

ELECTROCOAGULACIÓN PARA REÚSO DE AGUAS RESIDUALES DEL
PROCESO DE IMPRESIÓN EN LA INDUSTRIA PAPELERA

JOHN ALEJANDRO MONSALVE OSORIO

SEBASTIÁN CARDONA GÓMEZ

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERIAS

FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA

MEDELLIN

2014

ELECTROCOAGULACIÓN PARA REÚSO DE AGUAS RESIDUALES DEL
PROCESO DE IMPRESIÓN EN LA INDUSTRIA PAPELERA

JOHN ALEJANDRO MONSALVE OSORIO

SEBASTIÁN CARDONA GÓMEZ

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

JOSÉ ADRIÁN RIOS ARANGO

Ingeniero Mecánico

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERIAS

FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA

MEDELLIN

2014

Medellín, 15 de Agosto del 2014

JOHN ALEJANDRO MONSALVE OSORIO

SEBASTIÁN CARDONA GOMEZ

“Declaro que esta tesis no ha sido presentada para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en esta o cualquier otra universidad” Art 82 Régimen Discente de Formación Avanzada.

Firma

DEDICATORIA

A Dios, mis padres y familiares por el constante acompañamiento y por darme las bases y los medios para hacer esto realidad.

John Alejandro Monsalve Osorio

A mis padres quienes con su ejemplo y amor incondicional me ayudaron a crecer día tras día, a mis hermanas que siempre estuvieron ahí en el momento que las necesite, igualmente a mis familiares y amigos que me ayudaron a hacer esto realidad.

Sebastian Cardona Gómez

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Nuestros directores, el ingeniero José Adrián Ríos y la especialista Isabel Cristina Alzate. Al Grupo de Investigaciones Ambientales (GIA).

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	12
1. MARCO TEÓRICO.....	16
1.1 INDUSTRIA PAPELERA.....	16
1.1.1 Panorama General.....	16
1.2 PROCESO DE ELABORACIÓN DEL PAPEL.....	18
1.2.1 Procesos de Obtención de Pulpa.....	21
1.2.2 Blanqueo de la pulpa.....	23
1.2.3 Obtención del papel.....	24
1.3 PROCESO DE IMPRESIÓN.....	26
1.3.1 Criterios medioambientales del proceso de impresión.....	27
1.3.1.1 Descripción y características de los colorantes orgánicos.....	30
1.3.2 Aguas residuales Proceso de impresión.....	33
1.4 TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES.....	34
1.4.1 Tratamientos avanzados.....	35
1.4.2 Electrocoagulación.....	38
1.4.2.1 Descripción del proceso de electrocoagulación.....	41
1.4.2.2 Reacciones involucradas en al electrocoagulación.....	43
1.5 REÚSO DE AGUAS RESIDUALES.....	45
2. METODOLOGÍA.....	49
2.1 TOMA DE MUESTRAS.....	49

2.2 TRATAMIENTOS PRELIMINARES.....	49
2.3 FASES DE LA METODOLOGÍA.....	50
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58
3.1 TOMA DE MUESTRAS.....	58
3.2 MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN DE LA REMOCIÓN DE COLOR.....	58
3.3 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LOS EFLUENTES DEL PROCESO DE IMPRESIÓN.....	60
3.4 RESULTADOS DEL MÉTODO DE ELECTROCOAGULACIÓN.....	64
3.4.1 Resultados experimentación ánodo de sacrificio: placa de aluminio.....	66
3.4.2 Resultados experimentación ánodo de sacrificio: placa de hierro.....	73
3.4.3 Comparación desempeño electrocoagulación con los electrodos de sacrificio: aluminio y hierro.....	79
3.4.4 Caracterización aguas tratadas con parámetros óptimos globales.....	85
3.5 REÚSO POTENCIAL DE LAS AGUAS TRATADAS CON LOS PARÁMETROS ÓPTIMOS GLOBALES.....	86
3.6 ANÁLISIS DE PREFACTIBILIDAD: PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN.....	89
4. CONCLUSIONES.....	93
BIBLIOGRAFÍA.....	96
ANEXOS.....	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. La madera y su composición.....	17
Figura 2. Descortezado de madera en seco.....	18
Figura 3. Descortezado de madera empleando agua a presión.....	19
Figura 4. Secuencia de cilindros y rodillos empleados en la industria papelera.....	25
Figura 5. Curva de verificación a 545 nm para las aguas coloreadas del proceso.....	51
Figura 6. Fotografía del efluente industrial del proceso de impresión antes de ser tratado.....	63
Figura 7. Fotografía montaje electrocoagulación en proceso de remoción de color y de DQO.....	65
Figura 8. Comportamiento de la remoción de color empleando diferentes tiempos de exposición y densidades de corrientes. Electrodo de sacrificio aluminio.....	67
Figura 9. Fotografía muestras de aguas tratadas con electrocoagulación empleando una densidad de corriente de 30 A/m ²	69
Figura 10. Comportamiento de la DQO aplicando diferentes densidades de corriente. Electrodo de sacrificio aluminio.....	71
Figura 11. Comportamiento en porcentaje de remoción de DQO a diferentes densidades de corriente. Electrodo de sacrificio aluminio.....	72
Figura 12. Comportamiento de la remoción de color utilizando distintas densidades de corriente. Electrodo de sacrificio hierro.....	74
Figura 13. Fotografía de la muestra después del tratamiento.....	76
Figura 14. Comportamiento en porcentaje de remoción de DQO a diferentes densidades de corriente. Electrodo de sacrificio hierro.....	77

Figura 15. Comportamiento DQO a diferentes densidades de corriente. Electrodo de sacrificio hierro.....	77
Figura 16. Comparación desempeño del proceso de electrocoagulación para la remoción de color con electrodos de sacrificio: aluminio y hierro.....	81
Figura 17. Comparación desempeño del proceso de electrocoagulación para remoción de DQO con electrodos de sacrificio: aluminio y hierro.....	82

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Usos del agua en la industria papelera.....	45
Tabla 2. Intervalos típicos de la composición de las aguas blancas.....	47
Tabla 3. Datos de construcción curva de verificación.....	50
Tabla 4. Calidad de agua para reúso en la industria de la celulosa y papel....	54
Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas aguas tintas.....	61
Tabla 6. Resultados experimentales del proceso de electrocoagulación con electrodo de sacrificio. Aluminio.....	66
Tabla 7. Resultados experimentales del proceso de electrocoagulación con electrodo de sacrificio: hierro.....	73
Tabla 8. Parámetros óptimos con los dos tipos electrodos empleados.....	79
Tabla 9. Resultados de remoción con los parámetros óptimos de operación para cada electrodo de sacrificio.....	80
Tabla 10. Resultados stat graphics variable dependiente remoción de color.....	83
Tabla 11. Resultados stat graphics variable dependiente remoción de DQO.....	84
Tabla 12. Propiedades fisicoquímicas aguas tratadas.....	85
Tabla 13. Propiedades fisicoquímicas alimentación calderas.....	87
Tabla 14. Características electro reactor piloto.....	89
Tabla 15. Descripciones en peso y volumen de cada placa a emplear en el proceso.....	90

INTRODUCCION

En el pasado el agua era considerada un recurso inagotable debido a su gran volumen a nivel mundial. Sin embargo, el agua dulce existente en el mundo se hace cada vez más insuficiente para los requerimientos de la humanidad. Su consumo industrial y doméstico tiende a rebasar las posibilidades de su existencia sustentable, lo que ya está creando situaciones conflictivas entre los estados, en las que necesariamente los más poderosos tendrán las mayores oportunidades de salir victoriosos. Se calcula que para el 2025 el 70% de la población humana no tendrá acceso a suficientes cantidades de agua (Fuenmayor, 2006).

América latina cuenta con el 25% del agua dulce mundial (Delgado, 2004). De este porcentaje la industria, sobretodo la automotriz, la minera, la textil y la papelera utilizan el 20%; ya sea para transportar residuos en diferentes procedimientos de lavado, como materia prima, o en otro tipo de actividades que pueden ser exclusivas de una sola industria e incluso de una sola planta.

Específicamente, la industria papelera utiliza entre 20000 y 60000 galones de agua por tonelada de papel procesado (Thompson, Swain, Kay Y Foster, 2001). Generando aproximadamente 50000 galones de aguas residuales por tonelada de pulpa procesada. Estudios realizados han mostrado que las concentraciones de DQO y la DBO₅ presente en los efluentes pueden llegar hasta 11.000 mg/L y 3.000 mg/L respectivamente (Czysz, 1991). Además de portar desde 9 hasta 360 Kg de sólidos suspendidos por tonelada de producto; los cuales dependen del tipo de papel que se requiera (Kang, Liao, y Po, 2000), (Pokhrel, y Viraraghavan, 2004). Y por último adquieren cambios de color debido a que están compuestos en un 50% de lignina la cual refleja una tonalidad oscura (Zaied y Bellakhal, 2009).; este cambio de color es más pronunciado en los procesos que emplean métodos químicos, en la fabricación de pulpa y en las fábricas donde utilizan tintas para poner algún tipo de información o darle color al papel. La alta carga contaminante orgánica y

demás características de estos efluentes, fomentan en los cuerpos de aguas el crecimiento de hongos (webb, 1985). Impiden el paso de la luz solar y la oxigenación del agua, afectando la vida acuática y disminuyendo su capacidad de reutilización ya sea para el consumo humano o para otras aplicaciones industriales (Eyvaz, Kirlaroglu, Selami, Aktas y Yuksel, 2009), (Pearce, Lloyd y Guthrie, 2003).

La evolución de la industria papelera tiende a hacer un menor consumo y a disminuir la calidad de alimentación del agua a la planta. Para lograr estos objetivos se busca mejorar la gestión del agua hasta llegar al equilibrio entre las necesidades de producción en fábrica y los requisitos medioambientales; buscando e implementando nuevas tecnologías para lograr un reúso del agua a tal punto de tener cero vertimientos (Amat, Arques, López y Miranda, 2005). Las nuevas tecnologías que se buscan emplear deben tener la capacidad de remover la mayoría de los contaminantes, para evitar su acumulación (Gutiérrez y Crespi, 2001), (Frank, Westerink y Schokker, 2002).

Hay varias etapas en el proceso de la industria papelera; entre estas se encuentra el pulpeo, blanqueado e impresión, así como de los procesos de reciclaje y reutilización de la pulpa y el papel (Karrasch, et al., 2006). Las aguas residuales que se generan en el proceso de impresión están compuestas por colorantes orgánicos (azo, antraquinona, índigo, trifenilmetano, xanteno, etc) que son arrastrados en el lavado de la maquinaria; estos efluentes presentan un bajo potencial de reúso por la difícil extracción de los colorantes ya que estos son estables químicamente, resistentes a las altas temperaturas y a ataques microbiológicos, además presentan alta solubilidad en el agua (Martínez-huitle y Brillas, 2009).

Para la solución de este problema se han investigado diferentes tipos de tratamientos entre los cuales se encuentran la oxidación, coagulación física, los tratamientos biológicos, la adsorción por carbón activado, procesos de oxidación avanzada, el ultrasonido y la electrocoagulación. Anteriormente se utilizaba la oxidación y coagulación química, sin embargo estos métodos no logran eliminar algunos contaminantes (Chih-tawang, Wei-lung y Yi-ming,

2009). Los tratamientos biológicos, han demostrado ser eficientes para la reducción de DQO, mas no así para la remoción de color debido a la toxicidad que presentan los colorantes hacia los microorganismos (Can, Kobya, Demirbas y Bayramoglu, 2006), (Zhou, Zhen y Yanxin, 2008). Aumentando en ocasiones la intensidad de color ya que se puede presentar repolimerización de colorantes (Zhou, Zhen y Yanxin, 2008). Otros métodos como la adsorción por carbón activado, los procesos de oxidación avanzada y la remoción por ultrasonido no son económicamente viables por sus altos costos de inversión y operación (Zhou, et al., 2008). Ante estos argumentos, surgen los métodos electroquímicos como métodos alternativos, reconocidos por su seguridad y por no presentar efectos secundarios hacia el medio ambiente. La electrocoagulación ofrece la posibilidad de oxidación anódica, generando adsorbentes como los óxidos de hierro e hidróxidos de aluminio (Parama, Balasubramanian y Srinivasakannan, 2009).

RESUMEN

A nivel mundial el agua juega un papel fundamental dentro de la industria. La industria papelera es una de las que más consume este recurso, quedando al margen en sus operaciones con la autoridad ambiental, por lo tanto esta importante industria no ahorra esfuerzos a la hora de hacer una mejor gestión de consumo. Uno de los procesos que más agua residual posee sin ser tratada es el de impresión, esto se debe al lavado de los equipos, los cuales están impregnados de tintas que dentro de su composición tienen colorantes orgánicos aportando alta carga contaminante y una intensa coloración.

Entre muchas tecnologías como la coagulación, la oxidación, los tratamientos biológicos entre otras, se demostró en este trabajo mediante experimentos, que la electrocoagulación es uno de los métodos más efectivos en comparación con resultados encontrados de los otros métodos en la bibliografía, encontrando remociones de color por encima del 98% y de DQO por encima del 70%.

El proceso de electrocoagulación consiste en un reactor que consta de un ánodo y un cátodo en forma de placas rectangulares y área específica, por donde circula una corriente generando una reacción electroquímica, que da como resultado la liberación de iones de hierro o aluminio, los cuales desestabilizan el sistema, cargando aleatoriamente unas partículas positivas y otras negativas, haciendo que se atraigan entre sí, promoviendo la sedimentación en las partículas pesadas y la flotación debido a la liberación de hidrogeno y oxigeno que se encargan de llevar las partículas livianas a la superficie.

El mejor rendimiento se obtuvo empleando como ánodo el acero inoxidable y como cátodo el aluminio, que la separación de las placas no influye en el proceso y que este método remueve hasta un 70% de carga contaminante y un 99% del color. Esta agua tratada puede ser reutilizada para volver a lavar los equipos de impresión e inclusive en otros procesos.

PALABRAS CLAVES: AGUA; INDUSTRIA PAPELERA; PROCESO DE IMPRESIÓN; COLORANTES; ELECTROCOAGULACIÓN; CARGA CONTAMINANTE; REMOCIÓN; COLOR.

1. MARCO TEORICO

1.1 INDUSTRIA PAPELERA

El papel se ha definido tradicionalmente como “una hoja afieltrada de fibras formada sobre un tamiz fino a partir de una suspensión acuosa”. La importancia del papel y los productos papeleros en la vida moderna es obvia; no hay ningún producto manufacturado que tenga un papel tan importante en cualquier área de la actividad humana. El papel constituye un medio para guardar, almacenar y difundir información; la mayor parte de impresión y escritura se hace sobre este (Smook , 1990).

Esta es una industria que se muestra en su etapa de madurez y a pesar de la inclusión de nuevas tecnologías como los medios electrónicos, su papel es fundamental en lo amplio de toda la sociedad. No obstante, se ha demostrado a lo largo de la historia, que sus métodos de manufactura van en detrimento del medio ambiente, afectando los bosques y los cuerpos de agua dentro de la escala de consumo humano. Sin embargo, esta importante industria también ha sido pionera en la implementación de métodos alternativos para mitigar su impacto, consumiendo papel reciclado en la alimentación de su proceso y cultivando extensas zonas verdes para equilibrar la tala. En la actualidad, todos sus esfuerzos están enfocados a la optimización de sus procesos desde un foco ambientalista y así permanecer en el tiempo dentro de un desarrollo sostenible, donde se busca de igual forma disminuir los consumos de agua de los cuerpos naturales y alimentar mayor participación de aguas tratadas a sus procesos.

