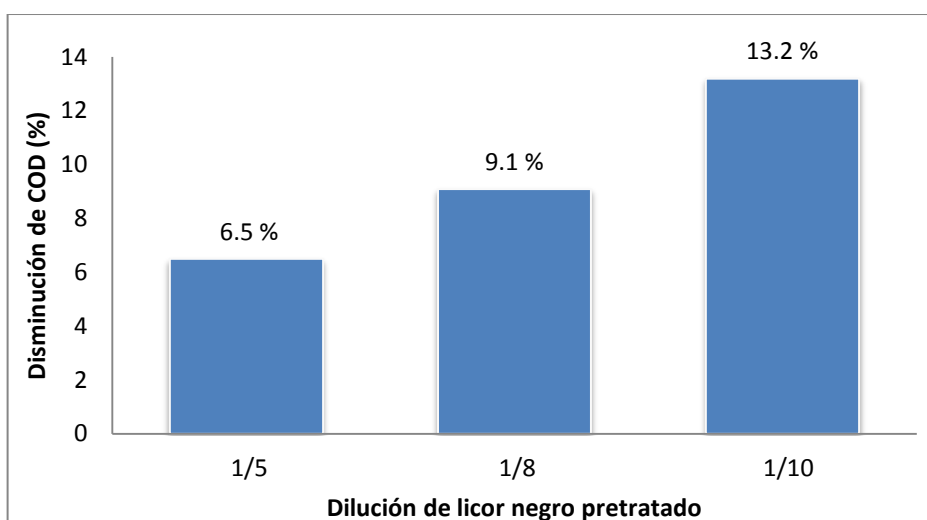


Figura 12. Evaluación de la dilución de licor negro pretratado en el proceso de ozonización.

Tabla 9. Indicadores de mg de COD disminuidos por gramo de ozono empleado (volumen de muestra 200 ml, 30 minutos de tratamiento).

Dilución	mg COD disminuidos/g O ₃ empleado
1/5	7,73
1/8	7,08
1/10	8,62

3.3. PRUEBAS PRELIMINARES

Esta etapa comprendió el estudio de los mecanismos de reacción directa e indirecta del ozono y se exploró la ozonización en presencia de un ion metálico de transición en las mismas condiciones de operación establecidas para la ozonización convencional. Por lo anterior, se plantearon dos diseños experimentales idénticos (2^2) con una réplica, con el objetivo de evaluar los efectos del pH inicial y el tiempo de operación de los mecanismos involucrados en la decoloración y disminución de COD. En la Figura 13, se muestra la representación del diseño experimental propuesto para las pruebas preliminares

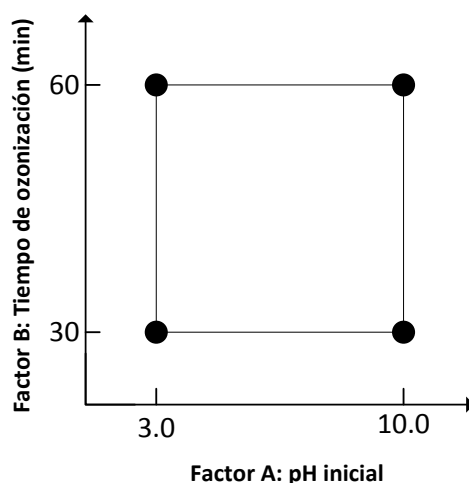


Figura 13. Representación del diseño factorial 2^2 con una réplica.

La dilución de licor negro se definió en la pruebas de acondicionamiento y corresponde a 1/10, en esta condición la concentración de COD fue de 620 mg/L, que es equivalente a 124 mg de COD en los 200 ml de muestra. La concentración de Fe (II) adicionada al licor negro fue de 2.5 mM. El equipo de ozonización que se utilizó genera una concentración de 22.7 mg/l de ozono, correspondiente a un flujo de 3 l/h de oxígeno, esta condición de acuerdo a los antecedentes, corresponde a la concentración más estable del equipo por esto se mantuvo constante durante todo el proyecto.

Por otro lado, la actividad cromófora del efluente es dependiente de la zona de pH en que se encuentre la muestra, revelando unidades de color de 640 Pt-Co y 801 Pt-Co para pH de 3.0 y 10.0 respectivamente; asimismo la adición de hierro también añade color al licor negro pretratado evidenciando un aumento significativo en la coloración con el cambio de pH. En la figura 14, se observa el cambio de color para las muestras a pH 3.0 y 10 con y sin la adición de hierro.

La muestra (C) aumenta en un 24% la coloración con respecto a (A) y la muestra (D) aumenta en un 34.7% el color con respecto a (B), por lo anterior el efecto de decoloración no es comparable para los mecanismos de ozonización con y sin hierro, éstos se analizaron de forma independiente. No obstante, se decidió establecer un punto de referencia intermedio de 721 unidades Pt-Co, para realizar la comparación de la disminución de color en la ozonización convencional.

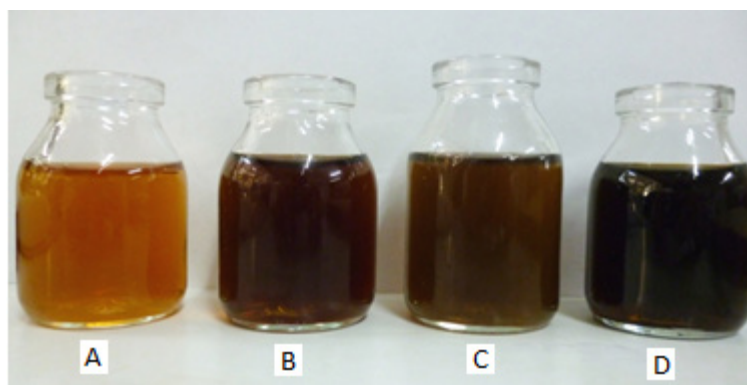


Figura 14. Licor negro pretratado con pH ajustado.
A) pH 3.0 B) pH 10.0 C) pH 3.0/Hierro D) pH 10.0/Hierro

3.3.1. Análisis de Color en la ozonización convencional. El proceso de ozonización de licor negro pretratado alcanzó un máximo de 91% de decoloración a un pH inicial de 10 y 60 minutos de tratamiento y un porcentaje mínimo de 75% en un tiempo de 30 minutos; estos resultados son consistentes con estudios previos que reportan 83% de disminución de

color en 60 minutos con una concentración de ozono de 21.5 ppm (Gómez & Vallejo 2013), asimismo, Kreetachat et al. (2007) obtuvieron una decoloración del 90% después de 45 minutos de ozonización con una concentración de 20 mg/l de O_3 .

El efecto del pH inicial y el tiempo de operación en la reducción de color se analizaron de acuerdo a las Figuras 15, 16 y 17, que muestran el diagrama de Pareto, los efectos principales y la interacción entre factores respectivamente.

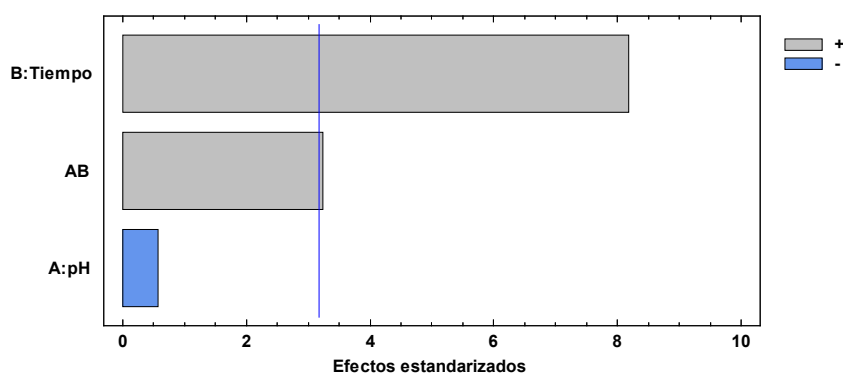


Figura 15. Diagrama de Pareto estandarizado para el Color

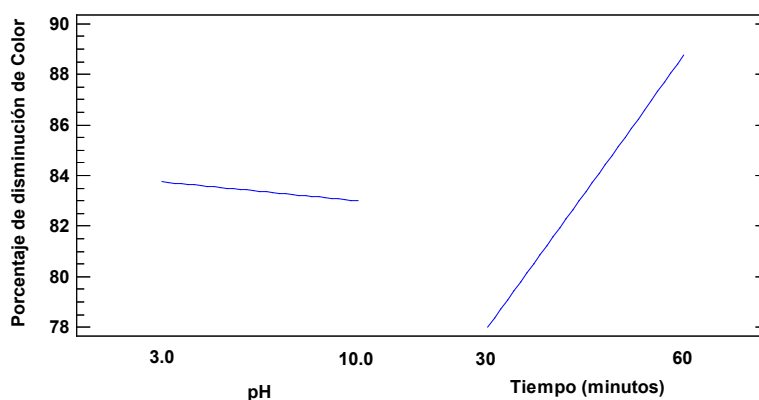


Figura 16. Grafica de efectos principales en la disminución de Color.

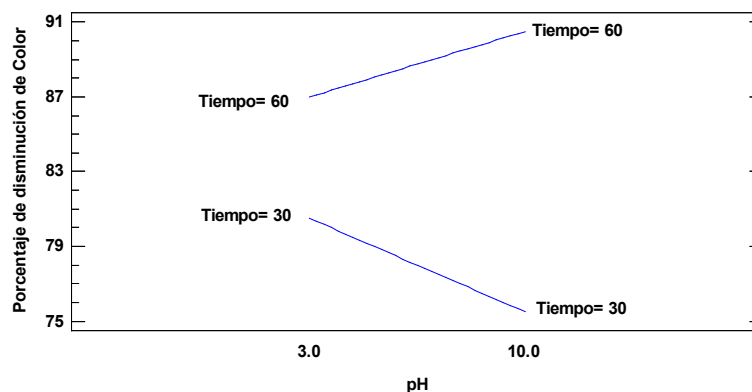


Figura 17. Interacción para los efectos de pH inicial y Tiempo de ozonización (minutos).

En el diagrama de Pareto (Figura 15) se puede observar que la variable que presentó el efecto más significativo sobre la decoloración fue el tiempo de ozonización, en la medida en que se incrementó la magnitud del tiempo independiente del valor del pH inicial, el color fue menor (Figuras 16 y 17).

Generalmente, la ozonización a altos valores de pH se relaciona con un ataque rápido a los compuestos orgánicos debido a la participación de radicales hidroxilo los cuales se caracterizan por presentar un alto potencial de oxidación (E° 2.80 V) (Gottschalk et al. 2000). No obstante en la Figura 17, se observa que a un pH de 3.0 y un tiempo de 30 minutos el porcentaje de decoloración es mayor que en medio básico en el mismo tiempo, esto es consistente con el hecho de que el ozono molecular que es el oxidante principal en medio ácido actúa de forma selectiva para la sustitución de grupos cromóforos y la escisión de compuestos insaturados (El-Din & Smith 2002).

