

Evaluación del proceso de oxidación avanzada Fenton homogéneo para el tratamiento del efluente (licor negro) de una empresa papelera

Josimar Reyes¹, Guillermo Centeno-Bordones^{2*}

¹) Analista de gestión de la calidad de la Industria Papeles Venezolanos, Valencia, Venezuela.

²) Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas, Venezuela.

(*) gcenteno1@uc.edu.ve; centeno.guillermo@gmail.com

Recibido: 05/07/2024

Revisado: 12/09/2024

Aceptado: 20/09/2024

Resumen

Se estudió la aplicación del método Fenton homogéneo para el tratamiento del efluente licor negro de una industria papelera, con la finalidad de mejorar las condiciones fisicoquímicas de descarga. Se aplicó para ello la reacción Fenton mediante un diseño de experimentos factorial 2² con tres replicas. Luego del tratamiento se obtuvo una reducción en las variables de contaminación de 99,86% para el color, 91,84% para la DQO y la DBO 86,67%. Los resultados mostraron la eficiencia que tienen los procesos de oxidación avanzada para la reducción de contaminación de los efluentes complejos de la industria papelera.

Palabras claves: oxidación avanzada; efluentes papeleros; lignina; Fenton; diseño de experimentos

Abstract

Evaluation of the homogeneous Fenton advanced oxidation process for the treatment of the effluent (black liquor) of a paper company. The application of the Homogeneous Fenton method was studied for the treatment of black liquor effluent from a paper industry, with the aim of improving the physicochemical discharge conditions. For this purpose, the Fenton reaction was applied through a factorial 2² design of experiments with three replications. After treatment, a reduction in the contamination variables of 99.86% for color, 91.84% for COD and 86.67% for BOD was obtained. The results show the efficiency of advanced oxidation processes in reducing pollution of complex effluents from the paper industry.

Keywords: Advanced oxidation; Paper effluents; Lignin; Fenton; Design of experiments

Introducción

El desarrollo de la industria ha marcado un importante impacto en el equilibrio de los ecosistemas, puesto que cada proceso implica un deterioro del medio ambiente, como es el caso de las fuentes de agua (ríos, acuíferos, lagos, mares, entre otros) los cuales han sido incapaces por sí mismos de absorber y neutralizar la carga contaminante que reciben constantemente, por ello han perdido sus condiciones naturales de apariencia física y su capacidad para sustentar una vida acuática que responda al equilibrio ecológico que de ellas se espera para preservar los cuerpos de agua¹.

Las aguas de desecho industrial dispuestas en una corriente superficial sin ningún tratamiento ocasionan graves inconvenientes de contaminación que afectan la flora y la fauna¹. Estas aguas residuales, antes de ser vertidas en las masas receptoras, deben recibir un tratamiento adecuado, capaz de modificar sus condiciones bio-fisicoquímicas, para evitar que su disposición cause los problemas antes mencionados. Es por ello, que el grado de tratamiento requerido para las aguas residuales debe responder a las condiciones que tengan los receptores para el vertido, así como la proveniencia de los efluentes a descartar.

De acuerdo con el Decreto N° 883 del estado venezolano², según los constituyentes del efluente que se genera en una empresa papelera corresponden a aguas del Grupo II: sustancias o parámetros que aun cuando no se conozca su efecto tóxico, agudo o crónico, generan condiciones en el cuerpo receptor que afectan la biota o perjudican cualquier uso potencial de sus aguas². Por otro lado, teniendo en cuenta que el vertido del efluente se realiza en las inmediaciones del lago de Valencia, se deben cumplir con los límites establecidos en el Decreto Nacional N° 3219, donde se describen las condiciones bio-fisicoquímicas de los efluentes vertidos por las industrias en dicho lago.

La industria papelera se caracteriza por consumir grandes cantidades de agua para la producción de pulpa y papel, la cual debe ser de calidad. Según el tipo de pulpeo y blanqueo con el que trabaje una planta papelera, los efluentes generados tienen un alto contenido de contaminantes, entre los cuales se pueden mencionar: compuestos con alto peso molecular (lignina), compuesto ácidos (grasos, aromáticos, resinas, entre otros), y compuestos fenólicos³. Específicamente, el contaminante principal de las aguas residuales es la lignina, causante del color marrón oscuro característico de los efluentes producidos por las

plantas de pulpa. Por otro lado, se tienen otros contaminantes originados a partir de la materia prima usada en planta de desintado (papel reciclado), debido a que ésta contiene las sustancias asociadas al ciclo de vida útil del papel, como: tintas, adhesivos, arenas, entre otros. Así mismo, los aditivos que se utilizan para el tratamiento de la pulpa se vuelven contaminantes cuando se introducen nuevamente al proceso mediante las fibras recicladas⁴. Este problema de contaminación ha predominado desde hace mucho tiempo en la empresa papelera nacional. Es por ello que, con la finalidad de solventar dicha situación, se han buscado diferentes métodos que ayuden a disminuir la materia orgánica contaminante.

En la actualidad, una de las técnicas más versátiles aplicadas para el tratamiento de aguas residuales es la reacción Fenton, el cual es un proceso de oxidación avanzada donde el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) reacciona con una sal divalente de hierro (sulfato ferroso heptahidratado) (catalizador) para generar el radical hidroxilo ($OH\bullet$), que por su alto potencial de oxidación ($E^\circ = 2,80V$) es capaz de degradar la materia orgánica presente⁵.

Desde el punto de vista de impacto ambiental, la industria de pulpa y papel se encuentra en una situación paradójica. Por un lado, sus productos cumplen la mayoría de los criterios ambientales de los productos manufacturados, ya que se producen con materias primas recicladas (papel recuperado) y renovables (madera); además son biodegradables, en gran medida reciclables y pueden destruirse sin demasiados efectos adversos. Pero, por otra parte, dicha industria es una gran consumidora de agua y energía, que emplea productos químicos nocivos, contribuyendo significativamente a la contaminación del aire y del agua⁶.