1.1.1 Panorama general

A nivel mundial, la capacidad instalada para la producción de pulpa, papel y cartón ha estado concentrada en economías industrializadas como Estados Unidos, Japón, Canadá, Suecia, Finlandia y Francia con un 70% de la producción mundial. En términos de producción de pasta de madera para papel

y cartón estos mismos países contribuyen en un 71% y en la producción de papeles y cartones, que incluye papel periódico, papeles de escritura e impresión y otros papeles y cartones, participan con 70% de la capacidad instalada (Andi, 2003).

La capacidad instalada de la producción mundial, se distribuye para la producción de papel periódico (11%), la fabricación de papeles para escritura e impresión (33%) y la producción de otros papeles (56%). Este último incluye la producción de papel y cartón para empaque (80%) y la producción de papel higiénico (12%) (Andi, 2003).

En 2001 la participación de los países latinoamericanos en la producción mundial de pulpa era de 6,8% y en la producción mundial de papel y cartón era del 5%. De este último porcentaje, el 50% es producido por Brasil y un 20% por México, lo que los convierte en los dos principales productores latinoamericanos de papel y cartón. Colombia es el quinto productor, con una participación de 5% en el total latinoamericano y 0,24% en el total mundial (Andi, 2003).

En el panorama nacional, el consumo de papeles y cartones en el primer semestre de 2008 no creció respecto al mismo período del año anterior según la Cámara de Pulpa, Papel y Cartón de la ANDI. La producción de papel y cartón en dicho período creció el 4,3%, pero parte de ese crecimiento se destinó al mercado de exportación, que tuvo un incremento del 8%. Por el contrario, las importaciones descendieron cerca de un 5% (Andi, 2008). Estas cifras dejan al descubierto la penetración y competición de otros sectores como el plástico y la electrónica, por lo que se están adoptando nuevas tecnologías y metodologías, para que la industria papelera pueda seguir siendo competitiva en los mercados existentes y ser receptiva a nuevas oportunidades.

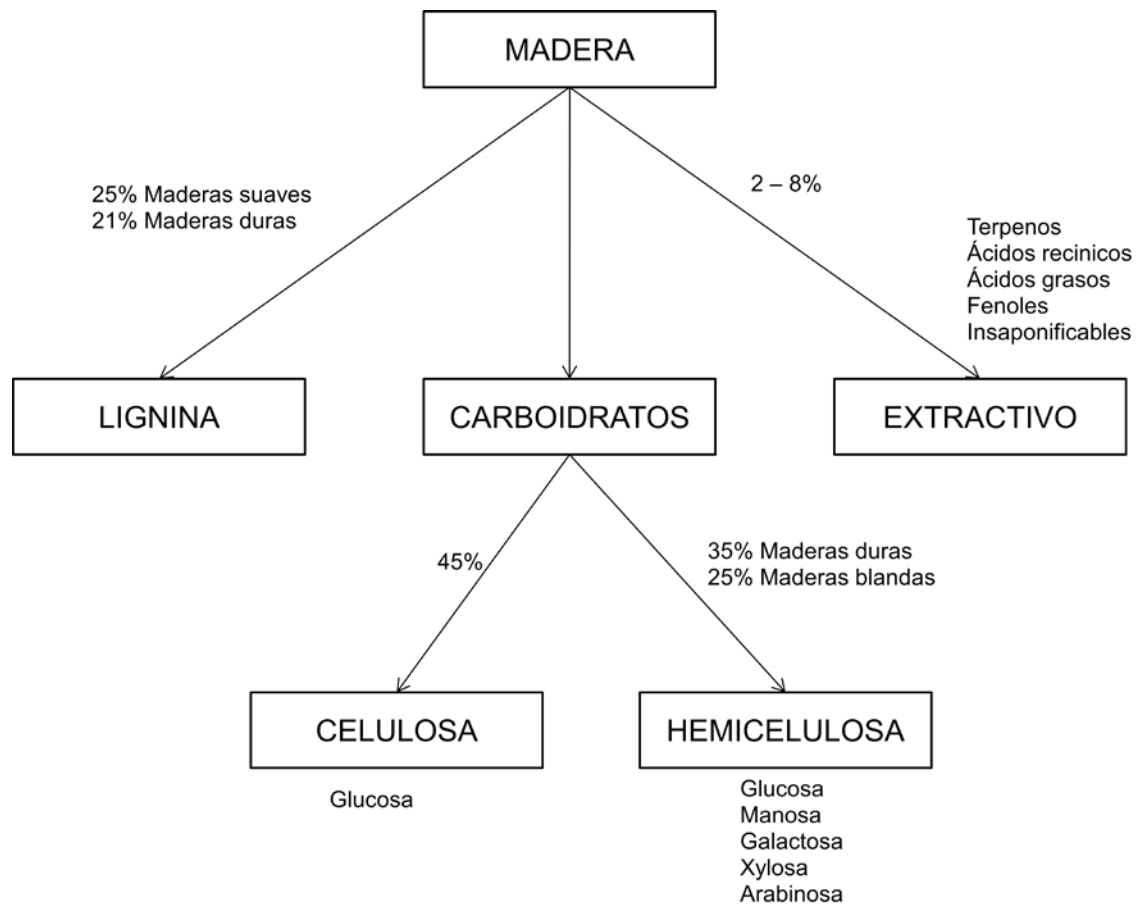
La industria papelera tiene una larga tradición de optimización del uso del agua. Como consecuencia del esfuerzo realizado en los últimos años, para producir una tonelada de papel se emplea la mitad de agua de hace una década, dando un paso más en el ahorro de agua y mejora del tratamiento de sus efluentes.

La tendencia a nivel mundial es reducir cada vez más el vertimiento de aguas residuales haciendo un uso eficiente del agua (Zabala, 2006).

1.2 PROCESO DE ELABORACION DEL PAPEL

La fabricación de papel se realiza casi exclusivamente con fibras de vegetales celulósicas provenientes de la madera o papel reciclado. Tales fibras varían en magnitud y forma, pero todas ellas son huecas, como tubos cerrados por los extremos y en ocasiones algo cónicas (Forero y gutierrez, 2005). En su estado natural permanecen unidas por diversas sustancias, principalmente por *lignina* la cual es poco biodegradable y se suele eliminar por medio de un tratamiento químico y un lavado posterior de la pulpa (Ververis, Georghiou, Christodoulakis, Santas, 2004).

Figura 1. La madera y su composición.



Fuente: M. MARCIA Y P. DÍAZ. Evaluación de propiedades Físicas y Mecánicas de la Madera. [en línea], 2008. <Disponible en: http://dspace.utralca.cl/retrieve/6282/diaz_mendez.pdf> [consulta: 10 Oct. 2009]

Como tratamiento previo en la producción del papel se hace el descortezado. En el descortezado de la madera, la cantidad de agua utilizada es relativamente baja principalmente cuando este se hace en seco.

Figura 2. Descortezado de madera en seco.



Fuente: <Disponible en: <http://www.aulatecnologia.com/ESO/SEGUNDO/teoria/madera/madera.htm>>. [Consulta: 10 Oct. 2009].

El descortezado en húmedo genera los mayores caudales residuales de cualquier fábrica. Esta agua arrastra tierra, polvo de corteza en suspensión y sustancias orgánicas en disolución, entre ellas taninos (Salomé y Goikoetxea, 2001).

Figura 3. Descortezado de madera empleando agua a presión.



Fuente: <Disponible en: <http://www.oertzen-gmbh.es/>>. [Consulta: 15 Oct. 2009]

Una vez realizado el descortezado sea en húmedo o en seco, la madera se lleva a fábrica o planta para iniciar con el proceso de producción del papel.

El proceso de elaboración comienza por la obtención de la pulpa, la cual es la separación de fibras de celulosa de la madera. Para ello hay que liberar dichas fibras de la matriz de lignina que las une, manteniendo intactas las celulosas y aumentando la cantidad de fibras utilizables (Salomé y Goikoetxea, 2001). Luego sigue el proceso de blanqueo, donde se busca eliminar los grupos cromóforos presentes en la lignina los cuales son señalados como los responsables de la fuerte coloración marrón; esto con el fin de realizar la etapa de fabricación del papel o unión de fibras de celulosa en película continua, para posteriormente dar a conocer sus usos finales, cartón, papel de impresión, papel periódico, entre otros.

1.2.1 Procesos de obtención de pulpa

Hay muchos procesos para fabricar pulpa de madera; esta tarea puede efectuarse mecánicamente, térmicamente, químicamente, o por combinaciones de estos tratamientos (Smook , 1990). Algunos funcionan mejor con madera blanda que con madera dura viéndose esto reflejado en la calidad del producto final, es decir, en el papel o cartón (Forero y gutierrez, 2005).

En los *procesos mecánicos*, la pulpa se obtiene aportando energía mecánica sin consumo de reactivos químicos, disolviéndose solo aquellos componentes de la madera solubles en agua. Los troncos de madera se sostienen contra la superficie de una gran piedra de molino giratoria aplicando presión sobre los mismos y conforme la piedra muele la madera convirtiéndola en fibras, se rocía un flujo de agua sobre esta para retirar la pulpa y el calor generado en la operación. El único cambio químico que ocurre durante el proceso es una ligera hidratación de la celulosa debida al largo tiempo de contacto con agua (Forero y gutierrez, 2005), (Smook , 1990).

Por otro lado el pulpeado químico tiene como objetivo degradar y disolver la lignina, dejando la mayor parte de la celulosa y las hemicelulosas en su forma original de fibras. En la práctica los métodos químicos son capaces de eliminar la mayor parte de la lignina; también degradan cierta cantidad de celulosa y hemicelulosa, por lo que el rendimiento en pulpa es bajo con respecto al pulpeado mecánico, usualmente entre el 40 y 50% de la madera original (Smook , 1990).

Los métodos de pulpeado químico principales son el *proceso de kraft* (alcalino) y el *proceso al sulfito* (ácido); donde el proceso kraft ha llegado a ocupar una posición dominante debido a sus ventajas en la recuperación de productos químicos y entregar una pulpa de alta resistencia (Smook , 1990).

El *proceso kraft* o *de sulfato* involucra la cocción de las astillas de madera en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S). El ataque alcalino causa una rotura de la molécula de lignina en fragmentos más pequeños, cuyas sales de sodio son solubles en el licor de cocción. Las pulpas

kraft producen papeles resistentes, pero la pulpa cruda se caracteriza por tener un color marrón oscuro y se asocia con emisiones de gases malolientes como los sulfuros orgánicos (Smook , 1990). El tiempo de cocción normal es de 1.5 horas a una temperatura de 170 °C, donde para terminar la reacción se utiliza una corriente de agua a la que se le llama corriente de licor de cocción fría.

El proceso químico kraft se caracteriza por una reducción importante en la contaminación por vertidos líquidos, porque el proceso incluye la unidad de recuperación de reactivos que se basa en la combustión de la materia residual de la digestión de la madera para generar energía calorífica. De todas maneras el agua de desecho contiene cantidades significativas de SS, DQO y es coloreada, presentando además una fuerte alcalinidad (Salomé y Goikoetxea, 2001). Aunque se pueden cocer todo tipo de maderas por el proceso kraft y las fibras obtenidas se pueden blanquear y son fuertes, es muy importante que las soluciones utilizadas se puedan recircular y regenerar, para reducir o eliminar el problema de contaminación de los ríos (Forero y gutierrez, 2005).

La pasta mecánica se diferencia de la pasta química en que contiene prácticamente toda la lignina de la madera original, presentando grupos gruesos de fibras. El rendimiento se eleva aproximadamente a un 90-95% de la madera original en contraste a los pulpeados químicos que solo llegan hasta el 50%, también requieren una menor cantidad de agua para tratar el proceso. Sin embargo la pasta mecánica es poco resistente comparada con la pulpa química, los papeles fabricados con esta pulpa se deterioran por descomposición química de los compuestos no celulósicos y aunque la pasta química requiere un mayor consumo de agua y de madera en el proceso de cocción, es el más utilizado en la industria por los altos índices de calidad del papel o cartón, así se generen grandes cantidades de aguas residuales para garantizar la calidad del papel.

1.2.2 Blanqueo de la pulpa

Después de todo el proceso de digestión se procede al blanqueo, en el cual se busca eliminar los diferentes factores que contribuyen a la coloración. El blanqueo tiene como objetivo aumentar la brillantez al máximo, con la mínima pérdida de pulpa.

Las celulosas y hemicelulosas son inherentemente blancas y no contribuyen al color. Generalmente se acepta que “los grupos cromóforos” en la lignina son los principales responsables de este; los cuales se forman mediante un proceso oxidativo, donde parte de los grupos fenólicos de la lignina se convierten en estructuras quinónicas que absorben la luz. Los iones metálicos como el hierro y el cobre son también susceptibles de formar complejos coloreados con los grupos fenólicos. Los materiales extractivos pueden contribuir al color de las pulpas mecánicas fabricadas a partir de maderas de resinosas (Smook , 1990).

En el blanqueo químico de las pulpas se utilizan dos procedimientos. Uno utiliza productos químicos selectivos que elimina algunos de los grupos cromofóricos, disminuyendo la intensidad del color pero no atacan materialmente la lignina. El otro persigue eliminar casi totalmente la lignina residual (Smook , 1990). Normalmente, las pulpas obtenidas mediante pulpeados químicos, son más fáciles de blanquear, debido a que hay una previa eliminación de lignina y el tratamiento se enfoca simplemente a retirar la coloración.

Tradicionalmente, las plantas de blanqueo han utilizado agua fresca para el lavado de la pulpa entre sus etapas. Esta práctica necesita un elevado consumo de agua, de energía para calentarla y la descarga de grandes volúmenes de efluentes (Smook , 1990).

En las últimas décadas, con el incremento de los costos de energía y del tratamiento de los efluentes, se ha producido un interés en varios esquemas de lavado a contracorriente; que aunque se asumen algunos riesgos las fabricas han decidido aceptar estos modelos por las ventajas de los beneficios en el

ahorros de productos químicos, conservación de la energía y la reducción del vertido (Smook, 1990).

Debido a las modificaciones realizadas en el proceso de blanqueo (aumento de la deslignificación, cambio en los agentes blanqueadores y reutilización del agua), los efluentes provenientes de este proceso en las industrias modernas tienen menor DQO, AOX y color, en comparación con los efluentes generados de los procesos tradicionales de blanqueo con cloro gas, que es el método más antiguo y contaminante. En los procesos tradicionales la cantidad de agua utilizada en el lavado puede variar desde los 3 m³/ton de pulpa mecánica hasta los 343 m³/ton de pulpa Kraft; debido a los cambios en la tecnología de blanqueo, estos caudales han sido reducidos (Salomé y Goikoetxea, 2001). Sin embargo no se ha cumplido con una de las metas de este sector industrial, la cual consiste en eliminar por completo los vertimientos. También es cierto que año tras año se intensifican los cambios de tecnología y aditivos en el proceso productivo del papel, principalmente en la etapa del pulpeado kraft y el blanqueo, demostrando que para eliminar los efluentes es necesario adoptar tecnologías ambientales de tratamiento de aguas y así recircular cada vez más la alimentación del proceso, disminuyendo el consumo de agua en los diferentes cuerpos.