La decoloración del efluente se ve inicialmente favorecida por un ataque directo y selectivo del ozono molecular en los primeros minutos a pH 3.0. Sin embargo, al aumentar el tiempo de tratamiento, disminuye la disponibilidad de estructuras fácilmente oxidables, en este

punto el mecanismo de reacción directa no cumple la función de romper los enlaces de los contaminantes recalcitrantes. No obstante, la condición de pH 10 presenta un aumento en la decoloración cuando el tiempo de ozonización se prolonga hasta 60 minutos (Figura 17).

En la Figura 18, se observa la decoloración durante el proceso de ozonización a pH 10. En el intervalo de 0 a 30 minutos, se logró disminuir en un 75% y un 81% el color con pH inicial ajustado a 10.0 y 3.0 respectivamente, mientras que de 30 a 60 minutos se obtuvo un aumento en la decoloración del 15% para pH básico y 6% para la condición ácida. Estos resultados evidencian una alta velocidad de disminución de color en los primeros minutos de tratamiento.

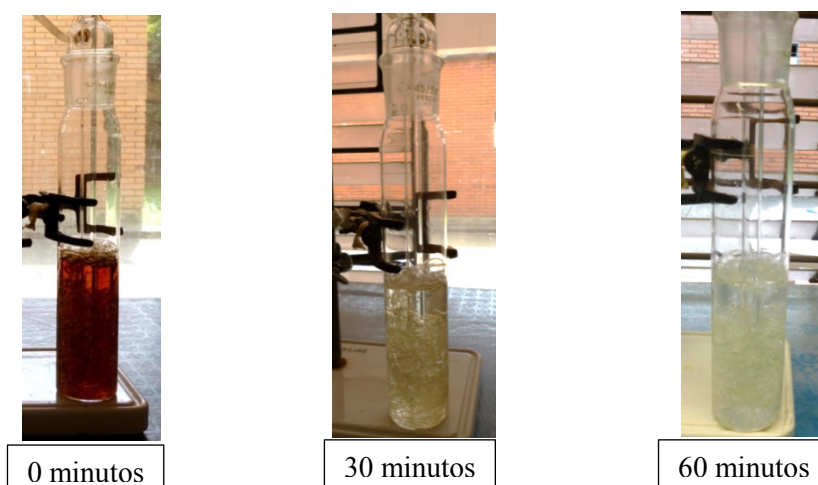


Figura 18. Decoloración del licor negro al aplicar ozonización a pH 10.

Los compuestos fenólicos son los principales responsables del color en el licor negro, después de 60 minutos de tratamiento con un pH inicial de 10, se realizó la cuantificación de los fenoles totales mostrando una disminución de 84%, estos resultados son consistentes con los estudios reportados por otros autores que evidencian que la ozonización en condiciones básicas, permite la descomposición de compuestos fenólicos (Poznyak et al. 2006)(Herath & Ohtani 2011).

3.3.2. Análisis de Color en la ozonización en presencia de hierro. Como se mencionó previamente, la adición de hierro y el cambio de pH, genera un aumento del color inicial del licor negro (Figura 14). En el diagrama de Pareto que se muestra en la Figura 19, se evidencia que el pH es el parámetro de mayor significancia en la decoloración, independiente del tiempo de tratamiento.

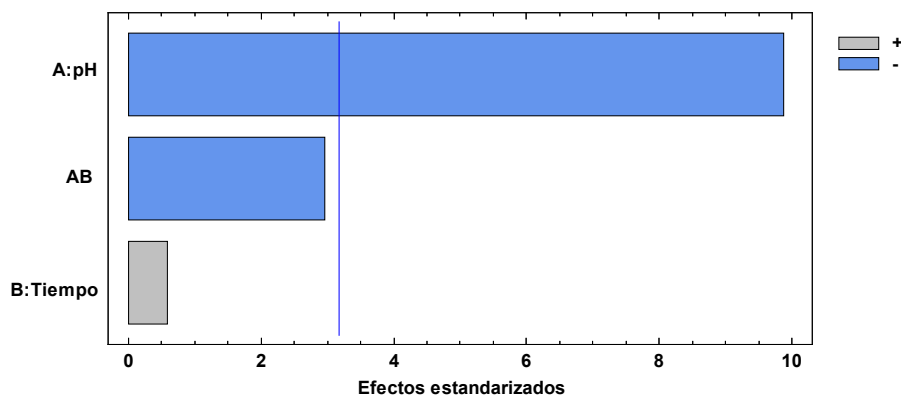


Figura 19. Diagrama de Pareto estandarizado para el color (Ozono + Hierro)

Asimismo, la condición ácida favorece la disminución de color, sin embargo a diferencia de la ozonización convencional, los mecanismos de reacción que se presenten también están influenciados por la formación de especies químicas de hierro que se encuentran disueltas o insolubles en la solución a diferentes valores de pH.

Por la consideración anterior, se utilizó los diagramas de zona de predominio (Figura 21), como una herramienta adicional para interpretar los cambios de color asociados al proceso de ozonización en presencia de hierro.

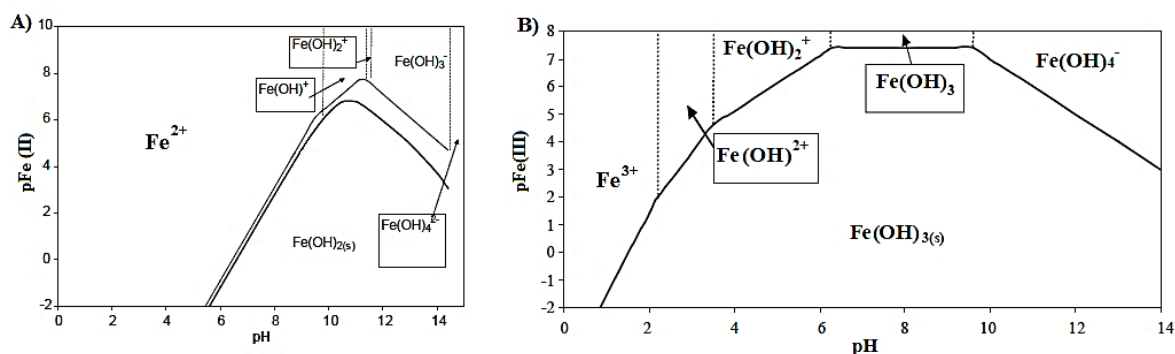


Figura 20. Diagramas de zonas de predominio (DZP) A) Especies químicas de Fe (II) B) Especies químicas de Fe (III) [Modificado de Barrera-Díaz et al. 2003].

De acuerdo con la Figura 20 (A), a pH ácido el hierro permanece solubilizado en forma de iones Fe (II). Por lo anterior, se puede asegurar que en la condición de pH igual a 3.0, los iones metálicos de hierro adicionados al licor permanecen en solución. Asimismo, en la figura 21, se observan los cambios de color a través del tiempo, nótese que el color inicial del licor negro adquiere una tonalidad verdosa por las especies de hierro (II) disueltas, sin embargo en los primeros minutos de tratamiento con ozono, el color se torna amarillo intenso, este efecto puede ser atribuido tanto a la oxidación de los iones Fe (II) a iones Fe (III)(Linares-Hernández et al. 2009), como también a la fuerte tendencia a hidrolizarse que tiene los iones férricos como se muestra en la Figura 20 (B).

A los 30 minutos de tratamiento se cuantificó un porcentaje de decoloración del 24%. Al aumentar el tiempo de contacto con ozono en 60 minutos, se obtuvo un porcentaje de disminución de color del 34%. A diferencia de la ozonización convencional, la disminución de color en este caso no sólo puede ser atribuida a la destrucción de grupos cromóforos, sino también al equilibrio de formación entre los iones férricos y ferrosos que se presentan durante el mecanismo de reacción para la generación de radicales libres y la formación de complejos entre el ion metálico y la materia orgánica.

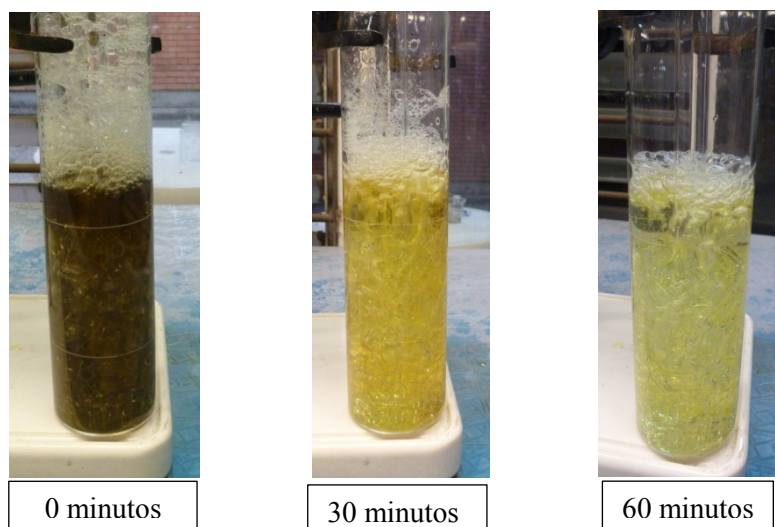


Figura 21. Cambio de color en la ozonización con adición de Fe (II) a pH 3.0

En la figura 22, se muestra los cambios de color asociados a la evaluación de la condición de pH inicial igual a 10. Inicialmente, se presenta un aumento más significativo del color inicial por la adición del hierro al licor negro, esto ocurre debido a la formación de hidroxocomplejos de hierro solubles e insolubles, como resultado de la adición de iones hidroxilo (-OH) durante la alcalinización de la muestra (Figura 20 (A)). Por lo anterior, en esta condición no se presenta los iones ferrosos en solución, ni se contempla la formación de radicales hidroxilo por la reacción de Fe (II) con ozono. No obstante, si puede presentarse la generación de radicales hidroxilo por la autodescomposición del ozono como ocurre en la ozonización convencional.

Durante el proceso de ozonización se obtiene una disminución del color del 7% en los primeros 30 minutos de tratamiento. Sin embargo, al prolongar el tiempo de contacto con ozono a 60 minutos, el porcentaje de disminución de color es del 1%. Adicionalmente, se observó un aumento de la turbidez de la muestra y la formación de un precipitado color pardo rojizo, esto puede ser atribuido a la precipitación de hidróxido de hierro (III) como consecuencia de la disminución del pH (hasta 5.8) durante el proceso de ozonización.