Es por ello, que esta investigación tiene gran relevancia a nivel ambiental, ya que se estudiará la factibilidad de la aplicación de un método que logre reducir la mayor parte de la materia orgánica contaminante que contienen los efluentes complejos de la empresa papelera nacional, que sea sustentable económicamente en el tiempo. Consiguiendo así, una mejora en la calidad de lo vertido de las aguas en las inmediaciones del lago de Valencia.

De acuerdo con el Decreto N° 3219 del 13 de enero de 1999, publicado en la Gaceta Oficial N° 5305 del mismo año, el cual contiene las Normas para la clasificación y el control de la calidad de las aguas de la cuenca del lago de Valencia⁷, el vertido de las aguas que son depositadas en éste debe cumplir ciertos parámetros para garantizar una vida acuática sustentable. Actualmente, en la empresa se estima que este fuera de norma en varios de esos parámetros, entre los más relevantes tenemos la Demanda Química de Oxígeno (DQO), siendo su límite permitido 350mgO₂/L, Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) 60mgO₂/L, Nitrógeno (10mgN/L), Fósforo (1mgP/L), sólidos suspendidos (80mg/L) y sólidos sedimentables (1mL/L)⁷.

La producción de pulpa y papel se obtiene a partir de fibras de celulosa extraída de materias primas como la madera, o del mismo papel ya fabricado. Para entender de dónde provienen

los contaminantes del efluente residual de la industria papelera, es importante conocer los componentes que constituyen la madera principalmente, ya que es a partir de su procesamiento que se originan las cargas contaminantes más elevadas y de mayor impacto ambiental.

La madera está constituida por polímeros como la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, además de compuestos extraíbles, representados como grasas, aceites, terpenoides, resinas, entre otros⁶. Los primeros dos polímeros son los que se necesitan para producir la pulpa de papel. Mientras que la lignina, agente cementante que le da rigidez a la madera, es el contaminante con mayor concentración que se encuentra en el efluente residual, la cual se extrae en el proceso de blanqueo debido a su coloración marrón característico⁸.

La lignina es un residuo químico del proceso de manufactura que se une a los lixiviados de cada parte del proceso, conformando los componentes principales del llamado licor negro. Este es el desecho más característico generado en la industria papelera, producido específicamente en plantas de pulpa, los cuales presentan problemas en cuanto a tratamiento y vertido, ya que son cantidades considerables de licores que no son recuperables, presentan una intensa coloración marrón, tienen una alta temperatura y disminuyen el oxígeno disuelto debido a la materia orgánica que contienen. Por lo cual son difíciles de degradar químicamente, ocasionando un deterioro en los cuerpos de aguas donde son descargados y provocando así la disminución de la vida acuática. También, se encuentran en este tipo de efluentes extractivos, ácidos resínicos e incluso pequeñas concentraciones de metales procedentes de la madera almacenada, compuestos nitrogenados y fosforados⁹.

Los desechos líquidos generados por las pulpas procedentes del papel recuperado dependen en gran medida de la materia prima con la que se está trabajando, debido a que es la principal fuente de contaminación en este tipo de proceso. El papel luego de ser fabricado y que haya cumplido con su tiempo de vida útil, tiene ciertas sustancias adheridas a él que es necesario separarlas, es de allí que se derivan todos los contaminantes, además de los propios usados en el proceso de manufactura. Aunque no son tan significativos como los producidos por planta de pulpa, también tiene gran efecto a nivel ambiental¹⁰.

El contenido contaminante de las aguas residuales que producen las industrias es una de las fuentes que causa mayor preocupación, puesto que, es responsabilidad de éstas contribuir con el equilibrio de los ecosistemas y garantizar el cumplimiento de ciertas normas y seguimientos necesarios para realizar el vertido en diferentes cuerpos de agua. De ahí, se originan diversas investigaciones en torno al tratamiento de efluentes industriales. Entre los más relevantes se encuentran los Procesos de Oxidación Avanzados (PAO's), los cuales implican la oxidación provocada con peróxido de hidrógeno u ozono, en presencia de catalizadores como: radiación UV, oxígeno y/o metales de transición como el hierro. En tal sentido, se describen a continuación algunos trabajos que hacen referencia al tratamiento de

aguas residuales industriales empleando la reacción Fenton.

En el 2020, Centeno-Bordones *et al.*¹¹ realizaron un diseño de experimento factorial 2³, aplicando una reacción Fenton heterogénea, donde los iones de hierro requeridos para la reacción provienen de lodos rojos, además éstos, cuenta con la presencia de titanio, el cual ayuda en la fotocatalisis. Los factores considerados fueron: (A) Cantidad de lodo rojo salmuera (g/L), (B) Cantidad de peróxido de hidrógeno (g/L) y (C) Ajuste de pH. En cuanto a la metodología, construyeron un sistema reactor Bach donde trataron 100mL de fenol con una concentración de 2000 ppm en un tiempo de reacción de 4 horas. Según los resultados obtenidos, el mejor tratamiento fue con 6g/L de catalizador y 27g/L de H₂O₂ a pH = 2, con lo cual alcanzaron un 94,16% y un 99,17% de reducción de DQO y fenol respectivamente. Con la técnica HPLC identificaron que los productos generados fueron ácido oxálico y ácido fórmico. Esta investigación aporta información relevante en cuanto a la relación DQO: H₂O₂ con la que se debe trabajar para establecer la dosis de peróxido de hidrógeno.

Por su parte, Figueroa *et al.*¹² tomaron una muestra compuesta de agua residual antes de su tratamiento, con ésta evaluaron diferentes dosis de aplicación y observaron que con una dosificación de 5 ppm de sulfato ferroso y 33,3 ppm de peróxido de hidrógeno alcanzaban la mejor reducción de los parámetros estudiados, en este caso: color (99,18%), Turbidez (99,91%) y DQO (98,55%). Este estudio da un gran aporte para la presente investigación, ya que proporciona una metodología que puede ser aplicada al tratamiento del efluente residual de una empresa papelera.