1.2.3. Obtención del papel

Una vez obtenida la pasta blanqueada se pasa a las máquinas de papel, las cuales consisten en una cinta de tela metálica que se desplaza horizontalmente, donde recibe la pulpa acuosa e inmediatamente se va recogiendo el agua para aprovechar la fibra que contiene aumentando el rendimiento del pulpeado. La extensión de la hoja de la pulpa sobre la cinta se limita mediante unas cintas de goma que se mueven por los costados de la máquina (Forero y gutierrez, 2005). A medida que el papel avanza pasa a un rodillo cubierto de una tela metálica o de alambres individuales, llamado cilindro afiligranar, dando al papel la textura apropiada (Forero y gutierrez, 2005).

Luego se extrae aún más agua del papel a través de unos rodillos llamados rodillos de fieltro; los cuales consolidan las fibras adquiriendo la suficiente resistencia para que el papel siga su curso por las maquinas sin necesidad del soporte de las cintas de goma (Forero y gutierrez, 2005).

Luego se le configura al papel una superficie lisa empleando unos grupos de cilindros de prensado, los cuales están cubiertos de una tela. Una vez el papel adquiere su forma se retira el resto de la humedad con una serie de rodillos calientes. Luego se proporciona el acabado mecánico con unos rodillos fríos y finalmente el papel se corta con cuchillas giratorias y se enrolla en bobinas (Smook , 1990). En la figura 4, se muestra la secuencia de rodillos y cilindros utilizados en la obtencion del papel.

Figura 4. Secuencia de cilindros y rodillos empleados en la industria papelera.



Fuente: <Disponible en: Tom Hollyman/Photo Researchers, Inc>. [Consulta: 15 Oct. 2009].

1.3 PROCESO DE IMPRESIÓN

Independientemente del tipo de papel que se procese, su disposición hacia el consumidor es selectiva y por lo general conllevan a algún tipo de proceso de impresión para personalizar su presentación, mediante figuras, logos o textos.

La impresión es un proceso complejo en el que intervienen no solo las características del soporte a imprimir sino también las de las tintas utilizadas, las cuales son inherentes al sistema de impresión y las del equipamiento de la máquina impresora (García y Gutiérrez, 1993). La industria de impresión es muy grande, la cual produce productos muy diversos tales como libros, periódicos, diarios, revistas, empaquetados, cartones, envases de bebidas, rótulos, formularios, folletos, etc. El proceso de impresión implica básicamente cuatro pasos diferentes: componer el tipo de texto y las ilustraciones, proyección de la imagen, imprimir y acabado (García y Gutiérrez, 1993).

Para suministrar papeles de impresión adecuados hay que tener en cuenta dos factores: "La maquinabilidad" e "imprimabilidad", los cuales se definen a continuación:

- Maquinabilidad: habilidad para que la hoja pase a través de las prensas sin roturas; si esta es baja puede causar paros o se debe bajar la velocidad de impresión (Smook, 1990).
- Imprimabilidad: Capacidad del papel para reproducir de manera precisa la imagen impresa.; algunas propiedades a tener en cuenta son la blancura, opacidad, color, brillo, lisura, porosidad etc. Pero los requerimientos varían dependiendo del proceso de impresión a implementar (Smook, 1990).

En la impresión comercial se utilizan cuatro procesos principales; *tipografía*, *litografía*, *hucograbado* y *serigrafía*. A continuación se describen cada uno de estos procesos.

Tipografía: La impresión tipográfica se realiza con tipos de metal fundido los cuales tienen relieves en su superficie. Estos relieves son entintados y la imagen de la tinta se transfiere al papel (Smook, 1990).

Litografía: El proceso litográfico se basa en el principio de que el agua y el aceite no se mezclan. En la preparación de las planchas impresoras se utilizan tratamientos que hacen las áreas de impresión receptiva a las tintas en base con aceite y repelente al agua, mientras que las áreas sin impresión son receptivas al agua y repelentes a la tinta (Smook , 1990). En la prensa, la plancha de impresión envuelve el cilindro portaplanchas que en su rotación se pone en contacto sucesivamente con rodillos que aplican solución de mojado y tinta. La solución de agua moja las áreas que no deben ser impresas, impidiendo la toma de tinta excepto en las áreas portadoras de imagen (Smook , 1990).

Huecograbado: El portador de imagen es una plancha de cobre o un cilindro recubierto con cobre que ha sido grabado con células o alvéolos microscópicos. El cilindro o plancha se sumerge en la tinta y el exceso es eliminado con una rasqueta. La tinta que se encuentra en los alvéolos se transfiere después al papel, utilizando un rodillo de impresión recubierto de caucho (Smook , 1990).

Serigrafía: La imagen se produce aplicando la tinta a través de una pantalla fina y porosa aplicada encima del papel. La pantalla está fabricada usualmente con seda y las áreas de reserva o no impresión están protegidas por una imagen negativa que se produce en la pantalla por métodos manuales o fotomecánicos (Smook , 1990).

1.3.1 Criterios medioambientales del proceso de impresión

El proceso de impresión incluye una variedad de tipologías en cuanto a sistemas y acabados, dentro de los cuales son partes imprescindibles las tintas y las sustancias de limpieza, habitualmente disolventes. Esto abarca una gran variedad de compuestos y colorantes, con una gran variedad de problemas medioambientales más o menos comunes (Smook , 1990).

Las problemáticas medioambientales derivadas de su uso, ha hecho necesario el desarrollo de distintas alternativas a las tintas tradicionales, sin embargo estas variaciones están enfocadas al desarrollo de tintas base agua y de alta concentración de colorantes (Smook , 1990). Estas variaciones de tecnologías y de formulaciones, solo garantizarían reducir el uso de solventes y demás compuestos orgánicos volátiles, pero la problemática de contaminación de aguas de lavado por coloración y carga contaminante seguiría latente (Smook , 1990).

Para conocer más a fondo la fuente de contaminación por el lavado de los equipos del proceso de impresión, definamos que es una tinta y detallemos su composición.

Una tinta es una mezcla homogénea de materia colorante, resinas o ligantes, disolventes y algunos aditivos, cuya finalidad es reproducir una imagen sobre una superficie o substrato mediante un proceso de impresión. La composición en cantidad y variedad de los componentes será función del tipo de tinta y de las propiedades que esta deba tener (Smook , 1990). Las materias primas utilizadas en la fabricación de estas, se pueden dividir en tres grupos principales (Smook , 1990). :

- Fase continua: Vehículos y barnices.
- Fase dispersa: Pigmentos.
- Aditivos: Secantes y ceras.

Las tintas de impresión son productos formados por sustancias complejas y de naturaleza diversa que varían según el proceso de impresión al que se destinen y en función de determinadas exigencias específicas de cada proceso.

Las tintas están formadas por:

- sustancias colorantes (colorantes y pigmentos): Son los responsables de fijar el color del producto. Hay gran variedad de colorantes y pigmentos, donde se encuentran los colorantes naturales, los sintéticos y los orgánicos.

- Vehículo: Es el medio en el cual se encuentra disuelto el colorante o disperso el pigmento. Este se encarga de transportar la materia colorante desde el tintero de la máquina, hasta el substrato donde quedara impregnada la tinta para formar la impresión. El vehículo consta de una parte líquida, que garantiza una estabilidad de producto en el tintero y una parte sólida que se encarga de formar una película continua, y ligar todos los componentes, incluyendo los colorantes, que dan como resultado la imagen impresa. La parte líquida del vehículo está compuesta por algún tipo de disolvente que normalmente se evapora durante el proceso de secado.

Los disolventes son un conjunto de sustancias derivadas del petróleo u obtenidos por síntesis. Su importancia radica, ya que brindan estabilidad en húmedo y sirven como modificadores reológicos, ajustando la viscosidad del sistema. Normalmente, todos los equipos de impresión al terminar el proceso quedan impregnados por estos, los cuales son arrastrados en el proceso de lavado.

Dentro de la gran variedad de disolventes cabe destacar el gran consumo en tintas de impresión de acetato de etilo, tolueno, xileno, metil-etilcetona e hidrocarburos alifáticos pesados (Smook , 1990).

El termino COVs engloba todos los compuestos orgánicos volátiles capaces de producir oxidantes fotoquímicos mediante reacciones provocadas por la luz solar en presencia de óxidos de nitrógeno, estos oxidantes producen un efecto negativo sobre el medio ambiente, incluso a concentraciones de sub-ppm. La mayoría de disolventes orgánicos, están catalogados como compuestos COVs, siempre y cuando a una temperatura de 293.15 K, tengan una presión de vapor mínima de 0.01 kPa (Smook , 1990).

Para nuestro caso particular de estudio, describiremos las características de los colorantes orgánicos, los cuales son los responsables del color en las aguas de lavado del proceso de impresión de la empresa papelera donde tomamos las muestras a experimentar.

1.3.1.1 Descripción y características de los colorantes orgánicos

La mayoría de los grupos cromógenos; los cuales contienen el grupo de átomos responsables de dar el color, que son usados en la actualidad, fueron descubiertos en la era de 1800, no obstante en la actualidad, todavía se hacen modificaciones en sus estructuras para adaptar su funcionalidad según lo exija el entorno (Herrmann, Ippen y Schaefer, 1993).

La crisis del petróleo que vivió el mundo en el año de 1970, se reflejó en esta industria con un fuerte incremento en las materias primas y por lo tanto fue necesario buscar alternativas más rentables, mediante procesos más eficientes. Como resultado, se logró la sustitución de grupos cromógenos débiles como las Antraquinonas, por grupos cromógenos más fuertes como los grupos Azo y la Benzodifurazona. Ahora en la actualidad, la producción de colorantes debe moverse dentro de tres pilares fundamentales que son: la seguridad del proceso, el impacto ambiental y la calidad. (Khanmahammadi, Rezaeian, Amini y Weng, 2013).

La escala de crecimiento de la industria de colorantes ha estado ligado al crecimiento de la industria textil, principalmente para la aplicación sobre sustratos de algodón y poliéster. Como cifra base, en el año de 1990, se estimó que la producción mundial de colorantes fue de 1×10^6 toneladas (Ullmann, 2002).

En general, las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son estructuras muy variadas y complejas. La mayoría de ellos son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables (Majcen, Le Marechal, Slokar, Taufer, 1997). Sus estructuras frecuentemente contienen grupos azo, antraquinona o ftalocianina, y de esta forma se podrían clasificar químicamente (Khanmahammadi, Rezaeian, Amini y Weng, 2013).

- *Grupos Azoicos:*

Este grupo de colorantes, es más estable que los colorantes naturales, no se decoloran ante la luz ni el oxígeno y son resistentes al calor. Se producen partiendo de la anilina y pueden tener una gran variedad de propiedades físicas y químicas, las cuales están condicionadas a la presencia en la molécula de los grupos cromóferos, unidos al anillo bencénico. En los colorantes Azoicos el cromóforo principal es el grupo AZO (-N=N-) y en función del cromóforo obtendremos un color u otro y así como diferencias en la intensidad del color. Los grupos Azoicos, son elaborados por un proceso químico consecutivo de diazotación y copulación (Khanmahammadi, Rezaeian, Amini y Weng, 2013).

En la diazotación, ocurre una reacción entre una amina aromática primaria con NaNO_2 , en presencia de HCL o H_2SO_4 , donde el reactivo límite es el NaNO_2 . Una vez terminada la reacción se obtiene una Sal, la cual es conocida como “sal de diazonio”, la cual se somete posteriormente al proceso de *copulación*.

En el proceso de *copulación*, la sal de diazonio puede reaccionar con una gran variedad de compuestos copulantes para formar diversos derivados Azo y dependiendo de este compuesto, se obtienen las propiedades finales del colorante (Pathak, Soni, Chauhan, 2014), (Khanmahammadi, Rezaeian, Amini y Weng, 2013).

Para poder emplear un determinado compuesto copulante se debe cumplir con los siguientes requisitos en el compuesto final:

- Ser inocuo.
- Constituir una especie pura y definida.
- Gran poder de tinción, con el fin de emplear la menor cantidad posible y ser de fácil incorporación.
- Ser lo más estable posible a la luz y el calor.
- Tener compatibilidad con el producto a teñir.
- No poseer olor ni sabor desagradable.

- Ser estable frente a agentes oxidantes, agentes reductores y frente al pH.
- *Grupos de Antraquinona:*

Las Antraquinonas son compuestos aromáticos polihidroxiados, metilados y cuando hay sustituyentes en la posición C-2 o en C-3, el estado de oxidación de átomo de carbono puede variar y ser $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$ o formar grupos más complejos.

Hay dos formas de obtener las antraquinonas:

- *La oxidación del antraceno:* La reacción se focaliza en el anillo central, el cromo es el oxidante típico.
- *Acilación de Friedel – Crafts:* Es un proceso de condensación del benceno, empleando Anhídrido Ftálico en presencia de AlCl_3 . El ácido o-benzoil, sufre un proceso de ciclación, formando la antraquinona.
- *Grupos ftalocianinas*

Las ftalocianinas son compuestos aromáticos de 18 electrones, se designan Pc o PcH_2 y sus derivados son varios grupos orgánicos e inorgánicos, e incluso, numerosos compuestos complejos con casi todos los metales (PcM). Los colorantes diseñados a partir de las ftalocianinas, se caracterizan por ser estables térmicamente y químicamente, no son tóxicos o contaminantes y tienen diversas aplicaciones en la industria, principalmente en la fabricación de pigmentos.

Su obtención se hace mediante síntesis tradicionales, empleando urea y anhídrido ftálico, los cuales son los precursores más económicos para su obtención. A través de los años, se han reportado métodos alternativos poco comunes, como el calentamiento por microondas sin uso de solventes, tratamientos ultrasónicos (los cuales son empleados también para revertir el

efecto), electrolisis con ánodos de sacrificio, uso de radiación ultravioleta, incluso empleando tecnología láser.

Las ftálocianinas son estables hasta temperaturas por encima de 500°C, lo cual no es común en compuestos organicos, y esta característica se debe a la conjugación de enlaces en la estructura supramolecular. Estos compuestos son insolubles en agua, pero introduciendo grupos hidrófilos como sustitutos, se pueden hacer solubles.

Dadas sus características de solubilidad y estabilidad, los métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción no son útiles en la remoción de estos compuestos, pero estas metodologías solo son efectivas en algunos casos, siempre y cuando se acompañen con métodos de oxidación parcial o total.

Algunos métodos de oxidación utilizan permanganato de potasio para destruir los contaminantes, pero introducen otros contaminantes y requieren de mucho tiempo para la degradación. La utilización de cloro provoca la creación de compuestos organoclorados, como los halometanos que pudieran resultar más perjudiciales que los compuestos originales. El proceso Zimmerman y la ozonólisis consumen mucha energía. La adsorción con carbón activado, resinas poliméricas y la desorción con aire son económicamente factibles, sin embargo, en cierto modo no terminan del todo con el problema principal de la contaminación al pasar los compuestos de una fase a otra (Garces, 2003), (Hoyos, 1999).

1.3.2 Aguas residuales proceso de impresión

Un factor común en las diferentes etapas del proceso de la industria papelera es la generación de aguas residuales, donde algunas se tratan para ser recirculadas o bajar sus índices de contaminación y otras simplemente son efluentes de la industria. El proceso de impresión no es ajeno a la generación

de este tipo de aguas; ya que al terminar cada lote de imprentas, se hace necesario el lavado de la maquinaria para no afectar la calidad de los lotes siguientes.