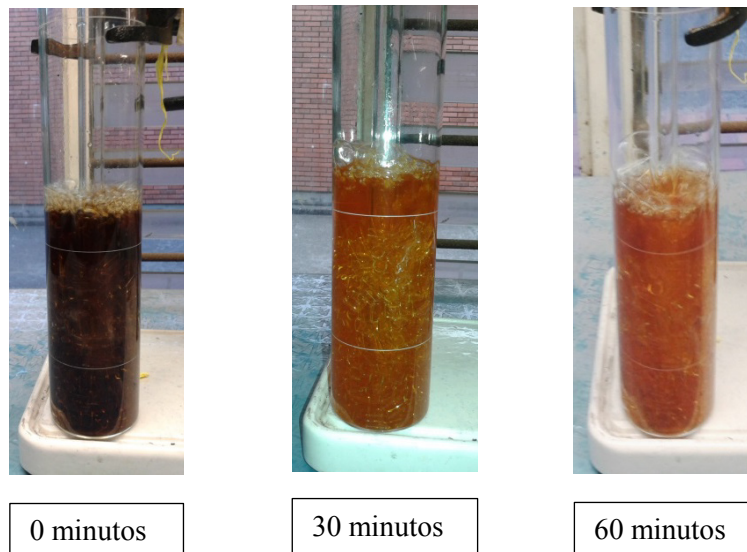


Figura 22. Cambio de Color en la ozonización a pH 10 con adición de Hierro

3.3.3. Disminución de carbono orgánico disuelto (COD). El licor negro está conformado por lignina, taninos, fenoles, entre otros compuestos que presentan altos pesos moleculares y baja biodegradabilidad (Cardoso et al. 2009). Asimismo, los compuestos susceptibles a la ozonización son aquellos que contienen doble enlace carbono carbono ($C=C$) y grupos funcionales específicos (OH , CH_3 , OCH_3), por lo general los productos finales de ozonización son principalmente ácidos orgánicos de bajo peso molecular y compuestos orgánicos oxigenados que son relativamente fáciles de biodegradar (Sangave et al. 2007). Por la diversidad de sustancias presentes en este efluente, se optó por utilizar el COD como el indicador principal de la carga orgánica disuelta remanente en la muestra después de ser sometida a ozonización.

En la Figura 23, se puede observar que durante la ozonización convencional el pH inicial en el nivel alto, fue la variable más influyente en la disminución de COD. Cabe resaltar, que en esta condición el mecanismo que gobierna el proceso de ozonización es la vía de reacción indirecta, en donde el ozono se descompone a mayor velocidad y es más eficiente en la disminución de la carga orgánica, en comparación con la condición ácida en donde la

velocidad de destucción de los contaminantes es más lenta y se lleva cabo de forma selectiva (Assalin et al. 2004)(Amat et al. 2005).

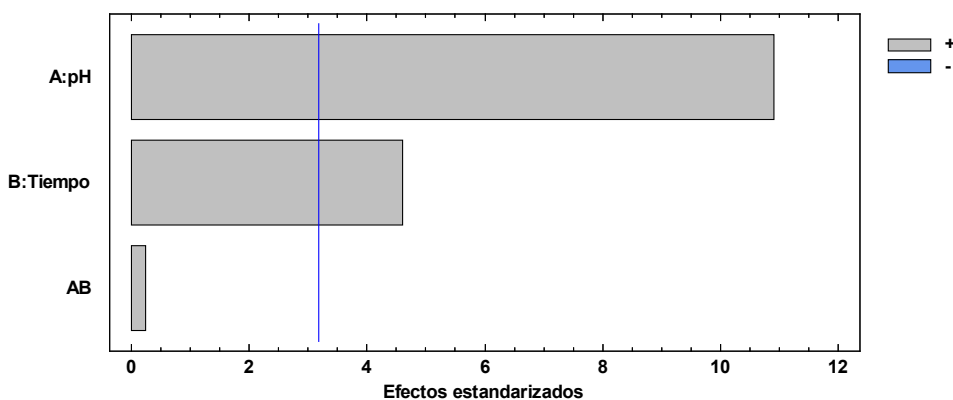


Figura 23. Diagrama de Pareto estandarizado para la disminución de COD en la ozonización convencional

La diferencia entre los mecanismos de reacción en la ozonización convencional se atribuye principalmente a la generación de radicales hidroxilo a pH básico, los cuales presentan la capacidad de romper la estructura molecular de los compuestos químicos orgánicos, provocando la oxidación parcial de sustancias no biodegradables de alto peso molecular (Lei & Li 2014)(Assalin et al. 2004)(Assalin et al. 2009). Además, la ozonización a pH alcalino, genera un efecto positivo en la reactividad de los compuestos fenólicos, puesto que en esta condición se presenta el anion fenolato que es mas reactivo que la forma no disociada, favoreciendo la oxidación de fenoles totales presentes en el licor negro (Benitz et al. 1997 citado en Assalin et al. 2004).

El proceso combinado de ozono con hierro en solución (Figura 24), muestra que el pH inicial siguió siendo la variable con mayor incidencia en la disminución de COD. Sin embargo, a diferencia de la ozonización convencional, el nivel bajo (pH 3.0), es la condición que beneficia el proceso de disminución del carbono orgánico disuelto, este

resultado es consistente si se tiene en cuenta que en medio ácido se presenta el proceso de ozonización, debido a que la especie de Fe (II) se encuentra en solución.

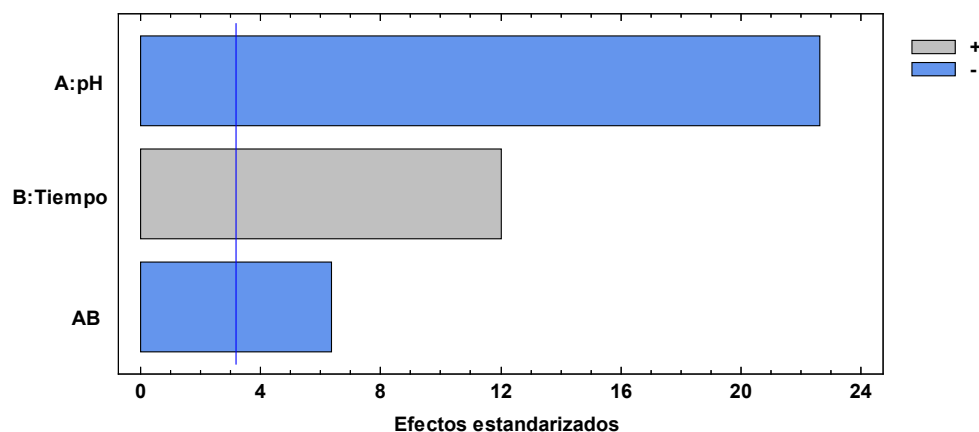
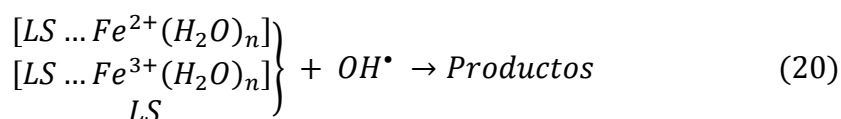
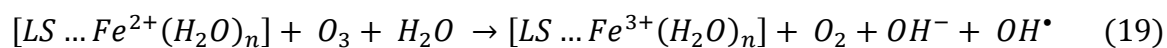
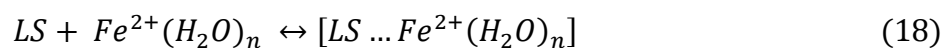


Figura 24. Diagrama de Pareto estandarizado para la disminución de COD para la ozonización con adición de hierro.

El mecanismo de reacción que predomina en medio ácido con adición de Fe (II), es la formación del complejo metal-ligando (del Fe (II) con la LS (sulfolignina)) como se muestra en la ecuación 18, seguido de la oxidación del complejo metálico para formar radicales hidroxilo (ecuación 19), a su vez los radicales hidroxilo oxidan tanto a LS como a los complejos ferrosos como se indica en la ecuación 20. El proceso de oxidación de los iones ferrosos es más rápido cuando se encuentran en el complejo, esto puede contribuir al mejoramiento del proceso de ozonización (Ksenofontova et al. 2002).



En la figura 25, se muestra el porcentaje de disminución de COD con respecto al pH inicial y el tiempo de tratamiento. Al analizar específicamente la ozonización convencional se evidencia que la tendencia de disminución de COD fue creciente con el tiempo y con el aumento del pH inicial, en donde el punto más alto de disminución fue del 27% después de 60 minutos a un pH inicial de 10. Nótese que a los 30 minutos de tratamiento se logra una rápida disminución de COD, alcanzando porcentajes de 11% y 22% para las condiciones de pH inicial de 3.0 y 10.0 respectivamente, sin embargo al evaluar el proceso durante 60 minutos, el porcentaje de disminución sólo se incrementa en un 4% y 5% para las condiciones iniciales ácida y básica.

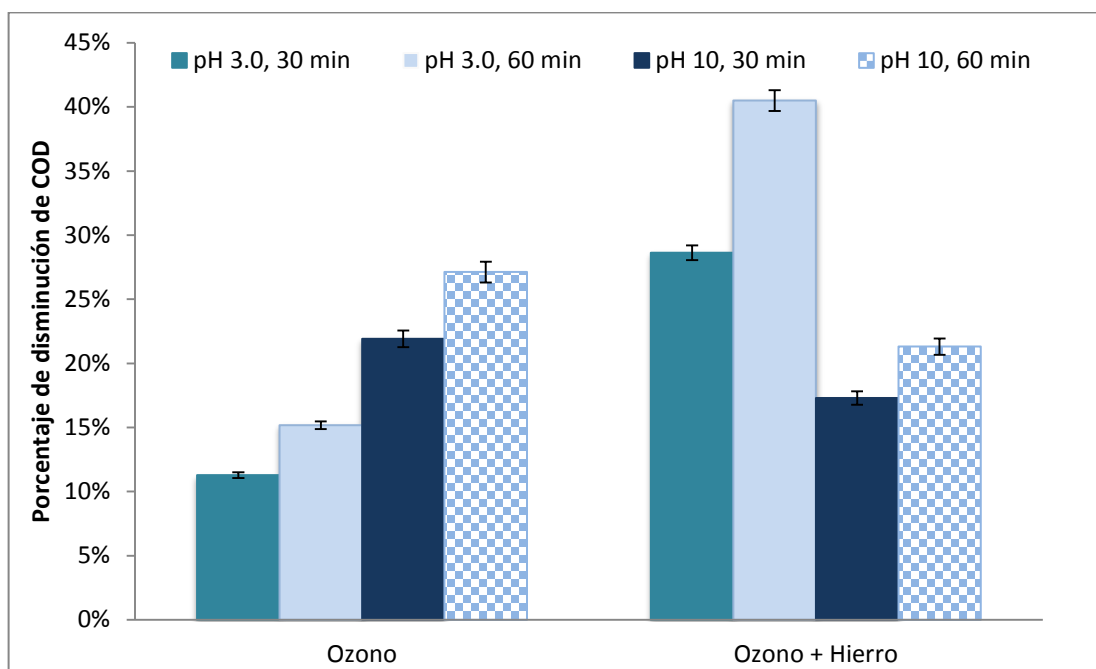


Figura 25. Porcentaje de disminución de COD para el proceso de ozonización convencional y ozonización con adición de hierro.