El presente trabajo está dirigido a evaluar la aplicación del proceso de oxidación avanzada Fenton homogéneo como alternativa para el tratamiento del efluente licor negro proveniente de la planta de pulpa de una empresa papelera nacional.

Materiales y métodos

Reactivos

En la tabla 1 se muestran los reactivos que se emplearon para la aplicación del proceso de oxidación, y el estudio de su efecto sobre el efluente licor negro de una empresa papelera nacional.

Equipos

En la tabla 2 se presentan los equipos necesarios para dar cumplimiento a la aplicación de la reacción Fenton y su posterior análisis, tanto a nivel de laboratorio, como a escala industrial.

Caracterización fisicoquímica del efluente

La caracterización, se realizó la determinación de los parámetros mostrados en la tabla 3, siguiendo como referencia los procedimientos descritos¹³, cuyos códigos se enlistan para cada parámetro.

Del mismo modo, la temperatura es otro de los parámetros considerado para caracterizar el efluente, el cual se midió inmediatamente al tomar la muestra. Los procedimientos seleccionados

Tabla 1. Reactivos necesarios para la aplicación del proceso de oxidación utilizando la reacción Fenton y para la determinación de los parámetros con que se caracterizará el efluente.

Reactivos	Grados químicos	Marca	Pureza (%)	Uso
Ácido sulfúrico	Analítico	Fermont	97,1	DQO y Fosforo
	Industrial	-	92,0	Reacción Fenton
Ácido nítrico	Analítico	Merck	65,0	Fosforo
Cloruro de amonio	Analítico	Allied chemical	99,8	DBO
Cloruro de calcio	Analítico	Allied chemical	93,8	DBO
Cloruro de hierro III	Analítico	Analab	99,0	DBO
Dicromato de potasio	Analítico	J.T Baker	99,9	DQO
Ftalato ácido de potasio	Analítico	Allied chemical	99,5	DQO
Fenoltaleína	Analítico	Labar	-	Fosforo
Fosfato dibásico de sodio	Analítico	Allied chemical	99,5	DBO
Fosfato monobásico de sodio	Analítico	Allied chemical	99,0	DBO
Hidróxido de sodio	Analítico	Allied chemical	99,0	fosfato
Peróxido de hierro	Industrial	-	60,0	Reacción Fenton
Soda caustica	Industrial	-	60,0	Reacción Fenton
Sulfato de hierro II heptahidratado	Analítico	Fermont	99,9	Reacción Fenton
Sulfato de magnesio	Analítico	Riedel de Haen	99,0	DBO
Sulfato de mercurio	Analítico	Riedel de Haen	98,0	DQO
Sulfato de plata	Analítico	Riedel de Haen	99,5	DQO
Clorhidrato de <u>hidroxilamina</u>	Analítico	J.T Baker	99,0	Hierro total

Tabla 2. Equipos empleados en la aplicación y análisis del proceso de oxidación avanzada.

Equipos	Marca	Modelo
Balanza analítica	OHAUS	AR2140
Bomba de vacío	McEd (1/4 HP)	2Z-1-5C
Espectrofotómetro	HACH	DR2800
Estufa	Memmert	781 382
Digestor	HACH	45600-00 COD
Medidor portátil y sonda de oxígeno disuelto (LOD)	HACH	HQ20d LDBO101
pH-metro	OHAUS	Starter 2100
Plancha de calentamiento	Fisher Scientific	11-500-125H

Tabla 3. Parámetros considerados para la caracterización del efluente licor negro

Ensayo	Código del método
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	2120 C
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	5210 B
Fosforo Total	4500-PB y 4500-PE
pH	4500 H
Solidos Sedimentables (SS)	2540 F
Solidos Suspendidos Totales (SST)	2540 D

para medir cada uno de los parámetros anteriormente expuestos, se basan en lo siguiente:

Color: se determinó por espectrofotometría a una longitud de onda de 455nm, expresada en términos de unidades de Platino-Cobalto (Pt/Co), para lo cual se pasó la muestra a evaluar a través de un filtro de microfibra de vidrio, eliminando así las partículas suspendidas y coloidales que interfieren con el color real del agua.

DBO: el método consistió en inocular una muestra con agua diluida en una botella hermética e incubarla a 20°C durante 5

días. El oxígeno disuelto (OD) se midió antes y después de la incubación, y la DBO fue obtenida mediante la diferencia entre el OD inicial y final, el cual se determinó por un método luminiscente con una sonda y/o sensor medidor de oxígeno disuelto, expresando la DBO resultante en términos de mg O₂/L.

DQO: se determinó por colorimetría sometiendo inicialmente la muestra a una digestión por sistema de reacción a reflujo cerrado, en solución fuertemente ácida con un exceso de dicromato de potasio, durante 2 horas a 150°C. Una vez culminado el tiempo de reacción, se dejó reposar hasta temperatura ambiente, y se midió la absorbancia resultante a una longitud de onda de 600nm. La DQO se calculó mediante una curva de calibración de soluciones estándar de ftalato de potasio y se expresó en mg O₂/L.

Fósforo total: en primer lugar, se realizó la digestión de la muestra con ácido sulfúrico y ácido nítrico, para hidrolizar el fósforo presente a ortofosfato disuelto. Seguidamente, se determinó por colorimetría la concentración del ortofosfato disuelto a una longitud de onda de 880nm, mediante la reacción entre molibdato de amonio y tartrato de antimonio y potasio en medio ácido, que formó un heteropoliácido – ácido fosfomolibdico – que es reducido a un complejo de molibdeno de color azul intenso por acción del ácido ascórbico. El fósforo total se calculó mediante una curva de calibración de soluciones estándar de fosfato monobásico de potasio y se expresó en términos de mg P/L.

pH: fue medido directamente con un pH-metro, mediante el uso de un electrodo de Plata-Cloruro de plata.

Sólidos sedimentables: para su determinación se tomó un litro de muestra bien homogenizada y se vertió en un cono Imhoff, se dejó sedimentar durante una hora, se observó el volumen ocupado por los sólidos sedimentados, y se expresó finalmente en ml/L.