Los residuos de las tintas contienen productos químicos tales como cromo, bario y plomo, también pueden estar contaminadas con disolventes limpiadores tales como tricloroetileno, metileno y cloruro. Además estas aguas residuales incluyen solventes orgánicos como tricloroetileno, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, acetona y metanol (Renou, Thomas, Aoustin, Pons, 2008).

Las características de los efluentes mencionadas anteriormente son claros impedimentos para un posterior uso de estas aguas, mostrando una debilidad en la gestión que implementa la industria papelera en el sector de la imprenta. Si se quiere seguir con la dinámica de las diferentes etapas del proceso de elaboración del papel, donde se están implementando circuitos cerrados para anular los efluentes, se deben tratar estas aguas para eliminar la coloración y demás carga contaminante, hasta llegar al punto de tener un agua con unas condiciones o características que permitan buscar usos posteriores, ya sea para la misma función de lavado de maquinaria o se utilice en otros sectores de la industria donde también se requiere de gran cantidad de agua.

1.4 Tratamientos de aguas residuales

El grado de tratamiento requerido para un agua residual depende fundamentalmente de los límites de vertido para el efluente, el cual es definido por las normas sanitarias o de protección ambiental correspondientes para cada país (Ramalho, 2001).

Los tratamientos de aguas residuales pueden clasificarse en los siguientes procesos:

- Pre tratamientos y tratamientos primarios: implican la reducción de sólidos en suspensión o el acondicionamiento de las aguas residuales para su

descarga bien en los posos receptores o para pasar a un tratamiento secundario a través de una neutralización u homogenización. Se encuentran métodos como el cribado o desbrozo, la sedimentación, la flotación y la neutralización y homogenización. En forma general, en estos tratamientos se aplican técnicas físicas para la preparación de los efluentes hacia los siguientes tipos de tratamiento.

- Tratamientos secundarios: la expresión tratamiento secundario se refiere a todos los procesos de tratamiento biológico de las aguas residuales tanto aerobios y anaerobios. Está diseñado para degradar sustancialmente el contenido orgánico de las aguas residuales. El tratamiento secundario se realiza típicamente por microorganismos presentes o cultivados, en un hábitat acondicionado, empleando como medio, las aguas residuales. Los tratamientos secundarios pueden requerir de un proceso de separación, para eliminar los microorganismos antes de la descarga o tratamiento terciario.
- Tratamientos terciarios: el tratamiento terciario constituyen la serie de procesos destinados a conseguir una calidad del efluente superior a la del tratamiento secundario convencional, dependiendo de los requerimientos, bien sea para su descarga a un cuerpo de agua o su posible reutilización. Se encuentran métodos como la adsorción en carbón activado, intercambio iónico, oxidación química, eliminación de nutrientes (nitrógeno y fósforo) electrodiálisis y desinfección.
- Tratamientos avanzados: en el pasado, el foco de contaminantes a eliminar con los tratamientos de aguas residuales, estaba sobre la cantidad de nutrientes (nitrógeno, fósforo, etc.) y materia orgánica presente en las aguas residuales. Pero últimamente este foco se cambió hacia la remoción de sustancias químicas nocivas y peligrosas (Cadmio (Cd), mercurio (Hg), ácido perfluorooctanoico, etc.) Debido a que los tratamientos de aguas

residuales convencionales no están diseñados para eliminar dichas sustancias aparecen tratamientos avanzados como los reactores biológicos de membrana, procesos avanzados de oxidación, procesos electroquímicos (electrocoagulación, electro-oxidación, etc.) (Rodríguez, et al., 2006).

Debido a que para el desarrollo del presente proyecto se utilizó el proceso de electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales y estos a su vez hacen parte de los métodos de tratamientos avanzados se realizó especial énfasis en estos últimos.

1.4.1 Tratamientos avanzados.

Los tratamientos avanzados de aguas residuales aparecen debido a las siguientes necesidades, las cuales no son suplidas por los tratamientos convencionales (Rodríguez, et al., 2006). :

- La necesidad de remover sólidos suspendidos y materia orgánica más eficientemente.
- La necesidad de eliminar los nutrientes de manera más eficiente, para limitar la eutrofización de las aguas sensibles.
- La necesidad de remover sustancias potencialmente tóxicas y nocivas inorgánicas (metales pesados, etc.) y orgánicas para satisfacer los requerimientos establecidos para los tratamientos de aguas residuales.
- La necesidad de remover sustancias específicas inorgánicas (metales pesados, etc.) y orgánicas para su reutilización industrial.

Los tratamientos avanzados de aguas residuales son costosos, y es obvio que no son ampliamente utilizados a menos de que sea obligatorio. Antes de que los tratamientos avanzados de aguas residuales sean ampliamente aplicados a grandes escalas se necesitarán más modelos, estudios de componentes múltiples, estudios y experiencias a gran escala y análisis económicos. Las principales técnicas son:

- *Reactores biológicos de membrana*

Los reactores biológicos de membrana (MBR) son una combinación de dos diferentes técnicas. Los procesos de lodos biológicos activados y filtración por membrana son combinados en esta metodología. Ésta tecnología utiliza membrana para la separación sólido/líquido en lugar de un clarificador secundario. Esto reduce los problemas de la acumulación de lodo filamentoso, y otros problemas que aparecen como efectos secundarios en la clarificación y sedimentación del floc convencional. Membranas de microfiltración y ultrafiltración son generalmente utilizadas en los MBR. Los MRB pueden ser aeróbicos o anaeróbicos (Rodríguez, et al., 2006).

- *Procesos avanzados de oxidación*

La remoción de contaminantes presentes en aguas residuales mediante los procesos avanzados de oxidación se basan en la generación de radicales hidroxilo, los cuales son capaces de oxidar la materia orgánica y compuestos inorgánicos complejos (Rodríguez, et al., 2006).

- *Métodos electroquímicos*

Durante los últimos 10 años, la tecnología electroquímica se ha desarrollado ampliamente para su utilización alternativa en la remediación de aguas residuales. En la actualidad ofrece enfoques prometedores para la prevención de los problemas de contaminación ocasionados por los efluentes industriales. La ventaja principal de esta tecnología es su compatibilidad ambiental, debido al hecho de que su reactivo principal, el electrón, es un reactivo limpio. Los principales métodos electroquímicos son la oxidación electroquímica, electroflotación y electrocoagulación (Rodríguez, et al., 2006).

- *Oxidación electroquímica*

La oxidación electroquímica puede ser una forma para satisfacer los requerimientos estrictos en cuanto a los tratamientos de aguas residuales establecidos por la legislación de cada país. La oxidación electroquímica de compuestos orgánicos puede ocurrir debido a dos diferentes mecanismos de oxidación. Un mecanismo es la oxidación anódica directa, donde los compuestos son degradados en la superficie del ánodo, y el otro mecanismo es la oxidación indirecta, donde los agentes oxidantes (HClO , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y otros) son generados electroquímicamente y ellos operan la oxidación (Rodríguez, et al., 2006).

- *Electroflotación*

La electroflotación es un proceso en el cual se hace pasar el agua a tratar por una celda electrolítica con electrodos inertes, donde se presenta la electrólisis del agua generándose pequeñas burbujas de oxígeno (ánodo) e hidrógeno (cátodo). Dichas burbujas arrastrarán en su trayectoria ascendente hacia la superficie, las pequeñas partículas que se encuentren en suspensión en el efluente a tratar. Para favorecer la eliminación de los contaminantes se utilizan floculantes antes de tratar el agua en el sistema de electroflotación (Rodríguez, et al., 2006).

1.4.2 ELECTROCOAGULACIÓN

Un tratamiento de separación de fases para la descontaminación de aguas residuales es la electrocoagulación. Esta técnica a diferencia de la coagulación, no emplea coagulantes químicos sino que utiliza corriente eléctrica para disolver el ánodo (electrodo de sacrificio), liberando iones metálicos hacia la solución electrolítica (agua a tratar) y formando hidróxidos metálicos que atraen eléctricamente a los contaminantes, que han sido desestabilizados por medio de la inducción de corriente eléctrica a través del ánodo de sacrificio, siendo el hierro y el aluminio los más utilizados (Martínez-huitle y Brillas, 2009).

La corriente eléctrica provoca un grupo de reacciones que a su vez producen que las partículas contaminantes sean menos coloidales y menos emulsionadas o solubles (Eyvaz, et al., 2009).

En los últimos 10 años la electrocoagulación ha sido aplicada para el tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales, ya que es capaz de separar metales pesados, sólidos en suspensión y compuestos orgánicos emulsionados, color, radio nucleídos, grasas y aceites.

Xueming, Guohua, Po Lock (2000) estudiaron la viabilidad de la utilización de la electrocoagulación en más de medio millón de toneladas de aguas provenientes de restaurantes en Hong Kong.

Sava, Bakir (2002) estudiaron la viabilidad de la eliminación de nitratos del agua por medio de métodos electroquímicos como la electrocoagulación.

Larue, Vorobiev, Vu, Durand (2003) compararon la implementación de electrocoagulación y coagulación para remoción de partículas de látex en suspensiones, demostrando que la tecnología de electrocoagulación aplicada a la remoción de partículas de látex podría ser más competitiva que los procesos clásicos de la coagulación mediante sales de hierro.

Kumar, Chaudhari , Kartic y Mahajan (2003) evaluaron la remoción de arsénico de aguas por el método de la electrocoagulación.

Adhoum y Monser (2003) estudiaron la aplicabilidad de la electrocoagulación para remover el color y los compuestos fenólicos presentes en el alpechín.

Arango Ruíz y Garcés (2008) estudiaron la aplicabilidad de la electrocoagulación para remover contaminantes en los efluentes de la industria láctea.

Martínez-Huitle y Brillas (2008) estudiaron la descontaminación de aguas residuales que contenían colorantes orgánicos sintéticos por métodos electroquímicos. Demostraron que la electrocoagulación es una tecnología eficaz y económica para la decoloración casi total de aguas residuales.

Analizando la aplicabilidad de la electrocoagulación se puede concluir que es un método que presenta diversas ventajas como (Restrepo, Arango y Gárces, 2006). :

- Los costos de operación son menores comparativamente con los de procesos convencionales usando polímeros.
- Requiere de equipos simples y de fácil operación.
- Elimina requerimientos de almacenamiento y uso de productos químicos.
- Genera lodos más compactos y en menor cantidad, lo que involucra menor problemática de disposición de estos lodos.
- Produce flóculos más grandes que aquellos formados en la coagulación química y contienen menos agua ligada.
- Alta efectividad en la remoción de un amplio rango de contaminantes.
- Purifica el agua y permite su reciclaje.
- El paso de la corriente eléctrica favorece el movimiento de las partículas de contaminante más pequeñas, incrementando la coagulación.
- Reduce la contaminación en los cuerpos de agua.
- El agua tratada por electrocoagulación contiene menor cantidad de sólidos disueltos que aquellas tratadas con productos químicos, situación que disminuye los costos de tratamiento de estos efluentes en el caso de ser reusados.
- Puede generar aguas potables, incoloras e inodoras.

- Los contaminantes son arrastrados por las burbujas a la superficie del agua tratada, donde pueden ser removidos con mayor facilidad.

Sin embargo, este método presenta como principales desventajas (Restrepo, Arango y Gárces, 2006). :

- La pasivación del ánodo y la deposición de lodos en los electrodos que pueden inhibir el proceso electrolítico en la operación continúa.
- Las altas concentraciones de iones de hierro y aluminio en el efluente de que tienen que ser eliminados.

1.4.2.1 Descripción del proceso de electrocoagulación

La electrocoagulación es un proceso complejo que ocurre a través de reacciones electrolíticas en la superficie de los electrodos, que proporcionan tanto iones negativos como positivos, siendo los materiales de electrodos más utilizados el aluminio y el hierro (Restrepo, Arango y Gárces, 2006). El ánodo suministra iones metálicos y se le conoce como el electrodo de sacrificio debido a que este se disuelve mientras el cátodo permanece sin disolverse (Restrepo, Arango y Gárces, 2006).

Como en todo proceso electroquímico, en la electrocoagulación se producen simultáneamente los siguientes fenómenos entre los 2 electrodos y la solución electrolítica (Hernández, 2011). :

- Oxidación: Se suministran electrones del ánodo para eliminar las impurezas presentes en la solución.
- Reducción: Se suministran electrones por el cátodo para reducir impurezas presentes en la solución.
- Electroforesis: Los iones con carga positiva se mueven desde el ánodo al cátodo y los iones con carga negativa se mueven desde el cátodo al ánodo.

- Ataque electroquímico: Si el ánodo está hecho de un metal de baja conductividad, se somete a una ionización de modo de oxidación para liberar cationes mediante la aplicación de un voltaje suficiente entre los dos electrodos, logrando la conductividad apropiada en la solución electrolítica.
- Electrólisis: El agua se descompone en hidrógeno y oxígeno.
- Polarización: Las impurezas y las moléculas de agua se polarizan en respuesta a la aplicación del campo eléctrico formado entre los dos electrodos, cuando se aplica el voltaje apropiado. De esta forma es que los iones con cargas negativas se acumulan cerca del cátodo y los iones con cargas positivas se acumulan cerca del ánodo.

El principio de la electrocoagulación es el mismo que el principio de la coagulación química. La diferencia entre los métodos es la forma en que se adicionan los coagulantes. En el proceso de electrocoagulación, los coagulantes son generados eléctricamente y las aguas residuales son tratadas en una celda electrolítica. Cuando el sistema es conectado a una fuente de energía externa, el ánodo de sacrificio se corroe debido a la oxidación de la solución y se liberan cationes coagulantes en la celda electrolítica. Los ánodos pueden liberar los coagulantes si se presenta una diferencia de potencial aplicada entre los electrodos. Al mismo tiempo, gases electrolíticos, como el hidrógeno son producidos en el cátodo cuando el agua es descompuesta. La reacción también produce iones OH⁻, los cuales pueden reaccionar con iones metálicos y formar hidróxidos (hierro o aluminio dependiendo del material utilizado como ánodo) los cuales precipitarán, adsorbiendo contaminantes de las soluciones (ejemplo metales tóxicos como Cr (VI) o Hg) y contribuyendo también en los procesos de coagulación-floculación (Hernández, 2011).

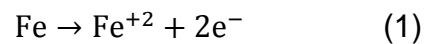
El proceso de electrocoagulación también incluye la producción de gases electrolíticos. Estos gases pueden elevar las partículas contaminantes y los agregados de coagulantes formando un floc estable en la superficie de la celda

electrolítica el cual puede ser removido posteriormente por medios mecánicos. Además, los campos magnéticos promueven la coagulación-sedimentación de los flóculos electrogenerados (Hernández, 2011).

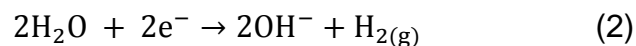
1.4.2.2 Reacciones involucradas en la electrocoagulación

A continuación se describirán las reacciones involucradas en la electrocoagulación teniendo como base ánodos de hierro y aluminio ya que estos serán los materiales que se utilizarán en la parte experimental de la tesis.