La disminución marginal de COD que se presenta en el intervalo de 30 a 60 minutos para la condición de pH 10, puede ser atribuida al cambio en el mecanismo de reacción del ozono a través del tiempo, por la disminución de las unidades de pH de la solución en los primeros

30 minutos (hasta 5.94 unidades); bajo esta condición ácida predomina el proceso de oxidación directa del ozono molecular, convirtiéndose en una limitación importante para lograr la mineralización total de la carga orgánica, debido a la baja selectividad en la reacción con los aldehídos, ácidos carboxílicos y otros compuestos recalcitrantes que son productos de la etapa inicial de tratamiento (Nawrocki & Kasprzyk-Hordern 2010).

El proceso combinado de ozono e iones de Fe (II) a pH 3.0, presentó la mayor incidencia en la disminución de COD, alcanzando un porcentaje máximo de 41% en 60 minutos de tratamiento. Cabe resaltar que en los primeros 30 minutos se obtuvo un porcentaje de disminución del 27%, este valor es similar al que se logró después de 60 minutos mediante ozonización convencional a pH 10, la comparación anterior demuestra que la adición de Fe (II) al licor negro acidificado, genera un mejoramiento del proceso de ozonización, reduciendo en este caso en particular alrededor del 50% del tiempo de operación, asimismo puede ser indicio de una mayor eliminación de compuestos refractarios y recalcitrantes.

Cortés et al. (2000) reportó que durante el tratamiento con ozonización convencional a pH alto, la generación de productos finales como aldehídos es más alta que con el tratamiento de ozono en presencia de iones metálicos. Cabe advertir que se pueden presentar diferentes vías de reacción por la presencia del ión metálico en la solución (Legube & Leitner 1999), además no debe excluirse las reacciones secundarias por parte de los iones férricos que se forman por la oxidación del Fe (II) (Ksenofontova et al. 2002), los cuales pueden conducir a una mayor disminución de la carga orgánica.

El proceso de ozono con Fe (II) a pH 3.0, aunque mostro mejores resultados en la disminución de COD en comparación a la ozonización convencional, también evidenció una disminución de la velocidad en el intervalo de 30 a 60 minutos. Sauleda & Brillas (2001) atribuyen este proceso inhibitorio de destrucción de materia orgánica a la formación de complejos muy estables entre el Fe (III) y ácidos grasos de cadena corta.

En la evaluación del proceso de ozonización con adición de hierro a pH 10, se obtuvo porcentajes de disminución de 17% y 21% para los tiempos de 30 y 60 minutos respectivamente, en este caso la disminución de COD pudo haberse logrado a través de la formación de radicales hidroxilo, el ozono molecular y la adsorción de materia orgánica por los hidroxocomplejos de hierro formados durante la alcalinización que promueven la eliminación del contaminantes través de la fase sólida precipitada mediante la formación de lodos de sulfato férrico(Barrera-Díaz et al. 2003).

3.3.4. Análisis de la variación de pH en el proceso de ozonización En la Tabla 10, se presentan las variaciones de pH en el licor negro durante el proceso de ozonización, se puede observar que el cambio de pH es muy ligero cuando este se ajustó inicialmente en 3.0. Sin embargo, en la condición de pH igual a 10 se presentó una variación más significativa en los primeros 30 minutos de tratamiento con ozono.

Tabla 10. Variación del pH durante el proceso de ozonización.

Mecanismo	Tiempo de ozonización	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
O ₃	30 minutos	10	5.94	3.0	2.69
O ₃	60 minutos	10	5.59	3.0	2.60
O ₃ /Fe (II)	30 minutos	10	6.12	3.0	2.55
O ₃ /Fe (II)	60 minutos	10	5.80	3.0	2.42

Este comportamiento puede ser explicado por la disolución de dióxido de carbono en el efluente, el cual es producido a partir de la oxidación de compuestos orgánicos por el ozono molecular o radicales hidroxilo (Kasprzyk-Hordern et al. 2003). A partir de la disolución de CO₂ se producen H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻ y H⁺ (Lei & Li 2014), como se muestra en las ecuaciones 21, 22 y 23.



Cuando la ozonización se lleva a cabo en condiciones ácidas, la solubilidad del CO_2 y la generación de ácidos carboxílicos puede ser inhibida debido a la mayor presencia de iones de hidrogeno en el sistema generando un efecto de amortiguamiento. Por otro lado, la ozonización en condiciones básicas promueve la solubilidad del dióxido de carbono y la generación de los ácidos por la acción de los radicales hidroxilo, sin embargo es bien conocido que el CO_3^{2-} y HCO_3^- son eficaces inhibidores de radicales hidroxilo, esto se evidencia en un decrecimiento de la velocidad de disminución de COD logrando en la segunda media hora de tratamiento sólo un 4% y 5% de reducción de este parámetro en los procesos de ozonización a pH 10 con y sin adición de hierro respectivamente.

3.3.5. Análisis del espectro UV-Vis Para dilucidar los cambios producidos por la ozonización se realizó un análisis cualitativo de los espectros UV-Vis, cabe resaltar que esta herramienta analítica no es utilizada en la identificación de compuestos, debido a que muchas moléculas contienen más de un cromóforo que pueden absorber en la misma longitud de onda, en tal caso, el espectro de absorción ultravioleta puede ser la suma de las bandas individuales y generar un efecto de traslapamiento (Pasto & Johnson 2003).

Debido a que el pH de ozonización tiene un efecto significativo en la formación de los productos finales de reacción en licor negro y compuestos fenólicos (De los santos Ramos 2007)(Poznyak et al. 2006), se realizó el seguimiento de los espectros UV-Vis del licor negro acidificado con pH ajustado en 3.0 y 10.0, tanto para la ozonización convencional (Figuras 26 y 27) como también al proceso de ozonización catalizado por Fe (II) a pH 3.0 (Figura 28).

Los espectros de las muestras con pH ajustado a 3.0 y 10 antes de ser sometidos a ozonización (0 minutos), evidencian dos máximos de absorción característicos de la lignina tipo Kraft. El primero se encuentra alrededor de los 200 nm y está asociado a las estructuras fenólicas con la cadena etilénica, atribuyéndose la intensidad a los compuestos cromóforos del sistema conjugado, el otro pico se observa alrededor de los 280 nm y corresponde a los anillos bencénicos en posición $-M$ no sustituida (Jingjing 2011)(Ysambeertt et al. 2009).

El tratamiento de ozonización ocasiona ruptura de enlaces que conlleva a la formación de moléculas de menor tamaño molecular, esto se puede evidenciar en las Figuras 26, 27 y 28 las cuales presentan un comportamiento similar a los 30 minutos de contacto con ozono, correspondiente al descenso del pico que se presenta en 280 nm, esto pudo presentarse debido a la modificación de anillos aromáticos, a la oxidación de grupos funcionales de la lignina ($C=C$, $C=O$, $C-OH$) o conversión a las formas de estructuras aromáticas condensadas (Ksenofontova et al. 2002).

En la Figura 26, se muestran los espectros UV-Vis del proceso de ozonización convencional con pH inicial ajustado a 10 unidades. Para este caso, el comportamiento espectral para los tiempos de 30 minutos y 60 minutos de ozonización obedece a una curva decreciente en donde no se evidencia la formación de picos en el intervalo de longitud de onda de 190 a 400 nm. Por lo anterior, se puede inferir que esta condición de pH favorece la oxidación de compuestos fenólicos y de anillos aromáticos. No obstante, los productos intermedios y finales de ozonización podrían haberse desplazado a otras longitudes de onda. Estudios previos realizados en compuestos fenólicos, reportan el ácido oxálico como único producto final, para el proceso de ozonización a pH alto (Poznyak et al. 2006).

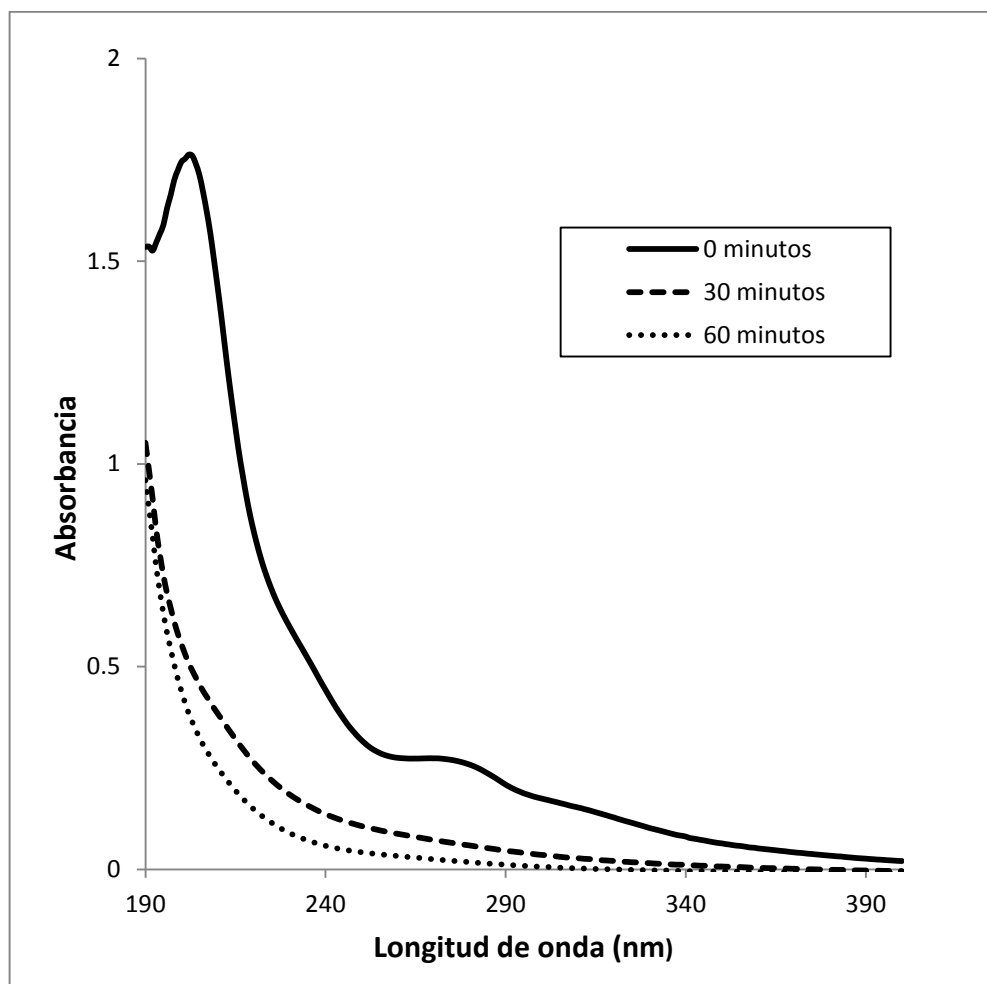


Figura 26. Espectros UV-Vis del licor negro a diferentes tiempos de ozonización convencional (O_3 /pH 10)

En la figura 27, se muestra los espectros antes y después del proceso de ozonización convencional a pH 3.0, se evidencia una disminución significativa en la absorbancia para los tiempos de 30 y 60 minutos, como también la formación de picos alrededor de las longitudes de onda de 210 a 220 nm, estos podrían corresponder a los productos formados durante la ozonización del licor negro en medio ácido.