Sólidos suspendidos totales: la muestra bien homogenizada se filtró a través de un filtro estándar (Whatman N°40) previamente pesado y el residuo depositado en él se secó a 105°C hasta un peso constante. El aumento de peso del filtro representó el total de sólidos suspendidos, donde la unidad de medida resultante fue en partes por millón (ppm).

Una vez culminada la caracterización de cada muestra, cumpliendo los procedimientos descritos anteriormente, se expresaron los resultados de cada parámetro en función del promedio de las réplicas y su respectiva desviación estándar ($\bar{x} \pm Sx$), a partir del cual se determinaron los datos con los que se delimitaron los valores de los factores en estudio del diseño de experimento a ejecutar.

Diseño experimental

Se aplicó un diseño de experimento factorial 2² con tres réplicas, donde los dos factores que intervienen en el estudio son la dosis de peróxido de hidrógeno (factor 1) y la relación H₂O₂/Fe²⁺ (factor 2), los cuales se trabajaron con dos niveles (1,

-1), (ver tabla 4), manteniendo la temperatura, el pH y el tiempo de reacción constantes, ya que son variables que influyen en el desarrollo de la reacción Fenton, pero no se pueden modificar a escala industrial.

Tabla 4. Factores experimentales niveles y códigos

Factor	Código y nivel
A: Cantidad de peróxido al 30%	1 (81,8 g/L) -1 (67,7 g/L)
B: Relación peróxido/catalizador	1 (1:0,08) -1 (1:0,06)
Variables de respuestas	DQO DBO Color

Para mantener constantes dichos valores en los tratamientos a nivel de laboratorio, el procedimiento de la reacción de oxidación Fenton fue el siguiente: se trató inicialmente la muestra con ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado industrial hasta llegar a un pH=3 medido con un pH-metro, seguidamente se filtró la muestra por una malla de MESH 200 para separar los sólidos de fibras y astillas remanentes en el efluente, posteriormente se aplicaron los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción de Fenton con H₂O₂ al 30% como agente oxidante y sulfato ferroso heptahidratado que es el catalizador homogéneo (Fe²⁺), se agitaron para mezclarlo y se dejó reaccionar en reposo dentro de un baño termostataado a 55 °C durante tres horas, al finalizar la reacción se llevó a un pH de aproximadamente 8 con soda cáustica.

Una vez realizada la evaluación de las 12 corridas experimentales (ver tabla 5), se evaluaron cada uno estadísticamente mediante el uso del programa Statgraphics Centurion 16, versión libre. En el caso de la DQO, partiendo del promedio y sus límites de confianza (a un 95%), se definieron las dosis de peróxido de hidrógeno se obtiene por estequiometría la cantidad de DQO (ver tabla 4). Así mismo, tomando como referencia lo expuesto por Centeno-Bordones *et al.*¹¹. La caracterización del licor negro oxidado se realizó mediante la determinación de los siguientes parámetros (variables respuesta): color, DQO y DBO, los cuales indican el grado de contaminación del efluente tratado.

Adicionalmente, se determinó la concentración remanente tanto de peróxido de hidrógeno, así como de hierro, ya que éste último es un parámetro considerado por el Decreto N° 3219 para las descargas de efluentes en el lago de Valencia. Para ello, se realizaron los siguientes procedimientos:

- Peróxido de hidrógeno: Se determinó mediante el método de Yodometría indirecta, la cual consistió en titular la muestra con tiosulfato de sodio, a la cual previamente se le agrega ácido sulfúrico y yoduro de potasio, una vez alcanzado un color amarillo se agrega almidón (indicador) y se continuó la titulación hasta obtener un color transparente.
- Hierro total: Su metodología consistió en generar un complejo rojo-naranja con la 1,10-Fenantrolina, para ello se trata la muestra de manera tal que todo el hierro presente quede en su

Tabla 5.- Matriz de diseño experimental 2² con tres réplicas aleatorizadas para la aplicación de la reacción Fenton.

Corridas experimentales	Código de la dosis de peróxido de hidrógeno al 30%	Código de la dosis de peróxido de hidrógeno/ catalizador
A1	-1	-1
B1	-1	1
C1	1	-1
D1	1	1
A2	-1	-1
B2	-1	1
C2	1	-1
D2	1	1
A3	-1	-1
B3	-1	1
C3	1	-1
D3	1	1

Los factores experimentales fijos son: pH = 3, Temperatura = 55 °C, Tiempo de reacción = 3h

forma ferrosa (Fe²⁺) por acción de la hidroxilamina en medio ácido (buffer).

Resultados y discusión

Las evaluaciones del efluente respecto a la frecuencia de muestreo junto con el promedio de cada parámetro pueden observarse en la tabla 6.

De acuerdo con los valores obtenidos, se evidencia una elevada desviación estándar para cada parámetro. Esto se debe a las continuas fluctuaciones en las condiciones de operatividad de planta de pulpa y la materia prima empleada. En el caso del parámetro color, esta observación se hace mucho más evidente.

Se demuestra que las variables estudiadas sobrepasan los límites permisibles por la norma venezolana de aguas, Decreto N° 883², específicamente el Decreto N° 3219⁷, que establece las condiciones de descargas para efluentes en el lago de Valencia. La demanda química de oxígeno (DQO) nos proporciona información sobre la concentración de contaminantes presentes en el agua que son susceptibles de ser oxidados. Por otro lado, la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) nos indica los contaminantes que pueden ser biodegradados, pero no necesariamente todos los que pueden ser oxidados, como afirma Centeno-Bordones *et al.*, 2021¹⁴. En el caso de las muestras de aguas analizadas se observa en la tabla 6 que los valores de DQO son 20 veces superiores a los permitidos por los organismos gubernamentales para la descarga por tuberías. De la misma manera se observa que la DBO presenta un valor promedio que se encuentra 15,6 veces superior a lo permitido por la normativa venezolana expuesta. Igualmente, los valores de color que se determinaron en las muestras es uno de los datos preocupantes en la caracterización, debido a que el color es que la característica principal de este efluente industrial, por lo tanto, es de esperarse que la cantidad de color sea alta en los efluentes papeleros, de-