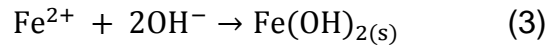
Cuando un ánodo de hierro o acero es utilizado en la electrocoagulación, iones de Fe^{2+} son disueltos en el agua a tratar debido a la oxidación de Fe en el ánodo como se muestra a continuación (Martinez-huitle y Brillas, 2009). :



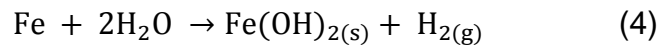
Mientras el ion hidróxido y H_2 son generados en el cátodo a partir de la siguiente reacción:



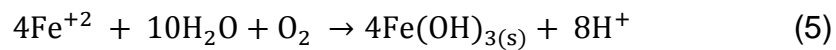
La producción de OH^{-} causa un incremento en el pH durante la electrolisis. El compuesto insoluble $\text{Fe}(\text{OH})_2$ precipita a $\text{pH} > 5.5$ y se mantiene en equilibrio con Fe^{+2} hasta un pH de 9.5 ó con especies monoméricas como como el $\text{Fe}(\text{OH})^{+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3^{-}$. La formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ insoluble puede escribirse como:



Y la reacción global del proceso electrolítico a partir de la secuencia de reacciones (1) - (3) es la siguiente:



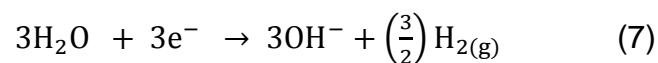
En la presencia de O_2 , el Fe^{+2} es oxidado al compuesto insoluble $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como se muestra a continuación:



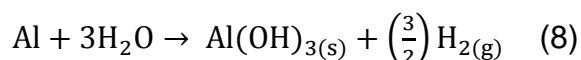
En el caso de electrocoagulación con Aluminio (Al), la reacción anódica conduce a iones solubles de Al^{+3} como se muestra a continuación (Martínez-huitle y Brillas, 2009). :



Y la reacción catódica produce iones hidróxido y H_2 gaseoso:



Luego el ion Al^{+3} se transforma en cationes solubles monoméricos y poliméricos que a su vez son convertidos en flocs insolubles de $Al(OH)_3$ gracias a complejas cinéticas de precipitación. La reacción global se muestra a continuación:



1.5 Reúso de aguas residuales

En la industria de papel se han identificado múltiples aplicaciones del agua, entre los principales se encuentra su uso como medio de transporte de las materias primas en las diferentes etapas de producción. El agua se utiliza también como fluido de intercambio de calor, para el sellado de los sistemas a vacío, para la producción de vapor, como agente lubricante, etc. (Salomé y Goikoetxea, 2001). En la Tabla 1 se resumen los principales usos del agua en esta industria.

Tabla 1. Usos del agua en la industria papelera

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

Tabla 1. Continuación

Agua de refrigeración	Enfriamiento	Sistemas de bombas, sistemas de accionamiento de máquinas, Fluidos de lubricación, entre otras.
Aguas de caldera	Producción de vapor	Cilindros secadores.
Agua de sellado	Sellado	Cajas de vacío, bombas, etc.
Agua de limpieza	Transporte	Limpieza de la máquina, depósitos, tuberías.

Fuente: SALOMÉ, Julio y GOIKOETXEA Ainhoa. Gestión del agua en la industria papelera: EFLUENTES EN EL PROCESO KRAFT. p. 10.

El volumen de agua consumida depende de numerosos factores, entre los que cabe destacar tres principales: el tipo de fibra utilizada como materia prima, el producto fabricado y la tecnología del proceso de producción (Salomé y Goikoetxea, 2001).

Para hacer un uso posterior de agua se deben especificar ciertas características de calidad que dependen del uso al que se destinan.

En cuanto a las aguas de proceso, es imposible establecer con carácter general una calidad mínima, debido a la gran variedad, tanto de los procesos que se emplean como de los constituyentes que pueden formar parte de la composición de estas aguas (Salomé y Goikoetxea, 2001). En la Tabla 2 se indican los intervalos típicos de la composición de las aguas blancas con altos y bajos niveles de recirculación.

Si el agua se utilizase en la fabricación de papel en circuitos totalmente abiertos, el consumo de agua sería técnica, económica y ecológicamente inadmisibles en la actualidad. Por tanto, todas las fábricas utilizan, en mayor o en menor medida, algún grado de reciclado del agua en el proceso de fabricación. Las alternativas más frecuentemente adoptadas en la industria

papelera para la reducción del consumo de agua son (Salomé y Goikoetxea, 2001):

- Reutilización de las aguas blancas como aguas de proceso.
- Reutilización del agua clarificada para diferentes aplicaciones.
- Reutilización del efluente después de su tratamiento como agua de alimentación.

Sin embargo la recirculación de aguas de proceso puede presentar algunas consecuencias o efectos secundarios como el incremento de los sólidos en suspensión, incremento de la materia disuelta y el incremento de la temperatura (Salomé y Goikoetxea, 2001).

Tabla 2. Intervalos típicos de la composición de las aguas blancas.

Parámetros	Rango
a) Con altos niveles de recirculación	
pH	4.9-7.3
Conductividad (ms/cm)	3-11
DQO (mg/l)	4500-22000
DBO ₅ (mg/l)	2000-8000
Sólidos en suspensión (mg/l)	4500-23000
Sólidos disueltos (mg/l)	1000-10000
Sulfatos (mg/l)	240-2350
Cloruros (mg/l)	130-2950
Sodio (mg/l)	100-800
Calcio (mg/l)	360-2040
Magnesio (mg/l)	30-110
Hierro (mg/l)	0.1-47
Aluminio (mg/l)	0.5-53
Colonias de microorganismos aerobios (10 ⁶ col/ml)	100-300
Colonias de microorganismos anaerobios (10 ⁶ col/ml)	15-950

Tabla 2. Continuación

b) Con bajos niveles de recirculación	
DQO (mg/l)	83-530
DBO ₅ (mg/l)	46-284
Sólidos en suspensión (mg/l)	11-44.5
Sólidos en suspensión de 0.45 mm (mg/l)	102-124
Sólidos en suspensión en la primera hora (mg/l)	0-0.05
Cloruros (mg/l)	35.5-180

Fuente: SALOMÉ, Julio y GOIKOETXEA Ainhoa. Gestión del agua en la industria papelera: EFLUENTES EN EL PROCESO KRAFT. p. 12.

En la actualidad se han hecho varios estudios de viabilidad de reuso de aguas en los diferentes sectores, entre los cuales están el sector de alimentos, el sector textil, las curtimbres, la galvanoplastia entre otros (Aérea metropolitana del valle de aburra, 2005). Todos estos procesos productivos se caracterizan por un alto consumo de agua, la alta carga contaminante en sus vertidos y la alta demanda biológica de oxígeno, además de presentar coloraciones intensas en sus aguas residuales; estas características no son ajenas a la industria papelera por lo que se podría pensar que en un futuro no muy lejano se podría llegar a tener cero efluentes en esta industria.

2. METODOLOGÍA

A continuación se describirán las diferentes estrategias que se tomaron para llevar a cabo el objetivo general del proyecto. Las estrategias se dividieron en varias fases tales como: la toma de muestras, el tratamiento preliminar, el método a utilizar para cuantificar el color, la metodología para analizar el uso potencial de las aguas tratadas y la forma de evaluar la pre factibilidad integral del método para ver si el método aplica o no a la industria.

2.1 Toma de muestras

La toma de muestra se realizó en el tanque de almacenamiento de aguas residuales provenientes del proceso de impresión de una industria papelera. De acuerdo con esta empresa los principales componentes de las aguas residuales que se trataron son colorantes orgánicos.

El muestreo se llevó a cabo durante 7 días consecutivos, tomando una cantidad de 20 litros por día. Antes de realizar cada muestreo el tanque de almacenamiento era homogenizado durante 10 minutos.

El procedimiento para la correcta toma de muestras se realizó según el manual de toma de muestras del grupo de investigaciones ambientales (GIA).

2.2 Tratamientos preliminares

Debido a la homogeneidad del producto, no fue necesario filtrar las aguas residuales. Las muestras se evidenciaron estables y sin sólidos de diferentes tamaños de partícula en su interior. Por esto se procedió a aplicar la técnica sin hacer tratamientos preliminares.

2.3 Fases de la metodología

FASE 1: Cuantificación de remoción de color

Phalakornkule, Polgumhang, Tongdaung, Karakat y Nuyut (2009) propusieron en el 2009 un método para cuantificar la remoción de color de aguas de tonalidades oscuras. Con esta información se construyó una curva para verificar el porcentaje de remoción de color de las aguas tintas provenientes del proceso de impresión de la industria papelera. Cabe resaltar que este método no determina una concentración exacta de color en el agua, sino que, mediante las absorbancias, busca calcular un porcentaje de remoción. La curva para verificar el porcentaje de remoción de color de aguas tintas se realizó a partir de diluciones de la muestra de aguas tinta a la longitud de onda utilizada en el artículo de Phalakornkule, et al. (2009). A continuación se muestran los datos de dilución y la curva obtenida:

Tabla 3. Datos de construcción curva de verificación.

Dilución (%)	Muestra	Abs 545 (nm)
100	1	1,995
60	2	1,229
55	3	1,126
20	4	0,369
10	5	0,187
7	6	0,148
5	7	0,111
4	8	0,067
3	9	0,049
2	10	0,031

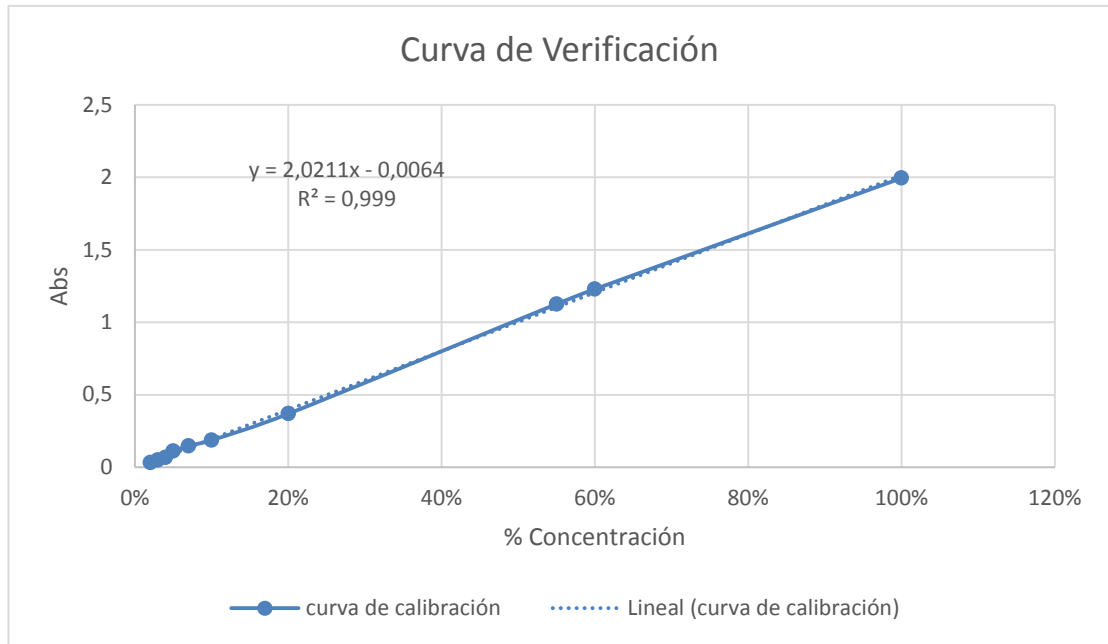


Figura 5. Curva de verificación a 545nm para las aguas coloreadas del proceso.

FASE 2: Desempeño tecnológico y obtención de parámetros de operación

Se seleccionó la electrocoagulación como método efectivo para cumplir con los objetivos propuestos en el presente proyecto.

El desempeño del método de electrocoagulación se elaboró mediante parámetros que indican la cantidad de carga orgánica removida, expresada como porcentajes de remoción de color y DQO. Estos porcentajes de remoción dependen de parámetros como: la densidad de corriente eléctrica, el tipo de ánodo y cátodo, la separación entre placas y el tiempo de retención. De los cuales la corriente y el tiempo son los más influyentes. Para encontrar los parámetros adecuados se realizaron ensayos basados en un diseño de experimentos hasta hallar el mejor punto de operación.

Los ensayos para el método se realizaron tomando muestras representativas de 2 litros de aguas tintas, las cuales se disponían en el reactor de electrocoagulación.

Equipo de electrocoagulación

El equipo de electrocoagulación empleado será el prototipo que se muestra en la Foto 1:

Foto 1: Equipo de electrocoagulación.



Fuente: MANRIQUEZ REZA, Elizabeth. Proceso de Electrocoagulación para tratamiento de aguas, utilizando energía solar como fuente de suministro Informe final de investigación. Medellín: Grupo de Investigaciones Ambientales, Centro Integrado para el Desarrollo de la Investigación, Universidad Pontificia Bolivariana, 2005, 48p.

Especificaciones:

- Carcasa de acrílico de 30 cm de profundidad, 10 cm de ancho y 10 cm de largo.
- El área de cada dos placas de ánodo y cátodos son de $15.45 \times 10 \text{ cm}^2$, sea de aluminio, hierro o acero con calibre 20.
- El volumen de cada muestra es de 2 litros de agua residual a tratar.
- Se utiliza para administrar potencia una fuente regulada de voltaje (Inelpro, 110V monofásica).

Diseño de experimentos

Para encontrar los % de remoción más altos se fijó inicialmente un cátodo de Acero y un ánodo de Al. Estudios anteriores han demostrado que los ensayos más eficientes se logran cuando el pH tiende a ser neutro, por lo que también se verificó el pH de los efluentes, y este estaba muy cercano a 7. Estando fijos los electrodos y el pH se especificó la densidad de corriente con valores de 10, 20, 30 y 40 A/m^2 y para cada uno de estos valores se hicieron 3 ensayos con tiempos de exposición de 5, 10, y 15 minutos. Una vez terminado este procedimiento se cambiaron los electrodos quedando como cátodo el Acero y ánodo el hierro y se repitió el procedimiento ya mencionado, obteniendo los resultados con el hierro como ánodo.

Cabe anotar que se hicieron tres réplicas de cada ensayo determinando en cada uno los %Remoción de color y DQO. Para mostrar los cambios de color y DQO se realizaron una serie de graficas que ilustran el comportamiento en el tiempo; resultando una gráfica para cada corriente especificada y graficando % remoción de color y DQO vs t (min). Como era probable que los parámetros de mejor remoción de color y DQO fueran diferentes; se encontraron los

parámetros que hicieron los % más balanceados, es decir que encontraron los mejores valores de remoción de color y DQO en conjunto.

FASE 3: Reúso potencial de aguas tratadas

Para lograr una recirculación del agua tratada se buscó eliminar ciertas impurezas, principalmente iones metálicos y grupos cromóforos que pueden causar que el papel cambie de color con el tiempo. Por otro lado el crecimiento biológico puede causar atascamiento del equipo y afectar la textura y uniformidad del papel. La corrosión y las incrustaciones pueden resultar de la presencia de sílice, aluminio y de la dureza del agua.

También se puede presentar decoloración del papel debido al hierro, magnesio o a los microorganismos. Por último los sólidos suspendidos pueden disminuir la brillantez del papel, ver tabla 4.

Tabla 4. Calidad del agua requerida para reúso en la industria de la celulosa y papel.

Parámetro	Tratamiento Mecánico pulpa y papel	Tratamiento Químico (Sin blanquear) Pulpa y papel	Blanqueado (Pulpa y papel)
Hierro	0.3	1.0	0.1
Manganeso	0.1	0.5	0.05
Calcio	----	20.0	20.0
Magnesio	----	12.0	12.0
Cloruro (Cl ⁻)	1000.0	200.0	200.0
Óxido de Silicio	----	50.0	50.0
Dureza	----	100.0	100.0
SST	----	10.0	10.0
Color	30	30.0	10.0
pH	6-10	6-10	6-10
* todos los valores en mg/L con excepción de color y pH. Fuente: WPCF= Water pollution Control Federation, 1989.			