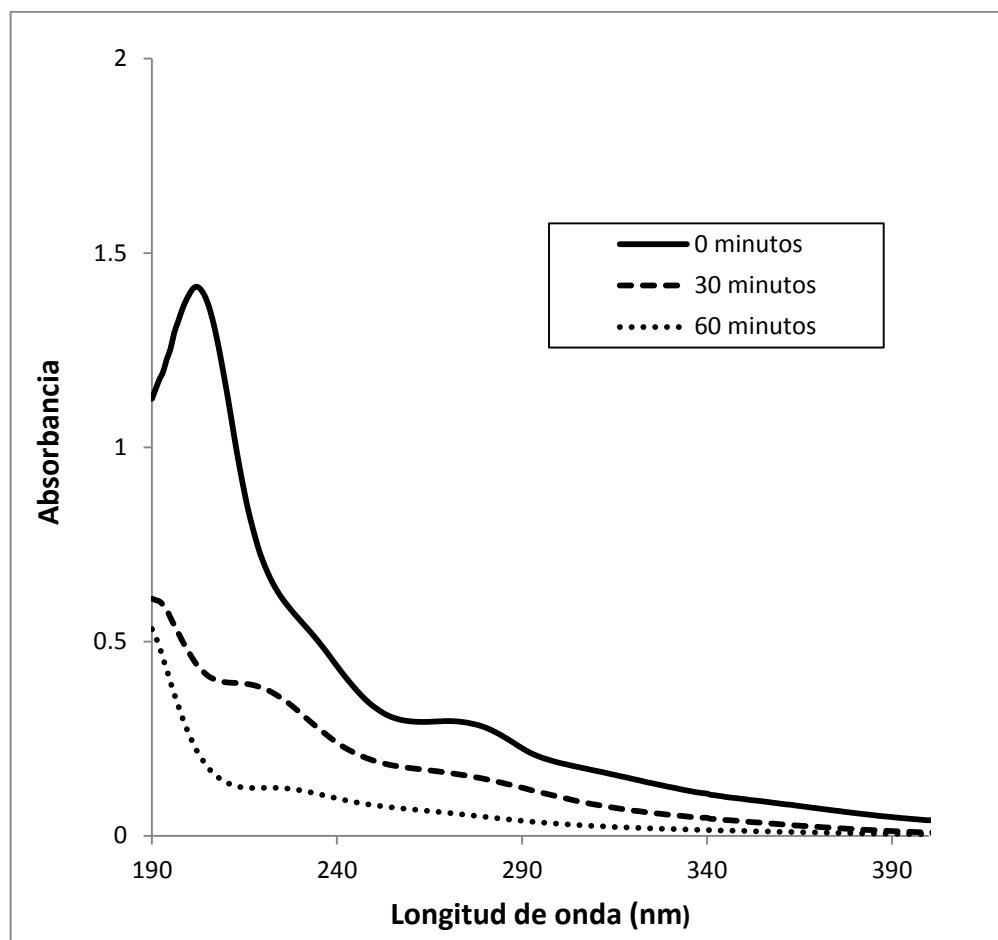


Figura 27. Espectros UV-Vis del licor negro a diferentes tiempos de ozonización convencional (O_3 /pH 3.0)

De-los-santos Ramos (2007) realizó ozonización a pH 1 y 3.0 del licor negro pretratado por acidificación controlada, al caracterizar los productos finales, reportó la generación de ácido maleico, ácido fumárico y ácido fórmico, en otro estudio más reciente cuantificó altas concentraciones de ácido fórmico a los 25 minutos de ozonización a pH bajo, concluyendo que este ácido corresponde al producto de descomposición del ácido maleico (De-los-Santos Ramos et al. 2009). Por las consideraciones anteriores, se puede inferir que el pico característico a los 30 minutos de tratamiento puede corresponder a ácidos orgánicos como productos finales de la ozonización convencional a pH 3.0.

Al observar los espectros UV-Vis cuando el Fe (II) se adiciona al licor negro (Figura 28), se evidenció un aumento en la absorbancia para los tiempos de 30 y 60 minutos de tratamiento. Este comportamiento espectral puede ser atribuido al efecto hipercrómico generado por el Fe (III), el cual presenta un coeficiente de extinción más alto que el de los anillos aromáticos de la sulfolignina (Ksenofontova et al. 2002).

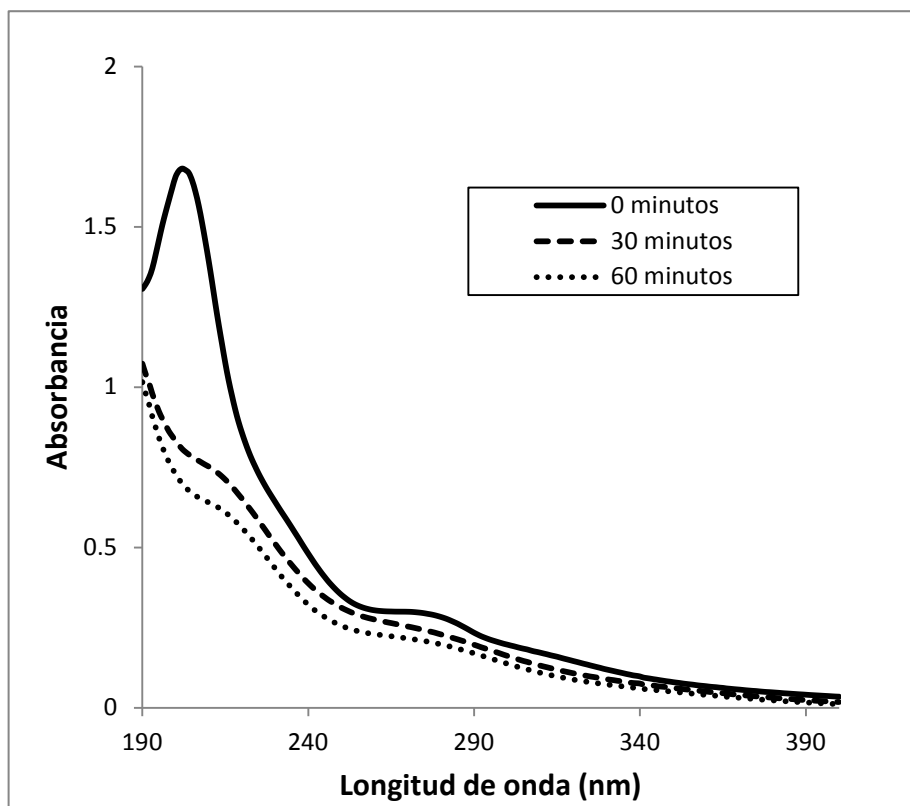


Figura 28. Espectros UV-Vis del licor negro a diferentes tiempos de ozonización con adición del ion metálico (O_3 /Fe (II)/pH 3.0)

Cabe resaltar que para el caso del tratamiento del licor negro con ozono e iones metálicos de Fe (II), el color no es un buen indicador de la disminución de la toxicidad o contaminación, siendo más concluyente el análisis de disminución de COD.

3.4. PRUEBAS FINALES

Las pruebas finales tuvieron como objetivo explorar el efecto de la concentración de Fe (II) en la ozonización de licor negro acidificado diluido 1/10. Se planteó un diseño experimental 3^2 , en donde se evaluó el efecto de la concentración del ion metálico y el tiempo de ozonización a un pH fijo igual a 3.0. Como única variable de respuesta se estableció el carbono orgánico disuelto (COD).

El análisis de la Figura 29, muestra que el tiempo de ozonización en el nivel más alto, presenta la mayor incidencia en la disminución de COD en comparación con el efecto de la concentración de Fe (II).

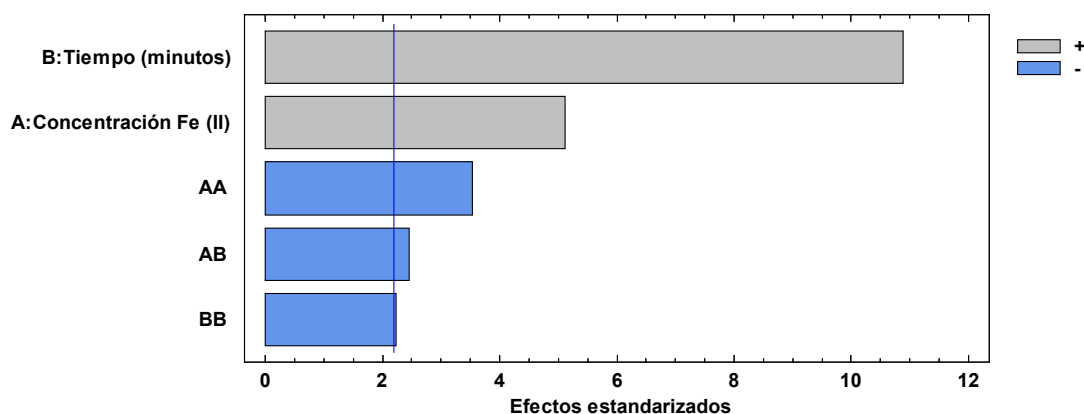


Figura 29. Diagrama de Pareto estandarizado para el COD en la ozonización con adición de Fe (II).

En la Figura 30, se muestra el efecto de la concentración de Fe (II) en el proceso de ozonización a diferentes tiempos. En general, el comportamiento para las concentraciones

de 1 mM y 2.5 mM de Fe (II) presentan una tendencia creciente, resaltando una mayor disminución de COD la concentración de 2.5 mM en todos los tiempos evaluados.