bido a los componentes principales del licor negro¹⁵. El valor determinado de este parámetro se incrementó en un 51,5 veces los valores permitidos por las normas reguladoras. La cantidad de sólidos suspendidos en las muestras del efluente son también un factor para tomar en cuenta en la caracterización del efluente debido a que los valores detectados son superiores a los requeridos por la normativa y hace referencia al material particulado que se mantiene en suspensión en las corrientes de agua residual siendo este un parámetro que puede intervenir en los procesos catalíticos homogéneos como son la oxidación avanzada utilizando la reacción de Fenton. Y es que los sólidos suspendidos pueden afectar negativamente la catálisis homogénea al bloquear la superficie catalítica, dificultar la difusión de los reactivos y absorber los reactivos, lo que reduce la eficiencia global de la catálisis¹⁶⁻¹⁸.

Evaluación de la reacción Fenton mediante el diseño de experimento

El color tuvo un porcentaje máximo de remoción del 99,86% en la primera réplica en el punto de diseño C1 como se observa en la tabla 7. Por su parte, la DQO tuvo 91,84% en la segunda réplica y la DBO 86,67% igualmente en la segunda réplica en el punto C2 (Figura 1), superando los valores obtenidos por diferentes autores para estos parámetros¹⁹⁻²². Esto evidencia que la reacción de oxidación avanzada por reacción Fenton homogénea es una alternativa de tratamiento efectivo al efluente licor negro de la planta de pulpa de papel, ya que la oxidación generada por los radicales hidroxilos rompe las cadenas fenólicas correspondientes a la estructura de la lignina (componente principal del efluente), reduciendo su característica contaminante.

Por su parte, es importante tener en cuenta el remanente de hierro total obtenido al finalizar la reacción Fenton, ya que éste es un parámetro de control dispuesto en el Decreto N° 3219⁷, el cual expone que el límite máximo permisible es de 10 mg/L. De acuerdo con la tabla 7, en la mayoría de los tratamientos se obtuvieron remanentes por debajo del límite permitido por las normas venezolanas, lo que indica que, en la última etapa del proceso, la neutralización, ocurre la precipitación del hierro en forma de oxihidróxido ferrico¹³, siendo el lodo pardo que se observa en la figura 1. Con respecto al remanente de H₂O₂ obte-



Fig. 1: Aplicación del proceso Fenton a una muestra del efluente residual proveniente de planta de pulpa.

Tabla 7. Parámetros fisicoquímicos obtenidos en las corridas experimentales luego de la aplicación de la reacción Fenton.

Corrida	Réplica	Color Pt/Co	Reducción Color (%)	DQO mg O ₂ /L	Reducción DQO (%)	DBO mg O ₂ /L	Reducción DBO (%)	Hierro mg/L	H ₂ O ₂ remanente mg/L
Inicial		44200	-	9018	-	1978	-	-	-
A1		370	99,16	936	90,16	472	81,18	18,35	6,78
B1	1	125	99,72	941	90,10	630	74,90	6,58	3,39
C1		62	99,86	924	90,29	394	84,31	7,42	3,39
D1		143	99,68	936	90,16	433	82,75	8,89	3,39
Inicial		29600	-	8033	-	1801	-	-	-
A2		418	99,46	850	91,06	394	84,31	8,05	3,39
B2	2	509	98,28	867	90,88	472	81,18	21,29	6,78
C2		163	99,48	776	91,84	335	86,67	7,21	3,39
D2		159	99,46	803	91,55	472	81,18	16,46	6,78
Inicial		39300	-	9807	-	2165	-	-	-
A3		212	99,46	1079	89,00	524	79,12	3,01	13,56
B3	3	292	99,26	1133	88,44	541	78,43	8,47	13,56
C3		93	99,76	951	90,30	445	82,25	2,80	13,56
D3		122	99,69	1035	89,45	458	81,76	1,96	13,56

nido, se puede detallar que su consumo se da casi completamente, debido al poco remanente del agente oxidante con respecto a la dosis inicial aplicada, lo cual indica una estabilización en el proceso de degradación²². Por otro lado, el remanente de peróxido de hidrógeno ayuda a que la reacción continúe, garantizando una mayor degradación de la materia orgánica luego del tiempo de reacción¹⁹.

De la tabla 7 se puede destacar que los valores de los parámetros estudiados reducen considerablemente, para la DQO la reducción en porcentaje luego de la aplicación del proceso de oxidación avanzada arrojó valores del 90% en promedio y del 80 % para la DBO. Es importante decir que los parámetros de DQO y la DBO aún presentan valores elevados con respecto a lo estipulado por los decretos nacionales N° 3219 y 883. En cuanto al color los valores oscilan entre el 99% de reducción luego de la reacción, encontrándose todos por debajo de los límites permisibles para ellos.

En cuanto al diagrama de Pareto del análisis de varianza (ANOVA) aplicado al DDE para las tres variables de respuesta estudiadas, se puede notar en la Figura 2a que, para el color, el factor A (H₂O₂) ejerce un efecto significativo (valor-p= 0,02) mientras el factor B (relación peróxido/catalizador) y la interacción doble de los factores no resultó significativa para la variable de respuesta color. Esto se debe a que, en la reacción de oxidación con una alta concentración de peróxido de hidrógeno promueve la formación de los radicales hidroxilos, los cuales causan la ruptura de los grupos cromóforos conjugados que le dan el color característico de la lignina (principal componente de efluentes licor negro de la pulpa de papel), produciendo compuestos orgánicos oxidados menos tóxicos e incoloros, entre los que destacan los aldehídos, ácidos carboxílicos, entre otros²³⁻²⁶.