En la anterior tabla se muestran los requerimientos que deben tener las aguas como mínimo para la producción de papel. Por esto se deben caracterizar las aguas tratadas y comparar con estos requerimientos; También se caracterizara el agua de alimentación a la planta para tener dos puntos de referencia para una posterior comparación. El reúso del agua no es propio del proceso productivo, también se puede utilizar para lavar pisos, maquinas, producción de vapor en calderas o cualquier otro tipo de aplicación donde la calidad del agua utilizada no se a tan exigente.

Caracterización

Las aguas a analizar se enuncian a continuación:

- Agua de entrada al proceso.
- Aguas de lavado de maquinaria de impresión.
- Agua de entrada a la caldera.
- Aguas tratadas

Los parámetros a medir son los siguientes: pH, temperatura, conductividad, turbidez, color, SS, ST, DQO, alcalinidad, dureza y se caracterizaran los metales pesados. Estas mediciones de las aguas se realizan 3 veces para cada tipo agua.

Propiedades físicas:

- Lectura directa de Turbidez en nefelómetro.
- Temperatura (Termómetro)

- pH (ph-metro)
- Conductividad (Conductímetro)

Propiedades químicas:

- Sólidos totales: se toma una muestra de 100ml del efluente a tratar, se pone en una cápsula de porcelana, se lleva al horno de secado a 105 grados Celsius hasta evaporación del agua. Se enfría en desecador y se pesa (31).
- Para la cuantificación de metales se utilizará un equipo de absorción atómica del GIA.
- Alcalinidad y dureza. La alcalinidad se divide en Fenólica y Metálica. Ambas se hallan y suman. Se tomará una muestra de 100ml, se mide el pH y se titula con indicador de Fenolftaleina e indicador mixto respectivamente. El reactivo para titular es H_2SO_4 al 0.02N. La dureza se mide por método de pastilla de tampón de dureza. Se tomarán 50ml, se condiciona con amonio, se verifica el pH y se titula con EDTA (31).

Determinadas estas propiedades, se pueden hacer las comparaciones pertinentes para concluir los posibles reúsos.

FASE 4: Análisis integral de pre factibilidad

Una vez encontrados los porcentajes de remoción se evaluara varios efectos del método en los cuales están incluidos los efectos secundarios y los económicos; para determinar si el método cumple con los requerimientos para solucionar un problema real de la industria.

Se realizaran cálculos con el fin de proyectar los gastos de operación así como la cantidad de lodos que se generarían si se implementara la tecnología en la industria. Esto se realizara con el costo de energía en Barbosa y los caudales de operación de una planta real; analizando la cantidad de agua que se ahorraría y los gastos que esto implicaría.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 TOMA DE MUESTRAS

La toma de muestra de aguas es una operación delicada, que debe llevarse a cabo con el mayor cuidado, dado que condiciona los resultados analíticos y su interpretación. De una manera general, la muestra debe ser homogénea y representativa y no modificar las características fisicoquímicas o biológicas del agua (gases disueltos, materias en suspensión, etc.).

Las aguas a tratar son de apariencia similar y constante de una coloración oscura intensa, debido a la mezcla de varios colorantes orgánicos. Debido a la presencia de colorantes y demás carga orgánica se presenta crecimiento microbiano, lo que obliga a aplicar la técnica de electrocoagulación al poco tiempo de ser tomadas las muestras evitando cambios de concentración; por esto se tomaran muestras simples y se trataran el mismo día de ser tomadas.

Se realizará un muestreo manual ya que el sitio es de fácil acceso de además de permitir al encargado del muestreo observar las características del agua residual en cuanto sustancias flotantes, color, olor aumento o disminución de caudales, etc. Para mantener la representatividad de las características y concentraciones del efluente se seleccionó el punto de muestra más representativo. El volumen de cada muestra fue de 20 litros y no se utilizaron medios de preservación de muestras porque se realizaron los ensayos inmediatamente después de la toma de muestra.

3.2 MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN DE LA REMOCIÓN DE COLOR

El proceso de impresión es selectivo y el uso de una tinta o colorante en específico depende del cliente al cual se le vaya a desarrollar el pedido. El uso del colorante en cada proceso, depende de la publicidad o logo que lleve la superficie a imprimir y estos por lo general varían en toda la gama de colores.

Sin embargo, todas las aguas de lavado en la actualidad son almacenadas en un tanque, donde se homogenizan todos los colorantes empleados en cada proceso, dando como resultado una tonalidad oscura y constante en el tiempo al efluente a tratar.

El fin de esta fase, consiste en encontrar un método óptimo que permita calcular el porcentaje de remoción de color en los efluentes del proceso de impresión. En la actualidad, para este tipo de efluentes no existen laboratorios acreditados en Colombia que brinden un método preciso que permita cuantificar el color, por esta razón se optó por investigar y acreditar la relación existente entre la absorbancia y la concentración de color, y así lograr calcular un porcentaje de remoción.

En la actualidad existe un procedimiento para la cuantificación de remoción de color de aguas con tonalidades oscuras el cual fue propuesto por investigadores de la Universidad del Norte de Bangkok, Tailandia, en su artículo *“Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent”*, donde encontraron que a una longitud de onda de 545nm la relación entre la concentración de los colorantes y la absorbancia es de tipo lineal.

Con la finalidad de verificar si la teoría propuesta por los investigadores de Bangkok era aplicable a este problema, se realizó un ensayo basándose en el artículo anteriormente mencionado. Se tomó una muestra de los efluentes a tratar, a la cual se le realizaron diluciones y a la longitud de onda propuesta por el artículo en cuestión (545 nm), se midió su absorbancia en un espectrofotómetro UV-visible Shimadzu (UV-1601PC), con los datos arrojados se construyó la curva de calibración (ver figura 5). Como se evidencia en la gráfica resultante, hay una relación lineal entre la absorbancia de los efluentes y la concentración de colorantes presente en las mismas, por consiguiente se puede utilizar el método de cuantificación de remoción de color propuesto con nuestras muestras problema, usando la absorbancia como valor de referencia.

De la gráfica donde se relaciono la absorbancia con la concentración de colorante orgánico mediante diluciones (figura 5) se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = 2,0211x - 0,0064 \quad (9)$$

Donde “y” es la absorbancia en nanómetros y “x” es la concentración de agua residual en porcentaje de dilución. La ecuación (9) arrojo una regresión lineal R^2 de 0,999 ajustando la gráfica a un modelo lineal. Esto garantiza que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de colorante y por consiguiente con los valores de absorbancia se pueden calcular los porcentajes de remoción de color.

Para cada ensayo en particular, y de acuerdo a la relación de la absorbancia y el color, se calcularon los %remoción de color de la siguiente manera:

$$\%Remoción\ de\ color = \frac{(ABS_{muestra\ inicial} - ABS_{muestra\ proceso})}{ABS_{muestra\ inicial}} \times 100 \quad (10)$$

Esta ecuación se extendió para todos los ensayos, determinado los porcentajes de remoción de color a partir de la absorbancia de la muestra en proceso y la absorbancia promedio inicial de todas las muestras de efluente.

3.3 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LOS EFLUENTES DEL PROCESO DE IMPRESIÓN

Se midieron las propiedades fisicoquímicas de los efluentes sin tratar y los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas aguas tintas.

ANÁLISIS	UNIDADES	RESULTADO	INCERTIDUMBRE
Alcalinidad Total	mg CaCO ₃ /L	985.53	1.4
DQO	mg O ₂ /L	7075.9	235.8
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	483.140	0.368
Sólidos Totales	mg ST/L	3884	12.6
De Sólidos Suspendidos	mg SS/L	1767	111.67
Hierro	mg Fe/L	9.013	0.042
Turbiedad	NTU	>1000*	
pH	Unidades de pH	6.7	0.1

*El rango máximo de medible de turbiedad es 1000 NTU. La muestra fue diluida 1/10 y el resultado excedía el rango.

La alcalinidad es la capacidad del agua de neutralizar ácidos o aceptar protones, es decir, representa el principal sistema amortiguador de los cuerpos de agua dulce. En agua potable se recomienda mantener valores de alcalinidad en el rango de 30 – 200 mg CaCO₃/L. Comparando este valor con el obtenido en los análisis se evidencia el alto contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos los cuales deberán ser removidos si se desean verter los efluentes en los diferentes cuerpos de agua superficiales. Cabe resaltar que se analiza el parámetro de alcalinidad con agua potable ya que en la legislación colombiana no están establecidos los límites de alcalinidad en los vertimientos a cuerpos de agua superficiales.

La legislación actual colombiana (decreto 3930 del 2010) no presenta la normatividad de los límites permisibles de DQO en los vertimientos de origen industrial a los cuerpos de aguas superficiales. En países como Japón y la Unión Europea el límite permisible de DQO es de 160 mg O₂/L y 125 mg O₂/L. Comparando el dato de DQO reportado en la tabla anterior de 7075.9 mg O₂/L con los límites permisibles en Japón y la Unión Europea se evidencia una alta

carga contaminante representada en su mayoría por materia oxidable de origen orgánico presente el agua; esto se debe a que los colorantes utilizados en el proceso de impresión son de carácter orgánico (Centro de investigaciones en ingeniería ambiental (CIIA), 2012).

La dureza total de las aguas es un componente representativo en la calidad físico-química del agua. De acuerdo a la concentración de carbonatos contenidos del agua, aguas con concentraciones mayores a 300 mg CaCO₃/L se consideran muy duras (Centro de investigaciones en ingeniería ambiental (CIIA), 2012). El valor de dureza reportado en la tabla anterior es de 483.410 mg CaCO₃/L lo cual indica un alto contenido de iones de calcio, magnesio, estroncio y bario en forma de carbonato o bicarbonato. Para reutilizar estas aguas será necesario suavizarlas para así evitar incrustaciones en equipos y tuberías. La reducción de la dureza es fundamental para reutilizar las aguas tratadas en procesos donde se debe evitar la incrustación como en las calderas.

La legislación colombiana no regula los sólidos totales sino que regula los sólidos sedimentables. El decreto 1594 de 1984 presenta en su normatividad que las empresas deberán remover el 80% en carga de estos sólido. En cuanto a los parámetros de pH y temperatura, se establece que para vertimientos de aguas residuales en cuerpos de agua los rangos permitidos son de 5 a 9 unidades de pH y una temperatura menor a 40°C; por lo tanto, teniendo en cuenta los valores reportados en la tabla anterior, éstos se encuentran dentro de los límites permitidos.

La turbidez es una medida del grado en el cual el agua pierde su transparencia debido a la presencia de partículas en suspensión. Si la turbidez del agua es alta, habrá muchas partículas suspendidas en ella. Estas partículas sólidas bloquearán la luz solar y evitarán que las plantas acuáticas obtengan la luz solar que necesitan para la fotosíntesis, razón por la cual es de gran importancia su remoción antes de verter a algún cuerpo de agua. En este caso no se reportó el valor de la turbiedad ya que excedió el rango de los 1000

NTU, incluso realizando una dilución 1/10 de la muestra, lo que evidencia gran concentración de sólidos en suspensión y demás impurezas. Según las mediciones anteriores, se puede evidenciar con claridad que el agua resultante del lavado de los equipos en este proceso, no se encuentra en óptimas condiciones para realizar su disposición y necesita de algún tipo de proceso para potencializar su uso o para verterla a algún cuerpo de agua. Adicionalmente, y aunque no está reportado en la caracterización del efluente sin tratar que se reportan en la tabla 5, cualitativamente se observa la intensa coloración oscura, resultante de la concentración de la mezcla de colorantes derivados del lavado de los equipos. El objetivo principal de esta tesis, se enfoca en la reducción de color, no obstante se realizara la caracterización completa de las aguas tratadas para así determinar su uso potencial. Cabe destacar que la absorbancia promedio del efluente es de 1.995, siendo este el valor máximo y sobre el cual se calcularon los porcentajes de remoción.



Figura 6. Fotografía del efluente industrial resultante del proceso de impresión antes de ser tratado. Fuente: tomada por Sebastián Cardona Gómez. Barbosa, Antioquia 2010.

3.4 Resultados del método de electrocoagulación

Como se mencionó anteriormente, los efluentes a tratar se encuentran homogéneos como se evidencia en la figura 6. Esto permite utilizar el método de electrocoagulación sin necesidad de hacer una filtración previa o cualquier otro tipo de tratamiento preliminar primario.

Para un correcto funcionamiento del proceso de electrocoagulación, es necesario recordar que se necesita de un ánodo de sacrificio, un cátodo y una solución electrolítica por donde circule una densidad de corriente que permita desarrollar las reacciones donde se generan los iones que funcionan como agentes coagulantes. En este caso en específico, se fijó en todos ensayos como cátodo el acero inoxidable y se varió el ánodo de sacrificio para encontrar los iones más eficientes. El efluente del proceso de impresión, funciona como solución electrolítica, siendo óptima para el proceso debido a su alcalinidad, dureza y sólidos disueltos iniciales (ver tabla 5), lo cuales reflejan que el efluente tiene la conductividad suficiente para ejecutar el proceso eficientemente. Cabe anotar que no fue necesario fijar valores de pH cercanos a 7 ya que las aguas residuales presentaban un pH estable promedio de 6.7, el cual según investigaciones pasadas es el ideal para operar el proceso (Hernandez, 2011).

Con el fin de calcular la DQO en cada ensayo, se utilizó la metodología propuesta por Gómez y Mejía (2009) en su libro Laboratorio de Ingeniería Ambiental. Para el cálculo de los porcentajes de remoción de los parámetros en cuestión (DQO, SST, ST, Alcalinidad, etc.) se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%Remoción\ Parámetro = \frac{Parámetro\ efluente\ inicial - Parámetro\ efluente\ proceso}{Parámetro\ efluente\ inicial} \times 100 \quad (11)$$

Donde el parámetro del efluente inicial se calculó como el promedio de los parámetros iniciales de todas las muestras de efluente que se tomaron.

Para la primera experimentación de electrocoagulación se decidió utilizar como ánodo de sacrificio el aluminio antes que el hierro, ya que en la bibliografía se encuentra que los resultados más eficientes se obtienen con este tipo de ánodo debido a que los iones de aluminio tienen mejores propiedades adsorbentes y la velocidad de reacción es más rápida que la del hierro, ya que el aluminio tiene mayor potencial de oxidación (Hernandez, 2011).

En la figura 7 se ilustra la ejecución del proceso de electrocoagulación. En los diferentes montajes independientemente del electrodo, se retiró la oxidación que ponía resistencia al proceso.



Figura 7. Fotografía montaje electrocoagulación en proceso de remoción de color y DQO. Fuente: Tomada por Sebastián Cardona Gómez. Barbosa, Antioquia 2010.

En la figura 7 se muestra la celda de electrocoagulación diseñada para realizar las pruebas piloto. En esta figura se evidencia que una parte de la contaminación removida se sedimenta debido al peso del floc y la otra parte flota arrastrada por la formación de los gases generados en la hidrólisis del agua. Por esta razón el punto óptimo para la toma de muestras es el medio de la cara frontal donde se ve ubicada la manguera de extracción, ya que durante todo el proceso, e independiente del electrodo, el agua de mayor descontaminación se encuentra en ese punto en específico.