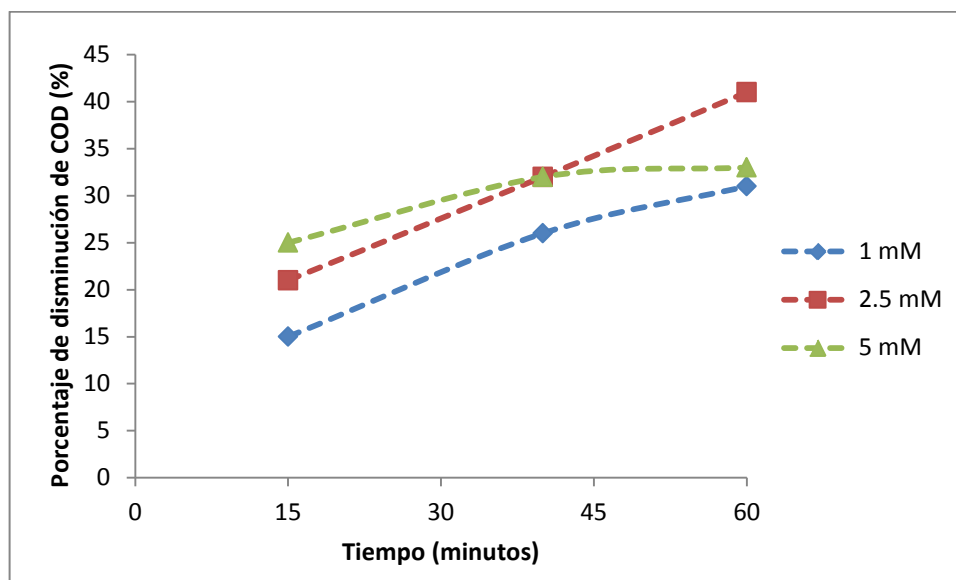
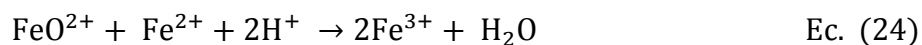


Figura 30. Grafica de porcentaje de disminución de COD a diferentes concentraciones de Fe (II).

Por otro lado, la concentración de 5mM, presenta el mayor porcentaje de disminución de COD a los 15 minutos de contacto con ozono, lo que puede indicar que la alta concentración del ión metálico puede acelerar el proceso de oxidación en los primeros minutos de tratamiento, no obstante, se observa que se traslapan los porcentajes de COD correspondientes a los tiempos de 40 y 60 minutos, este comportamiento puede obedecer a una reacción indeseada que se presenta a altas concentraciones de Fe(II), en donde el ion ferrilo (FeO^{2+}) oxida los iones ferrosos a férricos sin la formación de radicales hidroxilo como se muestra en la ecuación 24 (Sauleda & Brillas 2001).



La ozonización con adición de 2.5 mM de Fe (II), logró una máxima disminución de 41% de COD y un porcentaje de disminución de fenoles totales del 90%, después de 60 minutos de tratamiento.

En la Figura 31, se muestra la relación de los mg de COD disminuidos por gramo de Ozono empleado para la concentración de 2.5 mM de Fe (II), en los tiempos de 15, 30, 40 y 60 minutos de contacto con ozono a un pH inicial ajustado a 3.0. El comportamiento de la gráfica evidencia un descenso significativo en el rendimiento del proceso de ozonización a medida que se prolonga el tiempo de tratamiento, obteniéndose un valor máximo de 27.26 mg de COD/ g de O₃ empleado a los 15 minutos de contacto con ozono y una relación mínima de 13.46 mg de COD/ g de O₃ empleado transcurridos 60 minutos de tratamiento. Lo anterior corresponde a un aumento del 51% de consumo de ozono por mg de COD disminuido entre los tiempos de 15 y 60 minutos.

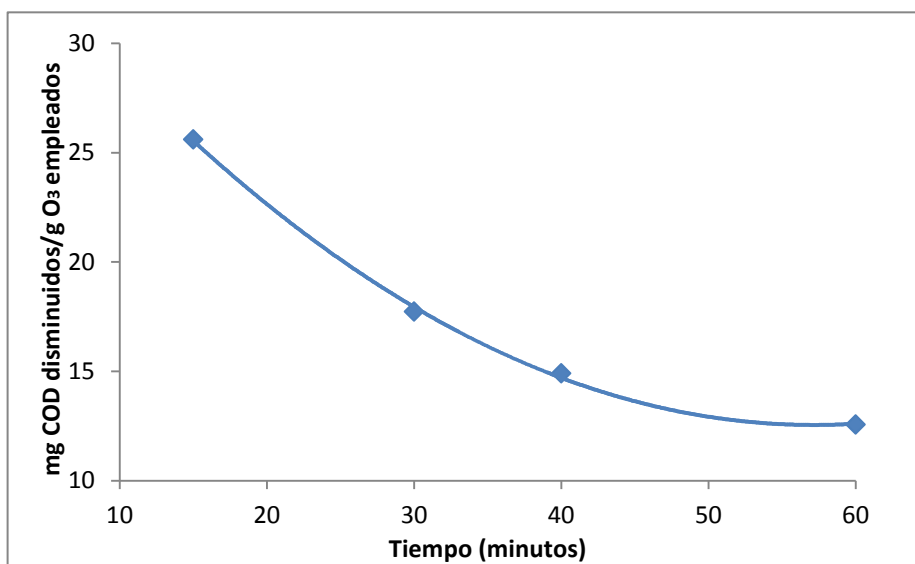


Figura 31. Relación de mg COD disminuidos/g O₃ empleado para el proceso de Ozono con 2.5 mM de Fe (II).

Estos resultados indican que la mayor velocidad en disminución de carga orgánica se logra en los primeros minutos de tratamiento, esto puede ocurrir por la formación de complejos entre la materia orgánica y el metal en la etapa inicial del proceso (Ksenofontova et. al 2002). A diferencia de los demás experimentos, el proceso de ozonización en presencia de Fe (II) a pH 3.0 presentó mayor formación de espuma al inicio del tratamiento (Figura 32), este efecto puede atribuirse a la alta velocidad de disminución de COD en los primeros minutos de tratamiento y la consecuente generación de CO₂, asimismo el licor negro tiene una marcada tendencia a formar espuma por la presencia de lignina que posee propiedades anfífilas y tensoactivas (González 1998)(Rojas 1993).



Figura 32. Formación de espuma en los primeros minutos de tratamiento para la ozonización con adición de Fe (II) a pH 3.0.

Lo anterior muestra que la combinación de ozono e iones metálicos de Fe (II), mejora la disminución de COD en comparación con el proceso convencional. Sin embargo, este tratamiento no es suficiente para obtener un efluente completamente inofensivo; asimismo al prolongar el tiempo de contacto con ozono no se asegura la mineralización completa de la materia orgánica puesto que en los experimentos realizados en tiempos mayores a 30

minutos se observa una disminución marginal y al mismo tiempo un aumento significativo en el consumo de ozono por mg de COD disminuido.

Por otro lado, el hierro permanece en la solución después de terminado el tiempo de contacto con ozono, surgiendo la necesidad de acoplar un tratamiento físico o biológico, en donde se utilicen los compuestos de bajo peso molecular, como sustratos en la población anaerobia o un proceso de adsorción que logre remover los compuestos inorgánicos remanentes en el efluente.

3.5. ESQUEMA PROPUESTO PARA EL TRATAMIENTO DE LICOR NEGRO.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de acondicionamiento, preliminares y finales, se logró proponer un esquema de tratamiento para la disminución de COD del licor negro. En la Figura 33, se muestra el diagrama de bloques para el tratamiento de licor negro. El proceso inició con la precipitación ácida en donde se removi6 el 49% del COD que ingresa en el flujo 1, posteriormente, el licor acidificado se diluye 1/10 con agua y se adiciona Fe (II) a partir de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

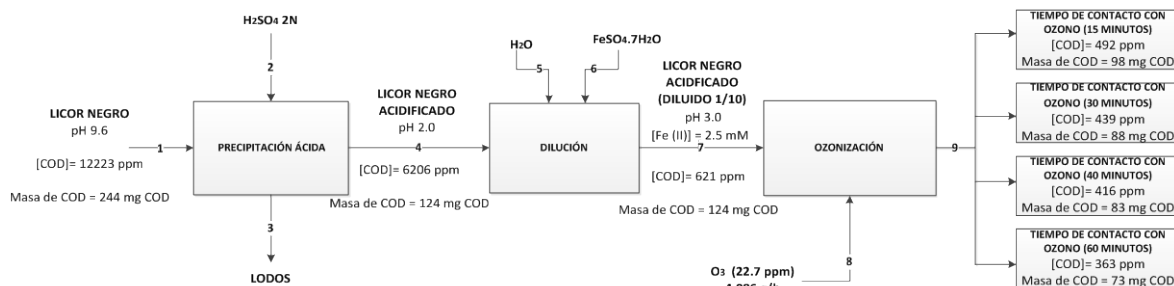


Figura 33. Diagrama de bloques del proceso de tratamiento de licor negro.

La etapa de ozonización descrita en la Figura 33, corresponde al uso combinado de ozono con adición de 2.5 mM de Fe (II) a pH 3.0 con diferentes tiempos de contacto con ozono (Flujo 9), esta condición evidenció un efecto de mejoramiento en la disminución de COD en comparación con la ozonización convencional a pH 10.0. En la tabla 11, se recopilan los

mejores resultados obtenidos en las pruebas preliminares, tanto para la ozonización convencional como para el proceso de ozono e iones metálicos a pH ácido.

Tabla 11. Mejores resultados obtenidos en las pruebas preliminares en la disminución de COD por ozonización convencional y ozonización con adición de Fe (II).

Mecanismo	Tiempo de tratamiento	Disminución de COD (%)	mg COD disminuidos por g O₃ empleado	mg de COD disminuidos
O ₃ /2.5 mM Fe(II)/pH3.0	30 minutos	29	17.73	36
O ₃ /2.5 mM Fe(II)/pH3.0	60 minutos	41	12.57	51
O ₃ /pH 10.0	30 minutos	22	13.52	28
O ₃ /pH 10.0	60 minutos	27	8.26	34

De acuerdo a la Tabla 11, se puede observar que en los primeros 30 minutos de tratamiento el proceso de ozono combinado con Fe (II), logró alcanzar los mg de COD disminuidos después de 60 minutos sólo con ozono a pH 10.0, lo anterior se traduce en menor consumo de ozono por mg de COD disminuido y una reducción de alrededor del 50% en el tiempo de tratamiento cuando es adicionado iones ferrosos al licor negro acidificado. Por las consideraciones anteriores se propuso como la mejor alternativa para el proceso de refinamiento con ozono el uso de iones ferrosos, sin embargo es importante resaltar el descenso de la eficiencia del ozono en términos de disminución de COD a través del tiempo (Figura 31), este comportamiento puede ser atribuido a la oxidación de los iones ferrosos a férricos.

Asimismo, para disminuir el consumo de agua en la etapa de dilución es necesario que se recircule el flujo 9 y reemplacé al flujo 5. Sin embargo, durante la etapa experimental no se realizó ninguna corrida en donde se diluyera el licor negro acidificado (Flujo 4) con el efluente de ozonización, esto debido a que no se podía asegurar que el estado de oxidación inicial del hierro de mantuviera constante, obligando a adicionar nuevas cantidades de sulfato de hierro heptahidratado para garantizar la presencia de Fe (II) en el flujo 7. Por lo

anterior, surge la necesidad de acoplar un agente reductor al proceso de ozonización con el objetivo de que los iones ferrosos que son los principales mediadores de la reacción de oxidación cumplan un ciclo catalítico y puedan ser recirculados al proceso.