En cuanto al análisis estadístico de la DQO (ver figura 2b) el

factor A tiene un efecto significativo sobre dicho parámetro, siendo su valor-p = 0,02; y el factor B y su interacción no resultaron significativos para el ANOVA. Y es que las dosis de H₂O₂ utilizadas tienen su efecto en el porcentaje de reducción de la DQO y esto se debe a que esta adición del agente oxidante

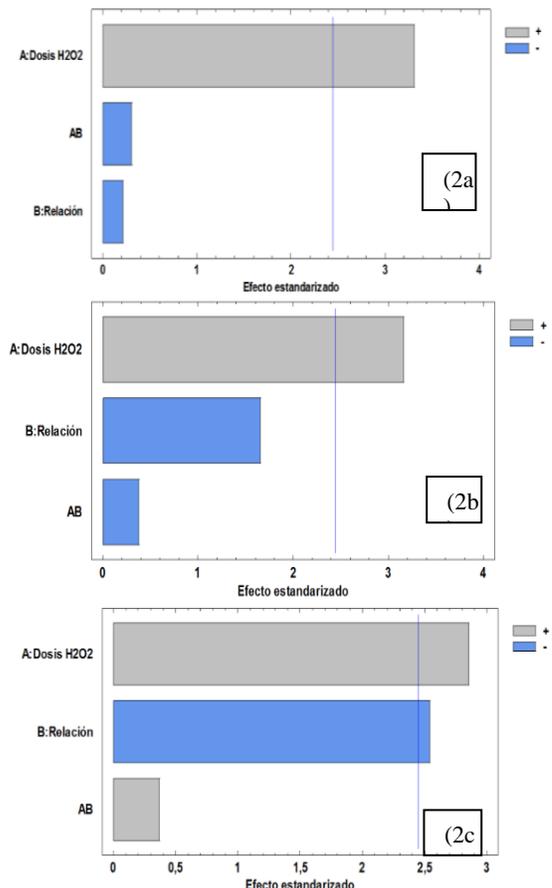
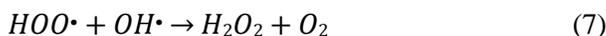
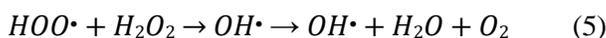
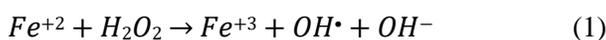


Fig. 2: Diagrama de Pareto de las variables de respuestas obtenidos del DDE: (a) variable de respuesta remoción de color, (b) remoción de DQO, (c) remoción de DBO.

forma los radicales oxidrilos necesarios para la reducción de la materia orgánica presente en el efluente licor negro, esta reducción fue importante desde el punto de vista porcentual, tal como se puede observar en la tabla 7.

La DQO es un parámetro utilizado en los análisis de agua como un parámetro determinante que indica el nivel de contaminación de los cuerpos de agua, por lo que cobra importancia la reducción porcentual de esta variable de respuesta y su estrecha relación con la concentración de peróxido de hidrógeno en las reacciones de oxidación avanzada²⁷. Para la variable DBO los factores influyentes en su comportamiento fueron ambos factores (A y B) tuvieron un efecto significativo sobre esta variable de respuesta (figura 2c). También se puede observar que la dosis de peróxido de hidrógeno aporta una significancia mayor sobre la DBO que la dada por la relación H_2O_2/Fe^{2+} , aunque ambos efectos resulten con valor-p menor a 0,05. En la figura 2c se puede también notar que la interacción estadística doble no resultó significativa para esta variable de respuesta, resultando con un valor-p mayor a 0,05.

Es importante destacar que para las tres variables de respuesta (color, DQO y DBO) un aumento en la dosis de peróxido de hidrógeno favorecerá la disminución de estos parámetros, ya que se puede potenciar la generación de radicales perhidroxilos en presencia de los iones férricos (2), que a sus vez reproducirá iones ferrosos (3) y radicales hidroxilos (1)^{28,29}, siempre y cuando no se agregue en exceso del agente oxidante, para así evitar la formación de las reacciones competitivas e inhibitorias de los radicales libres de oxígeno que se forman (4 a 7)^{29,30}.



En el análisis estadístico, la interacción doble AB no tiene efecto significativo para ninguna variable de respuesta, debido a que no hay relación lineal entre la dosis de peróxido y la relación H_2O_2/Fe^{2+} , pues en este tipo de proceso Fenton homogéneo, la producción de radicales se da directamente (1).

Por otro lado, se observó que la R-cuadrada ajustada, la cual compara modelos con diferentes números de variables independientes, para el color fue de 61,35%; para la DQO fue de 86,75% y para la DBO fue de 57,41%, lo que explica el ajuste matemático al modelo usado para el análisis de datos. Del mismo modo, para verificar la adecuación del modelo en el análisis estadístico realizado, se determinaron los supuestos del ANOVA. La normalidad se verificó que los datos se distribuyen de forma normal. La independencia de los datos se evaluó

mediante la prueba de Durbin-Watson, con la que se rechaza la idea de que existe correlación de los datos con un nivel de confianza del 95%. Por último, la varianza constante se determinó mediante las gráficas de residuos vs supuestos, en las que se puede observar que, para las tres variables de respuestas estudiadas, los residuos se distribuyen aleatoriamente alrededor de cero, sin un patrón particular obvio, por lo que los resultados obtenidos son confiables³⁰.