3.4.1 Resultados Experimentación ánodo de sacrificio: placa de aluminio

En la siguiente tabla se reportan los resultados experimentales promedio de las diferentes réplicas del proceso de electrocoagulación que se realizaron, con las aguas residuales del proceso de impresión.

Tabla 6. Resultados experimentales del proceso de electrocoagulación a diferentes densidades de corriente, con aluminio como ánodo de sacrificio.

Ánodo				Aluminio
Cátodo				Acero inoxidable
Solución electrolítica				Efluente impresión
Volumen de muestra				2 litros
Replicas				3
Densidad de corriente A/m ²	Tiempo(min)	DQO (mg/L)	% remoción DQO	% remoción COLOR
10 A/m ²	5	5281.72 ± 186	28.67	31.00
	10	4195.76 ± 226	43.33	68.00
	15	3609.22 ± 120	51.26	75.00
20 A/m ²	5	4738.74 ± 190	36.00	70.00
	10	3480.01 ± 79	53.00	85.00
	15	3109.80 ± 45	58.00	99.00
30 A/m ²	5	4501.80 ± 111	39.20	75.00
	10	2295.33 ± 119	69.00	98.00
	15	2125.03 ± 36	71,3	99.00
40 A/m ²	5	3605.14 ± 160	51.31	78.00
	10	2301.99 ± 57	68,91	98.00
	15	2075.42 ± 37	71,97	99.00

El pH del efluente medido es cercano al neutro ($\text{pH}=6.7$) y permaneció constante durante el proceso, favoreciendo la pérdida de solubilidad para que los iones se precipitaran y se promoviera la formación de los flocs debido a las propiedades de adsorción, que para este caso en particular tiene el hidróxido de aluminio.

La tendencia en cuestión de remoción de color que muestra la Tabla No2 se ilustraran en la siguiente gráfica, donde se emplea como variable independiente el tiempo de exposición del efluente durante el proceso, a una densidad de corriente determinada.

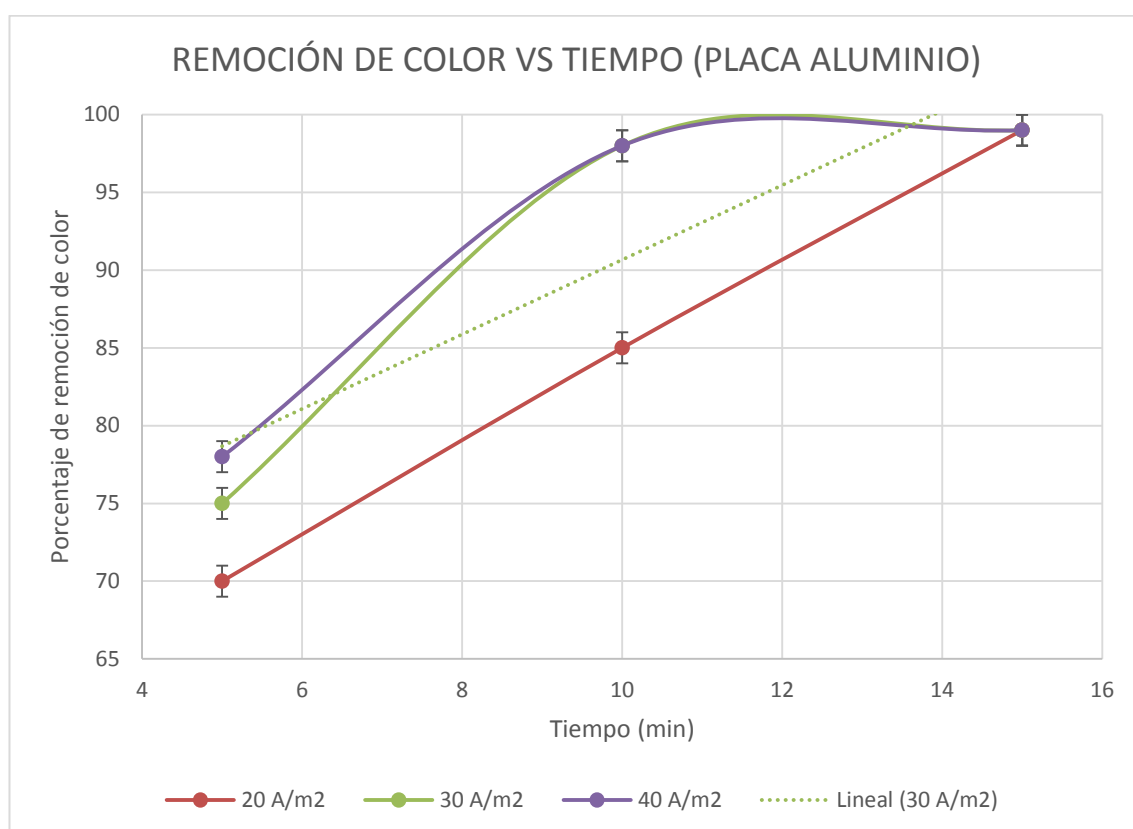


Figura 8. Comportamiento de la remoción de color empleando diferentes tiempos exposición y densidades de corrientes, empleando como ánodo de sacrificio el aluminio.

En la tabla 6, se arrojan datos de remoción de color y DQO con densidades de corriente de 10, 20, 30 y 40 A/m². Sin embargo, en la figura 8 no se graficaron los resultados de remoción de color obtenidos con una densidad de corriente de 10 A/m² ya que sus valores no son significativos comparados con los demás resultados, es decir, la remoción de color a un tiempo de proceso de 15 min con una densidad de corriente de 10 A/m², apenas alcanzó un 75%, mientras que con el resto de las densidades se alcanzaban como mínimo remociones del orden del 75%, lo que hacía que la gráfica perdiera claridad debido a la diferencia de escala.

Queda en evidencia la eficiencia del proceso de electrocoagulación con un ánodo de aluminio, debido a que los resultados obtenidos se acercan al valor asintótico que para este caso es el 100% de remoción, incluso cuando se aplicó el método a una densidad de corriente de 20 A/m².

Recordemos que en el proceso de electrocoagulación hay cinco variables que intervienen directamente en los resultados y estos son: el tipo de electrodos (ánodo = aluminio, cátodo = acero inoxidable; para este caso), densidad de corriente (10, 20, 30 y 40 A/m²), solución electrolítica (efluente), pH (6.5) y el tiempo de exposición. De las cinco variables anteriores permanecieron constantes el efluente y su volumen ya que esta agua en específico es la que se quiere tratar, el pH no tuvo cambios significativos por lo que también se puede considerar constante y para este caso se empleó como ánodo de sacrificio el aluminio, siendo este parámetro junto a la densidad de corriente y el tiempo de exposición los focos de atención que se analizaron para concluir sus valores óptimos de operación.

El aluminio solo tiene un estado de oxidación +3, y por lo tanto solo se da una reacción formando el coagulante Al(OH)₃ que a un pH neutro se torna insoluble en el agua lo que hace que se precipiten las partículas más pesadas y floten las particular más livianas debido a que son arrastradas por los gases electrolíticos. El Al(OH)₃ es el fenómeno coagulante que se presenta en este proceso debido a su capacidad de adsorción de contaminantes y al efecto electroestático que provoca desestabilizando el sistema, cargando

aleatoriamente positiva y negativamente los diferentes contaminantes promoviendo su atracción y posterior formación del floc que se sedimentara o flota de acuerdo a su peso extensivo. La eficiencia en la remoción de color se ve favorecida gracias a la acción de la corriente eléctrica aplicada que desestabiliza rápidamente los colorantes permitiendo la adsorción y posterior separación de los colorantes por acción del hidróxido $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. Es tan rápida la remoción de los contaminantes incluidos los colorantes, que las partículas desestabilizadas no alcanzan a aglomerarse y adquirir peso para su posterior sedimentación y la gran mayoría eran removidas por los gases electrolíticos (H_2) que se producen en la celda formando un floc sobrenadante como se evidencia en la figura 7.

En la siguiente figura se muestra una remoción cualitativa de este ensayo (electrodo de aluminio) empleando una densidad de corriente de 30 A/m^2 y un tiempo de retención de 5, 10 y 15 min.

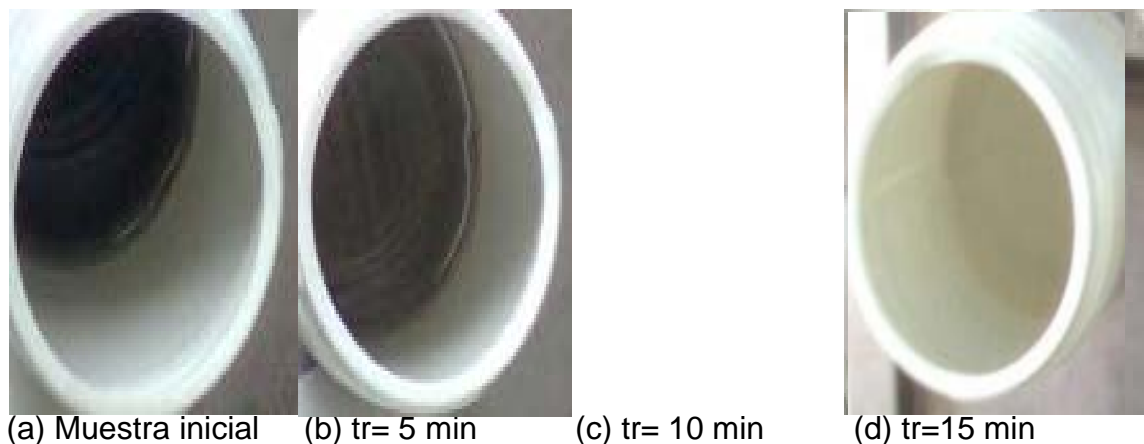


Figura 9. Fotografía muestras de aguas tratadas con electrocoagulación empleando una densidad de corriente de 30 A/m^2 .

De izquierda a derecha en la figura anterior se ilustra la muestra inicial, la muestra retención 5 minutos, muestra retención 10 minutos y 15 minutos a una densidad de corriente de 30 A/m^2 . De todos los montajes y con este tipo de electrodo, según la figura 8 el método más eficiente por valores de remoción de color en poco tiempo es empleando 30 A/m^2 de intensidad de corriente, obteniendo resultados del 98% en un tiempo de 10 minutos. También en la figura 8, se puede observar que la intensidad de corriente es un acelerador del proceso y que independientemente de este parámetro se pueden alcanzar altas remociones aumentando el tiempo de exposición. Esto se puede notar en la figura 8, cuando se empleó una densidad de corriente de 20 A/m^2 , obteniendo los 15 minutos remociones por encima del 95%. Sin embargo, el tiempo de exposición máximo recomendado es de 15 minutos, debido a que en este tiempo empleando una densidad de corriente mayor o igual a 20 A/m^2 se obtienen los valores máximos de remoción de color. Por último, la desviación estándar calculada para una densidad de corriente de 30 y 40 A/m^2 se intercepta a partir de un tiempo de retención de 10 minutos, lo que muestra que emplear una densidad de corriente de 40 A/m^2 es una pérdida de energía y solo se recomienda si se quieren obtener remociones altas en pocos minutos.

Otro de los parámetros importantes que hay que tener en cuenta es la DQO. Este parámetro será fundamental para analizar el grado de contaminación de las aguas, en cuanto a carga contaminante y así evitar su acumulación. La DQO contiene de la demanda biológica y química de oxígeno siendo una variable global que toma importancia para verificar la eficiencia del método de electrocoagulación, incluso en contaminantes adyacentes a los colorantes.

En la siguiente grafica se muestra la disminución de la DQO durante el proceso, hasta llegar a un valor constante.

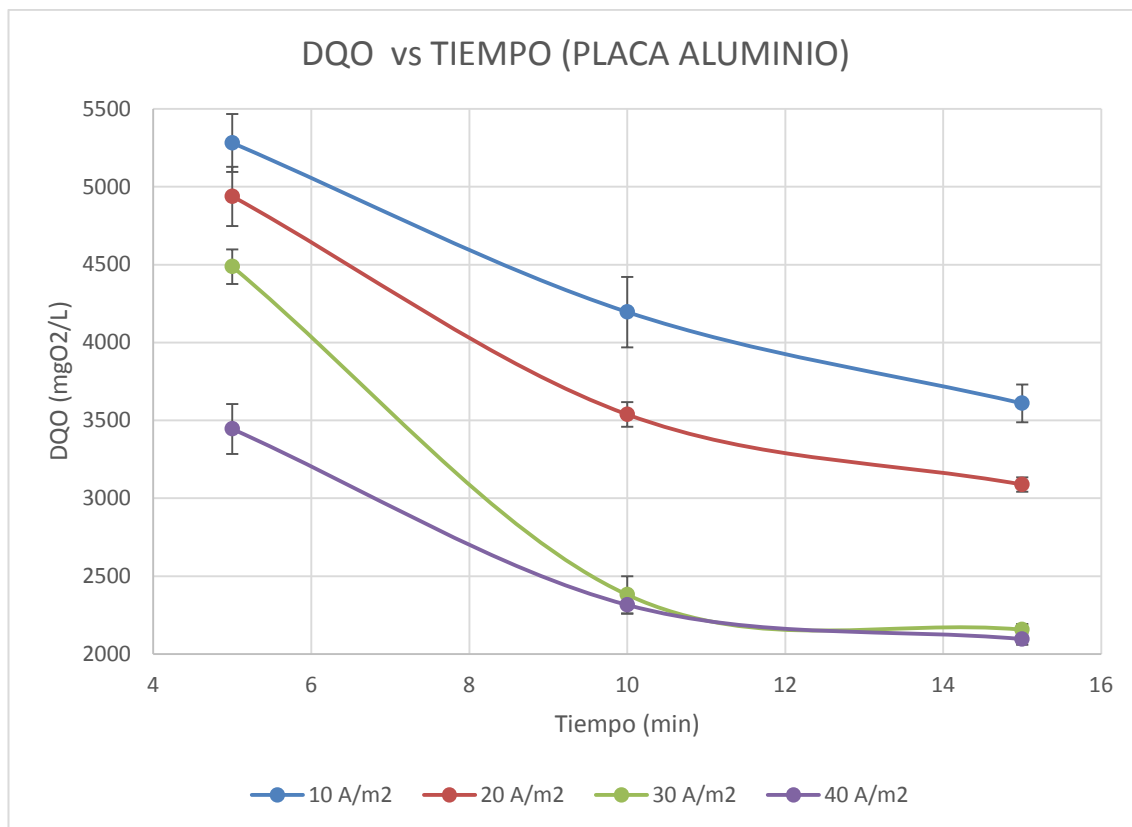


Figura 10. Comportamiento de la DQO en el efluente aplicando diferentes densidades de corrientes y empleando como electrodo de sacrificio el aluminio.

La figura 10 muestra que la disminución de la de DQO depende del tiempo de exposición y de la densidad corriente. Sin embargo, el principio activo para tal efecto, es la generación del $\text{Al}(\text{OH})_3$ que alcanza a adsorber los contaminantes coloidales promoviendo su remoción y por lo tanto disminuyendo la carga contaminante. El aumento de la densidad de corriente promueve la generación de los iones Al^{3+} y por consiguiente la formación de las partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y el tiempo de retención es vital para alcanzar la máxima eficiencia que se da en un valor cercano a los 2000 mg/L.

La siguiente grafica mostrará el comportamiento de la remoción de DQO y así poder analizar a que se debe su máximo valor de remoción.