4. CONCLUSIONES

El esquema de tratamiento del licor negro debe incluir un proceso de acondicionamiento previo en donde se disminuya la carga orgánica antes de ser sometido a ozonización, la precipitación ácida con H_2SO_4 2N resultó ser el primer paso de tratamiento con una disminución del 49% de COD, 82 % de DQO, 88 % de color y 64% en fenoles totales.

En la ozonización convencional del licor negro pretratado, el pH inicial no se comportó como una variable influyente en la disminución de color, evidenciando altos porcentajes de decoloración tanto por el mecanismo directo del ozono molecular como también la reacción indirecta a través de radicales hidroxilo. Después de 60 minutos de contacto con ozono se obtuvieron porcentajes de disminución de color de 87% y 90% para los valores de pH inicial de 3.0 y 10.0 respectivamente. Por otro lado, la condición de pH inicial de 10.0, presentó mayor incidencia en la disminución de COD en comparación con la condición ácida, sin embargo, después de 60 minutos de tratamiento sólo se logró un máximo de 27 % de disminución de COD.

Los espectros UV-Vis, mostraron que el proceso de ozonización produce cambios en la estructura de los compuestos presentes en el licor negro, evidenciando el descenso de la absorbancia y la desaparición de los picos representativos de los anillos aromáticos (280 nm) y compuestos fenólicos (200 nm) desde los primeros 30 minutos de tratamiento. Asimismo, se observó que el pH inicial de ozonización influye en la formación de los productos finales.

La combinación de Fe (II) y ozono a pH inicial igual a 3.0, mejoró el porcentaje de disminución de COD en relación al proceso de ozonización convencional, logrando hasta un 41% de disminución después de 60 minutos de tratamiento con una concentración de 2.5

mM de Fe (II). Asimismo, evidenció un aumento en la eficiencia del proceso en términos de consumo de ozono por mg de COD disminuido. Sin embargo, tuvo un efecto negativo en la decoloración, puesto que los iones ferrosos y férricos agregan color al efluente antes y después de ozonizar.

La relación de mg de COD disminuidos por gramo de ozono empleado, reveló que el proceso de ozonización en presencia de Fe (II), presenta una alta velocidad de disminución de COD en los primeros 15 minutos de tratamiento, sin embargo al prolongar el tiempo de contacto con ozono hasta 60 minutos este parámetro disminuye hasta en un 51 % para la concentración inicial de 2.5 mM de Fe (II).

5. RECOMENDACIONES

Evaluar el proceso de ozonización convencional con la adición de un búfer o solución amortiguadora a la muestra de licor negro, esto con el objetivo de mantener la condición de pH alcalina que favorece el mecanismo de reacción indirecta del ozono.

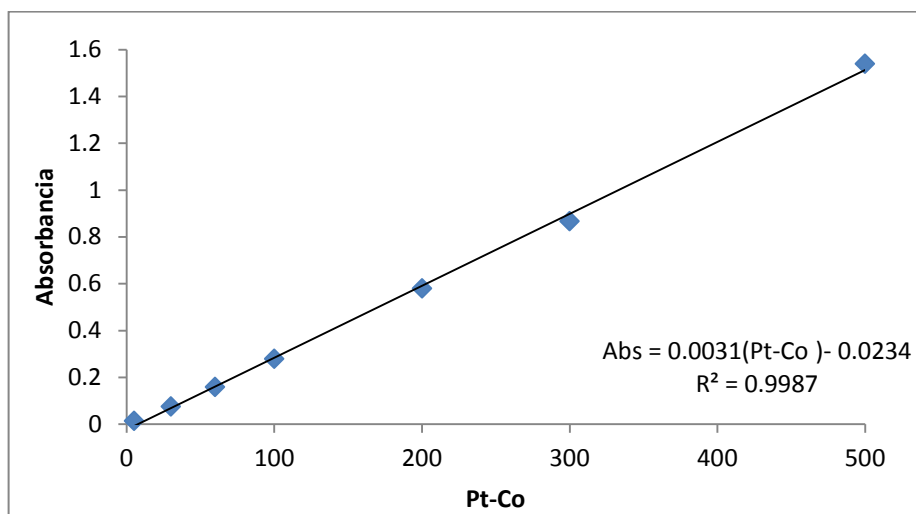
Evaluar la combinación de $O_3/Fe(II)/UV$ para el tratamiento de licor negro acidificado.

Evaluar el efecto de la concentración $Fe(II)$ en la disminución de COD empleando concentraciones de ozono mayores a la utilizada en este proyecto.

Determinar la biodegradabilidad y toxicidad del efluente de ozonización mediante la relación DBO_5/DQO , esto con el objetivo de seleccionar el tiempo óptimo del tratamiento con ozono y acoplar posteriormente un tratamiento biológico.

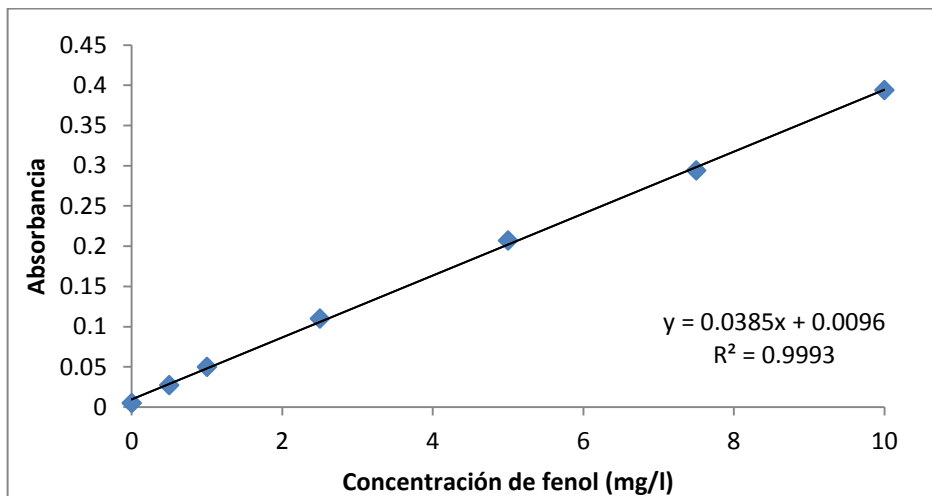
ANEXOS

ANEXO 1. Curva de calibración de Color.



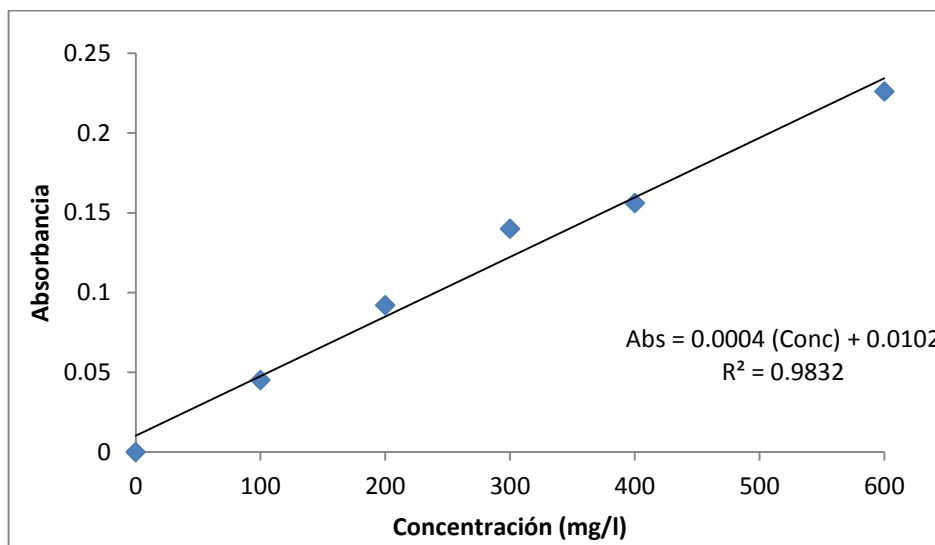
Unidades de Color (Pt-Co)	5	30	60	100	200	300	500
Absorbancia	0.013	0.075	0.159	0.278	0.58	0.866	1.539
Longitud de onda: 340 nm							

ANEXO 2. Curva de calibración de fenoles totales.



Concentración fenol (mg/l)	0	0.5	1	2.5	5	7.5	10
Absorbancia	0.005	0.027	0.05	0.11	0.207	0.294	0.394
Longitud de onda: 700 nm							

ANEXO 3. Curva de calibración de DQO.



Concentración (mg/l)	0	100	200	300	400	600
Absorbancia	0	0.045	0.092	0.14	0.156	0.226
Longitud de onda: 620 nm						

ANEXO 4. Porcentaje de regulación vs concentración de ozono (flujo 3 l/min de O₂).

Flujo (l/min)	Concentración (g/m³)	Porcentaje de regulación	Producción (g/h)
3	21.5	20	4.266
3	22.9	30	4.122
3	22.1	40	3.978
3	22.3	50	4.014
<u>3</u>	<u>22.7</u>	<u>60</u>	<u>4.086</u>
3	23	70	4.14
3	23.8	80	4.284
3	24.6	90	4.428
3	26.1	100	4.698
5	17.1	20	5.13
5	16.2	30	4.86
5	15.7	40	4.71
5	15.9	50	4.77
5	16.1	60	4.83
5	16.4	70	4.92
5	17	80	5.1
5	17.4	90	5.22
5	19	100	5.7

Fuente: Ing. William A. Cifuentes, Grupo de Investigación en Alta Tensión, Edificio 356, Ciudad Universitaria – Melendez. Universidad del Valle, Cali, Colombia.

ANEXO 5. Análisis de varianza para el porcentaje de disminución de color en la ozonización convencional.

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Media cuadrática	Razón-F	Valor-P
A: pH	1.125	1	1.125	0.33	0.6084
B: Tiempo	231.125	1	231.125	66.83	0.0038
AB	36.125	1	36.125	10.45	0.0481
Bloques	1.125	1	1.125	0.33	0.6084
Error Total	10.375	3	3.45833		
Total	279.875	7			

R-cuadrado= 96.293 %

ANEXO 6. Análisis de varianza para el porcentaje de disminución de COD en la ozonización convencional.

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Media cuadrática	Razón-F	Valor-P
A: pH	253.125	1	253.125	119.12	0.0016
B: Tiempo	45.125	1	45.125	21.24	0.0192
AB	0.125	1	0.125	0.06	0.8240
Bloques	0.125	1	0.125	0.66	0.8240
Error Total	6.375	3	2.125		
Total	304.875	7			

R-Cuadrado= 97.909 %

ANEXO 7. Análisis de varianza para el porcentaje de disminución de COD en la ozonización con adición de hierro.