Del DDE factorial 2^2 con tres replicas aplicado para el tratamiento de efluente papelerero licor negro se obtuvo la superficie de respuesta de la remoción del color, siendo la variable de respuesta experimental donde se obtuvo la mayor eficiencia del tratamiento de oxidación avanzada de tipo homogéneo con la reacción de Fenton. La región experimental resultó planal típica de los diseños de experimentos del tipo aplicado en la que se evidencia una pequeña inclinación en los vértices mayores para los dos factores A y B estudiados, indicando el vértice superior la mayor disminución de las variables en cuestión, siendo para el factor A: 81,8 g/L dosis de H_2O_2 (nivel alto) y para el factor B: la relación H_2O_2/Fe^{2+} de 1:0,06 (nivel bajo), resultando estos los mejores niveles aplicados para alcanzar la máxima reducción de la cantidad de color (M_{RC}) en el efluente tratado. La ecuación 8, representa el modelo matemático que describe el comportamiento de la variable de respuesta.

$$M_{RC} = 94,459 + 0,06738 * \text{Dosis } H_2O_2 + 26,441 * \text{Relación } H_2O_2/Fe^{2+} - 0,3783 * \text{Dosis } H_2O_2 * \text{Relación } H_2O_2/Fe^{2+} \quad (8)$$

Es importante resaltar que la superficie de respuesta de cada factor indica que aún se está fuera de la región óptima, debido a que no se aprecia alguna tendencia hacia la curvatura (cambio de concavidad en la superficie), punto en el cual se tendría teóricamente la mejor condición para la reducción de cada variable de respuesta. Para explorar una región fuera del rango experimental, se hace uso de la trayectoria de máximo descenso. Este es el trayecto, desde el centro de la región experimental actual, a través del cual la respuesta estimada cambia más rápidamente con un cambio menor en los factores experimentales^{29,31}.

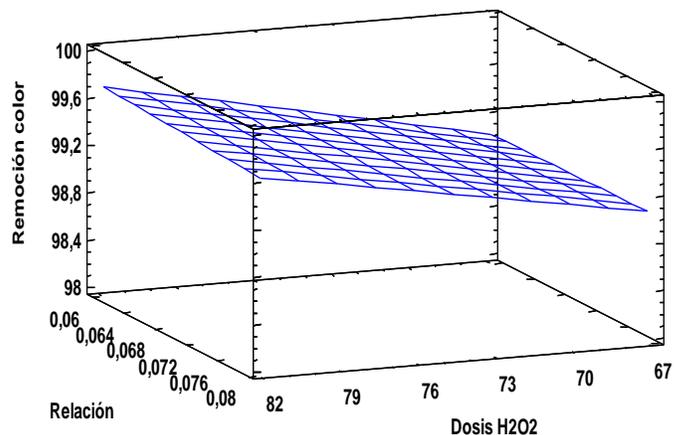


Fig. 3: Superficie de respuesta para la variable de respuesta remoción de color.

Conclusiones

La caracterización fisicoquímica realizada al efluente papelerero arrojó como resultado que los parámetros evaluados sobrepasan los límites permisibles por las normas venezolanas de vertidos de aguas. Así mismo, se observó que presentan una elevada desviación estándar debido a las fluctuaciones en la operatividad de la planta. Con el proceso de oxidación Fenton homogéneo es posible degradar la materia orgánica contaminante presente en un efluente residual complejo como el que proviene de una planta papelerera de extracción de pulpa de celulosa derivado de la madera. Los valores de reducción para las variables de respuestas quedaron: para el color un 99,86%, para la DQO un 91,84% y para la DBO un 86,67%, los cuales se alcanzaron con una dosis de peróxido de hidrógeno de 81,8g/L, empleando una relación H_2O_2/Fe^{2+} de 1:0,06; lo que indica una alta eficiencia del proceso de oxidación aplicado. En el caso de la variable color del efluente se obtuvo una disminución con valores inferiores a los límites establecidos por los decretos N° 883 y N° 3219. El remanente de H_2O_2 y de hierro total obtenidos una vez finalizado el proceso de oxidación Fenton, señalan que la reacción se ha cumplido satisfactoriamente. El hierro remanente indica que la mayoría de esta especie precipita en forma de oxihidróxido férrico, lodo color pardo, mientras que el peróxido de hidrógeno restante ayuda a que la reacción continúe, dando así una oxidación posterior al tiempo estimado de reacción. Por ende, si se realiza un cambio en la dosificación hay que tener en cuenta estos parámetros.

Para el diseño de experimento factorial 2^2 con tres replicas donde las variables de respuesta fueron el color, la DQO y la DBO se obtuvo que el factor con mayor significancia fue el peróxido de hidrógeno, por lo que un aumento de este parámetro disminuiría las variables dependientes. Así mismo, se observó que los alcanzados son resultados confiables, ya que se cumplen todos los supuestos del ANOVA. En cuanto a la optimización del diseño de experimento, se obtuvo que el mejor punto de diseño para las tres variables de respuesta resulta cuando se aplica una dosis de peróxido de hidrógeno de 81,8g/L, empleando una relación H_2O_2/Fe^{2+} de 1:0,06. La superficie de respuesta obtenida para cada variable estudiada, como para la optimización, señala que aún no se está dentro del punto óptimo real del diseño de experimento, pues no hay tendencia hacia la curvatura, para encontrarla, se debería realizar una trayectoria de máximo descenso.