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Media cuadrática	Razón-F	Valor-P
A: pH	512.0	1	512.0	512.0	0.0002
B: Tiempo	144.5	1	144.5	144.5	0.0012
AB	40.5	1	40.5	40.5	0.0079
Bloques	8.0	1	8.0	8.0	0.0663
Error Total	3.0	3	1.0		
Total	708.0	7			

R-cuadrado= 99.5763 %

ANEXO 8. Análisis de varianza para el porcentaje de disminución de COD en la ozonización con diferentes concentraciones de Fe (II).

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Media cuadrática	Razón-F	Valor-P
A: Concentración Fe (II)	140.083	1	140.083	26.27	0.0003
B: Tiempo	630.75	1	630.75	118.27	0.0000
AA	66.6944	1	66.6944	12.51	0.0047
AB	32.0		32.0	6.00	0.0323
BB	26.6944		26.6944	5.01	0.0469
Bloques	2.72222	1	2.7222	0.51	0.4898
Error Total	58.6667	11	5.3333		
Total	957.611	17			

R-cuadrado= 93.8736%

BIBLIOGRAFÍA

- Amat, A. M., Arques, A., Miranda, M.A. & López, F., 2005. Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry. *Chemosphere*, 60(8), pp.1111–1117.
- Area, M. C., Ojeda, S. A., Barboza, O. M., Bengoechea, D. I., 2010. Tratamientos aplicables para la reducción de la DQO recalcitrante de efluentes de pulpados quimimécánicos y semiquímicos (revisión). *Revista de Ciencia y Tecnología*, (13), pp.1–12.
- Assalin, M.R., Rosa, M. a. & Durán, N., 2004. Remediation of Kraft Effluent by Ozonation: Effect of Applied Ozone Concentration and Initial pH. *Ozone: Science & Engineering*, 26(3), pp.317–322.
- Assalin, M.R., Dos Santos Almeida, E. & Durán, N., 2009. Combined system of activated sludge and ozonation for the treatment of kraft E1 effluent. *International journal of environmental research and public health*, 6(3), pp.1145–54.
- Barrera-Díaz, C., Ureña-Nuñez, F., Campos, E., 2003. A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. *Radiation Physics and Chemistry*, 67(5), pp.657–663.
- Beltrán, F.J., 2004. *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems.*, primera edición, Lewis Publishers, Washington, D.C, p. 10.
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J. & Montero-de-Espinosa, R., 2003. Ozone-Enhanced Oxidation of Oxalic Acid in Water with Cobalt Catalysts . 1 . Homogeneous Catalytic Ozonation. *Ind. Eng. chem. Res.*, 42, pp.3210–3217.
- Cardoso, M., de Oliveira, É.D. & Passos, M.L., 2009. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel*, 88(4), pp.756–763.
- Catalkaya, E.C. & Kargi, F., 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study. *Journal of hazardous materials*, 139(2), pp.244–53.
- Chakar, F.S. & Ragauskas, A.J., 2004. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*, 20(2), pp.131–141.
- Chandrasekara Pillai, K., Kwon, T.O. & Moon, I.S., 2009. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe²⁺, H₂O₂ and

- UV light: Direct versus indirect ozonation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1-2), pp.319–328.
- Chávez, M. & Domine, M., 2013. Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e ingeniería*, 4(4), pp.15–46.
- Cortés, S., Sarasa, J., Ormad, P., Gracia, R., Ovelleiro, J.L., 2000. Comparative Efficiency of the Systems O_3 / High pH And O_3 / catalyst for the Oxidation of Chlorobenzenes in Water. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 22, pp.415–426.
- De los santos Ramos, W., 2007. *Eliminación de lignina en agua residual de la industria papelera por ozono*. Tesis de maestria, Escuela Superior de Ingeniería Química e industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, México, D.F.
- De los Santos Ramos, W., Poznyak, T., Chairez, I. & Córdova, I., 2009. Remediation of lignin and its derivatives from pulp and paper industry wastewater by the combination of chemical precipitation and ozonation. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), pp.428–34.
- El-Din, M.G. & Smith, D.W., 2002. Ozonation of kraft pulp mill effluents: process dynamics. *J. Environ. Eng. Sci.*, 57(1), pp.45–57.
- Forero, J., Ortiz, O. & Ríos, F., 2005. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(1), pp.104–104.
- Franco, D., Jardín, W. & Boodts, J., 2008. Electrochemical ozone production as an environmentally Friendly Technology for wáter treatment. *Institute of Chemistry UNICAMP*, 36(1), pp.34–44.
- Garg, A., Mishra, I.M. & Chand, S., 2010. Effectiveness of coagulation and acid precipitation processes for the pre-treatment of diluted black liquor. *Journal of hazardous materials*, 180(1-3), pp.158–64.
- Gómez, R. & Vallejo, D., 2013. *Ozonización de licor negro pretratado por electrodisolución y floculación*. Tesis para optar al título de ingeniero químico, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
- González, A.M., 1998. *Análisis de la distribución de pesos moleculares en muestras de ligninas comerciales y espumadas por cromatografía líquida de exclusión por tamaños (HPSEC) en medio acuoso*. Tesis de maestria, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

- Gottschalk, C., Libra, J.A & Saupe, A., 2000. *Ozonation in water and wastewater: A practical guide to understanding ozone and its application*., Primera edición, WILEY-VCH, Germany, pp 11-15.
- Herath, N. & Ohtani, Y., 2011. Color and phenolic compounds reduction of Kraft Pulp Mill effluent by ozonation with some pretreatments. *American Journal of Scientific and Industrial Research*, 2(5), pp.798–806.
- Infante, M., Ysambertt, F., Hernández, M., Martínez, B., Delgado, N., Bravo, B., Caceres, A., Chávez G & Bullon, J., 2007. Microwave assisted oxidative degradation of lignin with hydrogen peroxide and its tensoactive properties Degradación oxidativa asistida por microondas de lignina con peróxido de hidrógeno y sus propiedades tensoactivas. *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*, 30 Edición especial, pp.108–117.
- Jingjing, L., 2011. *Isolation of lignin from wood*. Saimaa Bachelor's thesis, Faculty Of Technology, University of Applied Sciences, Imatra.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek, M. & Nawrocki, J., 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(4), pp.639–669.
- Kleinert, M. & Barth, T., 2008. Phenols from lignin. *Chemical Engineering & Technology*, 31, pp.736–745.
- Kreetachat, T., Damrongsri, M., Punsuwon, V., Vaithanomsat, P., Chiemchaisri, C. & Chomsurin, C., 2007. Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents. *Journal of hazardous materials*, 142(1-2), pp.250–7.
- Ksenofontova, M.M., Mitrafanova, N.A., Mamleva, A.N., Pryakhin A.N. & Lunin, V.V., 2002. Ligninsulfonate Ozonation in the presence of Transition metal Ions. *Ozone: Science & Engineering*, 25(6), pp.505–512.
- Ku, Y., Wang, W. & Shen, Y., 1998. Ozonation of Monocrotophos in Aqueous Solution. *Ind. Eng. chem. Res.*, 5885(97), pp.367–373.
- Legrini, O., Oliveros, E. & Braun, A.M., 1993. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.*, 93, pp.671–698.
- Legube, B. & Leitner, N.K.V., 1999. Catalytic ozonation : a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*, 53, pp.61–72.
- Lei, L. & Li, Y., 2014. Effect of Ozonation on Recalcitrant Chemical Oxygen Demand (COD), Color, and Biodegradability of Hardwood Kraft Pulp (KP) Bleaching Effluent. *BioResources*, 9(1), pp.1236–1245.

- Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Bilyeu, B. & Ureña-Núñez, F., 2009. Influence of the anodic material on electrocoagulation performance. *Chemical Engineering Journal*, 148(1), pp.97–105.
- Manahan, E.S., 2007. *Introducción a la química ambiental*. Primera edición, Reverté, México, pp. 44 – 45.
- Mena, N., 2014. *Tratamiento de lixiviados mediante ozonización catalítica heterogénea*. Tesis de maestría, Escuela de Ingeniería química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
- Mitrofanova, A.N., Khudoshin, A.G. & Lunin, V. V., 2010. The ozonization of model lignin compounds in aqueous solutions catalyzed by Mn(II) ions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 84(7), pp.1141–1146.
- Montejo, B. & Trujillo, C., 2012. *Concentración de licor negro mediante el uso de electrodisolución y floculación*. Tesis para optar al título de ingeniero químico, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
- Mussatto, S.I., Fernandes, M. & Roberto, I.C., 2007. Lignin recovery from brewer's spent grain black liquor. *Carbohydrate Polymers*, 70(2), pp.218–223.
- Nawrocki, J. & Kasprzyk-Hordern, B., 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), pp.27–42.
- Ortiz, A., 2009. *Tratamiento por acidificación controlada del licor negro derivado del bagazo de caña para la recuperación de lignina y reducción de la demanda química de oxígeno (DQO)*. Tesis de maestría en Ecotecnología, Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia.
- Pasto, D.J. & Johnson, C.R., 2003. *Determinación de estructuras orgánicas*, Primera edición, Reverté, España. p. 114.
- Peng, C. Zhang, G., Yue, J. & Xu, G., 2014. Pyrolysis of lignin for phenols with alkaline additive. *Fuel Processing Technology*, 124, pp.212–221.
- Pines, D. & Reckhow, D., 2002. Effect of dissolved cobalt (II) on the ozonation of oxalic acid. *Environmental Science & Technology*, 36(19), pp.4046–4051.
- Poznyak, T., Tapia, R., Vivero, J. & Chairez, I., 2006. Effect of pH to the Decomposition of Aqueous Phenols Mixture by Ozone. *J. Mex. Chem. Soc.*, 50(1), pp.28–35.
- Rojas, O., 1993. *Segregación interfacial de derivados de lignina*. Tesis de maestría, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

- Sangave, P., Gogate, P. & Pandit, A., 2007. Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment. *Chemosphere*, 68(1), pp.32–41.
- Sauleda, R. & Brillas, E., 2001. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, pp.135–145.
- Tapia, D., 2005. “*Propiedades del licor negro bajo la influencia de la carga y formulación de antraquinona en pulpaje kraft*”. Tesis para optar al título de ingeniero en Maderas, Facultad de Ciencias Forestales, Universidad Austral de Chile, Valdivia.
- Vishtal, A. & Kraslawski, A., 2011. Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources*, 6(3), pp.3547–3568.
- Wallberg, O., Jönsson, A.-S. & Wimmerstedt, R., 2003. Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration. *Desalination*, 154(2), pp.187–199.
- Ysambertt, F., González, T., Delgado, N., Bravo, B., Chávez, G., Caceres, A., Márquez, N & Bullón, J., 2009. Propiedades tensoactivas de la lignina extraída del “licor negro” modificada por reacciones asistidas por microondas. *Revista cubana de Química*, 21(3), pp.65–75.