Referencias

- G Vázquez-Rodríguez, A Gallo-González. Uso de zeolitas para el control de fuentes no puntuales de contaminación del agua: revisión. **Ingeniería del agua**, **25(4)**, 241-255. (2021)
- Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos (Decreto N° 883). Gaceta Oficial No 5021 (1995).
- G Peso-Hernández. Tratamiento de aguas residuales industriales mediante un sistema continuo sono-Fenton. Trabajo especial de grado para Ingeniero Químico. Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España (2009).
- R Miranda. Caracterización y eliminación de la materia disuelta y coloidal en la fabricación de papel reciclado. Trabajo especial de grado para Doctor en Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España (2016).
- A Rubio-Clemente, E Chica, G Peñuela. Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. **Ingeniería y Competitividad**, **16**, 211–223 (2014).
- X Doldán-García, M Chas-Amil. La contaminación de la industria de pasta-papel en Galicia: un análisis de flujos de materiales y energía. **Estudios de Economía Aplicada**, **18**, 143–158 (2001).
- Normas para la clasificación y el control de la calidad de las aguas de la cuenca del Lago de Valencia. Gaceta Oficial No 5305, Decreto No 3219 (1999).
- K Kringstad, K Lindström. Spend liquors from pulp bleaching. **Environmental Science & Technology**, **18**, 2403–2410 (1984).
- E Libby. Ciencia y Tecnología sobre pulpa y papel. Tomo I: Pulpa. 6ta edición. México: Editorial Continental, S.A. (1980).
- J Brun, T Delagoutte, B Carré. Origins and effects of dissolved and colloidal materials. **Progress in Paper Recycling**, **17**, 12–21 (2007).
- G Centeno-Bordones, L Pernía, L, Y Jiménez, J García. Phenol degradation and HPLC identification of products generated using. **Ingeniería UC**, **27**, No 2, 150 – 164 (2020).
- F Figueroa, G Zambrano. Tratamiento por oxidación avanzada (Reacción de Fenton) en aguas residuales de una industria cartonera. Trabajo especial de grado para Ingeniero Químico. Universidad de Guayaquil, Guayaquil, Ecuador (2018).
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (APHA, AWWA, WPCF). United States of America, (2005). Disponible en: https://www.standardmethods.org/doi/book/10.2105/SMWW.2882?gclid=EAlaIQobChMlPmv_o6yZgAMVx6RaBR1cYALCEAAAYASAAEgLX8PD_BwE
- G Centeno-Bordones, H Labrador, G Lara, G, Y Jiménez. Eficiencia en la reducción de materia orgánica petrolera combinando procesos de oxidación avanzada solar y el reactor biológico de una PTAR. **Ingeniería del agua**, **25(4)**, 257- 270 (2021).
- G Buftia, E Rosales, M Pazos, G Lazar, M Sanromán. Electro-Fenton process for implementation of acid black liquor waste treatment. **Science of The Total Environment**, **635**, 397–404 (2018).
- A Fouda, S Hassan, M Abdel-Rahman, M Farag, A Shehal-Deen, A Mohamed, *et al.* Catalytic degradation of wastewater from the textile and tannery industries by green synthesized hematite (α - Fe_2O_3) and magnesium oxide (MgO) nanoparticles. **Current Research in Biotechnology**, **3**, 29-41 (2021).
- I Krivtsov, D Mitoraj, C Adler, M Ilkaeva, M Sardo, L Mafra, *et al.* Water-soluble polymeric carbon nitride colloidal nanoparticles for highly selective quasi-homogeneous photocatalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, **59(1)**, 487-495 (2020).
- C Rekhate, J Srivastava. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-A review.

Chemical Engineering Journal Advances, 3, 100031 (2020).

19. N Maza. Aplicación del proceso Fenton para la reducción de la materia orgánica presente en el agua de bombeo de la industria pesquera, Callao, 2019. Trabajo especial de grado para Ingeniero Ambiental. Universidad César Vallejo, Lima, Perú, (2019).
20. V Díaz, K Ñaupari. Optimización del proceso Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) para la reducción de la carga orgánica en el tratamiento de efluentes de la industria pesquera Conservas Ricofres S.R.L., 2019. Trabajo especial de grado para Ingeniero Ambiental. Universidad César Vallejo, Lima, Perú (2019).
21. W Hoyos, C Sosa. Determinación de las concentraciones óptimas de peróxido de hidrógeno e iones Fe^{2+} en la reducción de la Demanda Bioquímica de Oxígeno en Vinazas mediante el proceso Fenton. Trabajo especial de grado para Ingeniero Químico. Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo, Lambayeque, Perú (2016).
22. O Makhotkina, S Preis, E Parkhomchuk. Water delignification by advanced oxidation processes: homogeneous and heterogeneous Fenton and H_2O_2 photo-assisted reactions. **Applied Catalysis B Environmental**, **84**, 821–826 (2008).
23. A Suárez, J Bullón. Lignina: Generalidades, Métodos de obtención y Aplicaciones. Cuaderno FIRP S315-B vol. 2 (2020). Disponible en: <https://es.firp-ula.org/lignina-generalidades-metodos-de-obtencion-y-aplicaciones/> Consultado: 30/02/2024
24. J Olivo. Efecto en la degradación de lignina mediante el proceso Fenton empleando una zeolita modificada con hierro. Trabajo de grado de Maestría en Ingeniería Ambiental. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, México (2016).
25. B Moodley, D Mulholland, H Brookes. The chemical oxidation of lignin found in Sappi Saiccor dissolving pulp mill effluent. **African Journal Online/Water SA**, **38(1)**, 1-8 (2012).
26. M Infante, F Ysambertt, M Hernández, B Martínez, N Delgado, B Bravo, *et al.* Degradación oxidativa asistida por microondas de lignina con peróxido de hidrógeno y sus propiedades tensoactivas. **Revista Técnica de Ingeniería de la Universidad del Zulia**, **30(Especial)**, 108-117 (2007).
27. Y González-Roche, M Pérez-Villar, P Martínez-Nodal, J Pedrozo-Alfonso. Comportamiento de un humedal subsuperficial en la depuración de aguas oleosas. Cinética de remoción de DQO. **Revista Cubana de Química**, **31(3)**, 452-462 (2019).
28. G Centeno-Bordones, Y Jiménez. Uso de Lodos Rojos como catalizador en los procesos de oxidación avanzada: una aproximación al estado del arte. **Tekhné**, **21**, 26–40 (2018).
29. K Ramos. Evaluación de procesos de oxidación avanzados: Foto-Fenton con luz solar para la degradación de sustancias y desechos tóxicos. Trabajo especial de grado de Doctor en Ingeniería Ambiental. Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela (2018).
30. G Centeno-Bordones, H Labrador-Sánchez. Tratamiento de efluente petrolero mediante oxidación no fotoquímica y fotoquímica solar, empleando lodos rojos como catalizador. **Revista Boliviana de Química**, **38(5)**, 40-41 (2021).
31. C Medina-Valderrama, W Uriarte-Tirado, E Cardenas-Vásquez, S Orrego-Zapo, S. Tratamiento de aguas residuales de camales mediante tecnologías avanzadas de oxidación: proceso fenton. **Revista Ingeniería UC**, **27(2)**, 165-174. (2020)