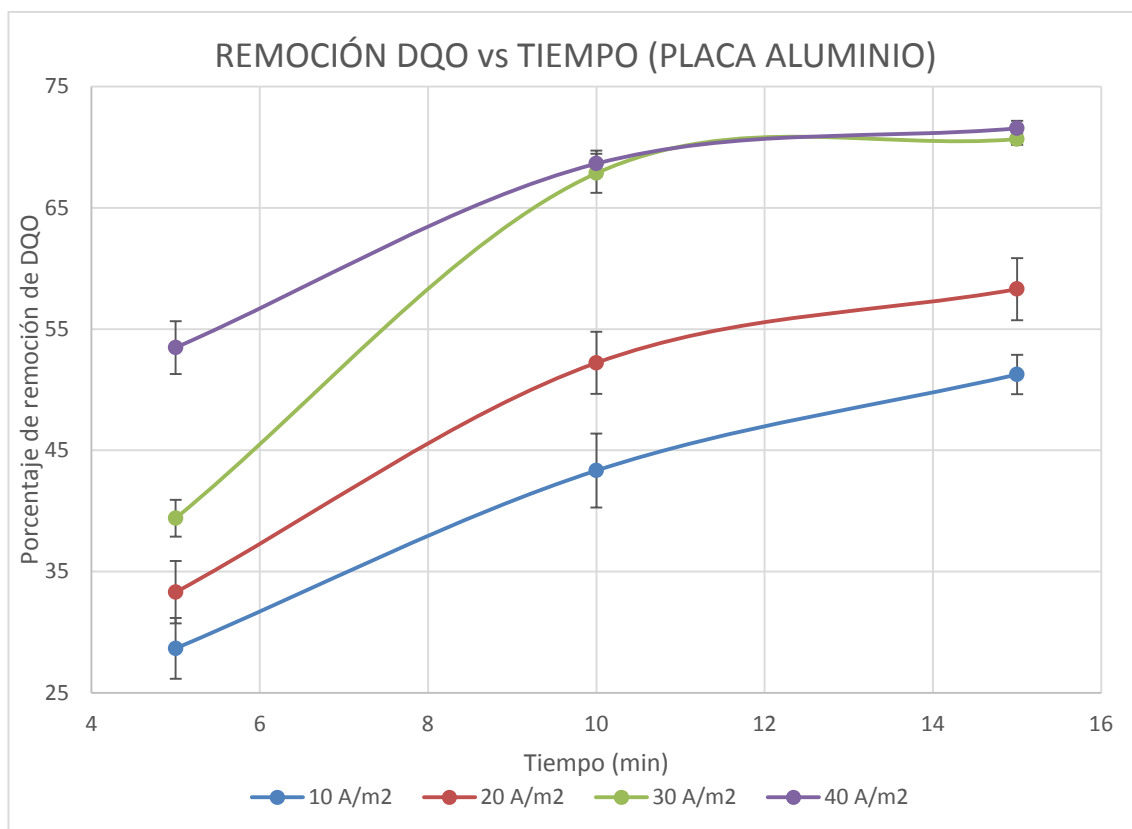


Figura 11. Comportamiento en porcentaje de remoción de DQO a diferentes densidades de corriente, empleando el aluminio como electrodo de sacrificio.

En la figura 11 se observa que si el tiempo tuviera una tendencia a infinito, independiente de la densidad de corriente su valor máximo de remoción sería 72%. Esto se debe a que el método es muy eficiente removiendo los sólidos coloidales más no así los sólidos disueltos presentes en el efluente. Por otro lado la densidad de corriente acelera la generación de iones Al^{3+} y por ende el proceso de remoción y si se desean alcanzar remociones altas de DQO en poco tiempo se recomienda emplear una densidad de corriente de $40 A/m^2$.

Los parámetros óptimos para obtener remociones altas en poco tiempo serían los mismos que se encontraron para remover color y sería empleando una densidad de corriente de $30 A/m^2$ y un tiempo de exposición de 10 minutos, obteniendo una remoción del 69% muy cercana a la máxima. Esto lo verifica la desviación estándar donde se intercepta con la desviación empleando una densidad de corriente de $40 A/m^2$.

Si se analizan las figuras 8 y 11 en conjunto se puede observar que para lograr remociones de color por encima del 80% se puede lograr en poco tiempo aplicando incluso bajas densidades de corriente; sin embargo para lograr remociones importantes de DQO se debe aplicar una densidad de corriente mínima de 30 A/m² y un tiempo también mínimo de 10 minutos.

3.4.2 Resultados Experimentación ánodo de sacrificio: placa de hierro

En la siguiente tabla se reportan los resultados experimentales promedio después de hacer tres réplicas del proceso de electrocoagulación con las aguas residuales del proceso de impresión.

Tabla 7. Resultados experimentales del proceso de electrocoagulación a diferentes densidades de corriente, con hierro como ánodo de sacrificio.

Ánodo				Hierro
Cátodo				Acero inoxidable
Solución electrolítica				Efluente impresión
Volumen de muestra				2 litros
Replicas				3
Densidad de corriente (A/m ²)	Tiempo(min)	DQO (mg/L)	% remoción DQO	% remoción COLOR
10 A/m ²	5	5221,66 ± 66	29	29
	10	5034,91 ± 128	32,67	69
	15	3874,91 ± 42	46,67	73
20 A/m ²	5	4985,55 ± 154	32,67	68
	10	3998,31 ± 148	46	82
	15	3430,65 ± 226	53,67	99
30 A/m ²	5	3973,63 ± 186	46,33	70
	10	3554,05 ± 74	52	98
	15	2887,67 ± 74	61	98
40 A/m ²	5	3603,42 ± 154	51,33	75
	10	3257,88 ± 78	56	99
	15	2813,63 ± 72	62	99

El pH del efluente permaneció constante en un valor cercano al neutro, condición la cual propicio la formación de los hidróxidos de hierro $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ y $4\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ los cuales precipitan a pH entre 5.5 - 9.5, estos hidróxidos forman flocs insolubles los cuales adsorben los contaminantes previamente desestabilizados por medio de la inducción de corriente eléctrica entre los electrodos así como el campo magnético generado, además favorecen los fenómenos de coagulación-floculación.

Las tendencias en cuestión de remoción de color que muestra la Tabla 7 se ilustraran en la siguiente gráfica, donde se emplea como variable independiente el tiempo de exposición del efluente durante el proceso, a una densidad de corriente determinada.

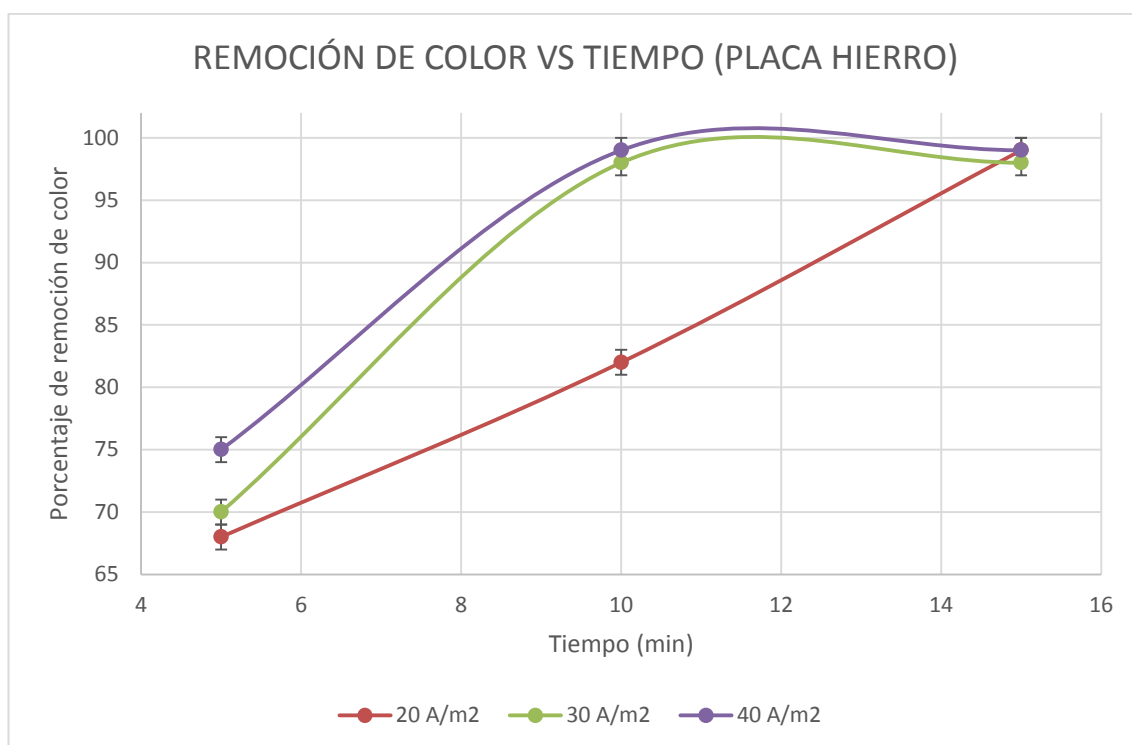


Figura 12. Comportamiento de la remoción de color utilizando distintas densidades de corriente. Electrodo de sacrificio hierro.

Cabe resaltar que los resultados del ensayo realizado a una intensidad de corriente de 10 A/m^2 no fueron graficados ya que se alejaban de la tendencia presentada por los demás ensayos realizados (20 A/m^2 , 30 A/m^2 , 40 A/m^2).

En la figura 12 se muestran los resultados para la remoción de color. Es evidente que a medida que aumenta el tiempo de retención la remoción de color aumenta. Además se evidencia que entre mayor sea la densidad de corriente aplicada y mayor será la remoción de color.

Para las densidades de corriente aplicadas de 30 A/m^2 y 40 A/m^2 se alcanza el 99% de remoción de color a los 10 minutos de tiempo de retención en la celda electrolítica, manteniéndose este valor hasta los 15 minutos. Si se desea alcanzar el 99% de remoción de color solo será necesario mantener el efluente en la celda electrolítica por 10 minutos. Mediante la herramienta de Excel se calcularon y graficaron las desviaciones estándar las cuales se muestran en la figura 12, estas desviaciones estándar nos permiten concluir que estadísticamente se puede obtener una remoción de color del 99% a los 10 minutos de tiempo de retención con una densidad de corriente de 30 A/m^2 o 40 A/m^2 .

Para la densidad de corriente de 20 A/m^2 se alcanza el máximo de remoción de color (99%) en un tiempo de 15 minutos de exposición. Si se desea que el máximo de remoción de color sea del 99%, es estrictamente necesario mantener este tiempo de retención ya que a los 10 minutos solo se presenta una reducción del orden del 80%.

Esta eficiencia en la remoción de color se ve favorecida gracias a la acción de la corriente eléctrica aplicada que desestabiliza rápidamente los colorantes permitiendo la adsorción y posterior separación de los colorantes por acción de los hidróxidos $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ y $4\text{Fe(OH)}_{3(s)}$. Es tan rápida la remoción de los contaminantes incluidos los colorantes, que las partículas desestabilizadas no alcanzan a aglomerarse y adquirir peso para su posterior sedimentación y la gran mayoría eran removidas por los gases electrolíticos (H_2) que se producen en la celda formando un floc sobrenadante como se evidencia en la figura 13.

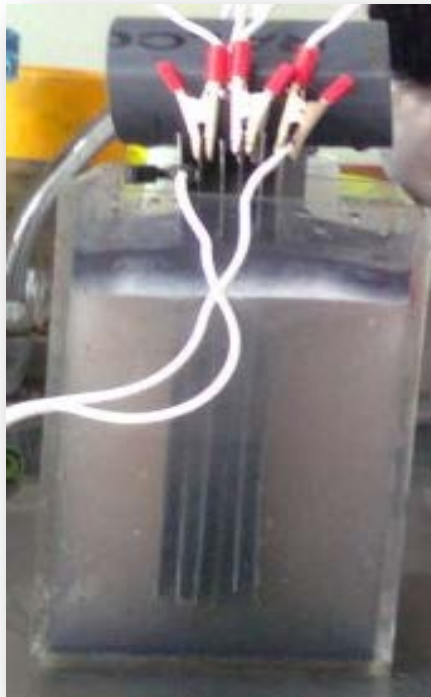


Figura 13. Fotografía de la muestra después del tratamiento. Fuente: Tomada por John Alejandro Monsalve Osorio. Barbosa, Antioquia 2010.

Las tendencias en cuestión de remoción de DQO que muestra la Tabla 7 se ilustraran en las siguientes gráficas, donde se emplea como variable independiente el tiempo de exposición del efluente durante el proceso, a una densidad de corriente determinada.

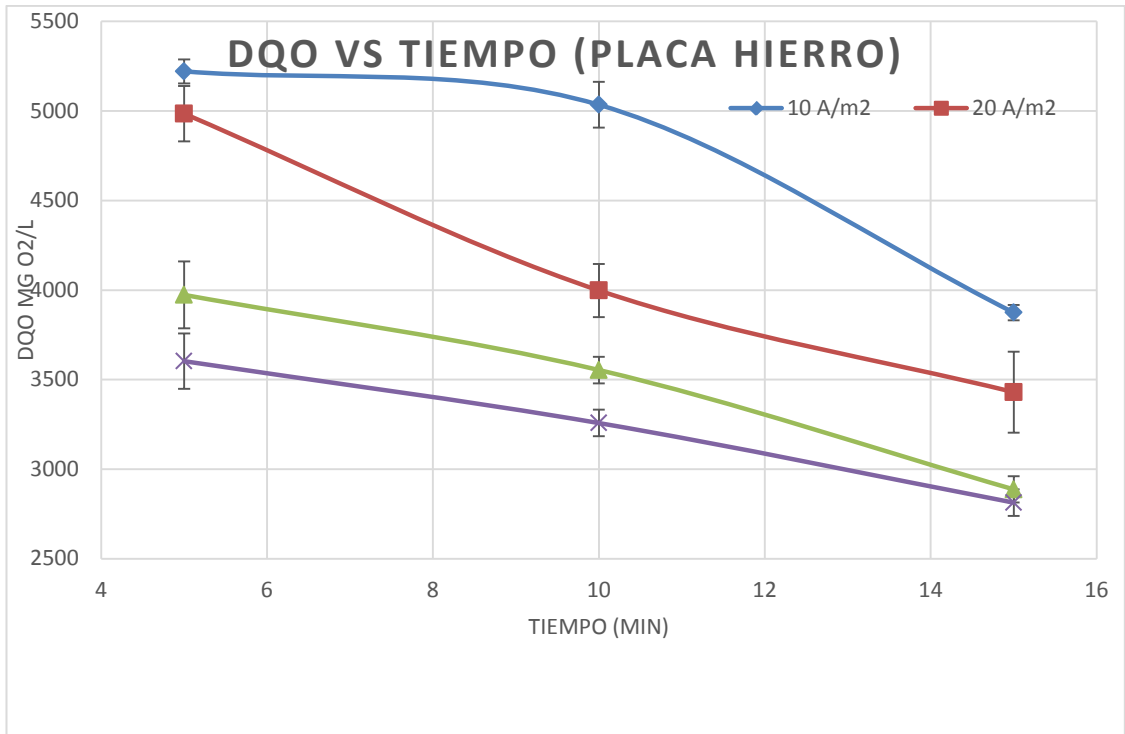


Figura 14. Comportamiento en porcentaje de remoción de DQO a diferentes densidades de corriente. Electrodo de sacrificio hierro.

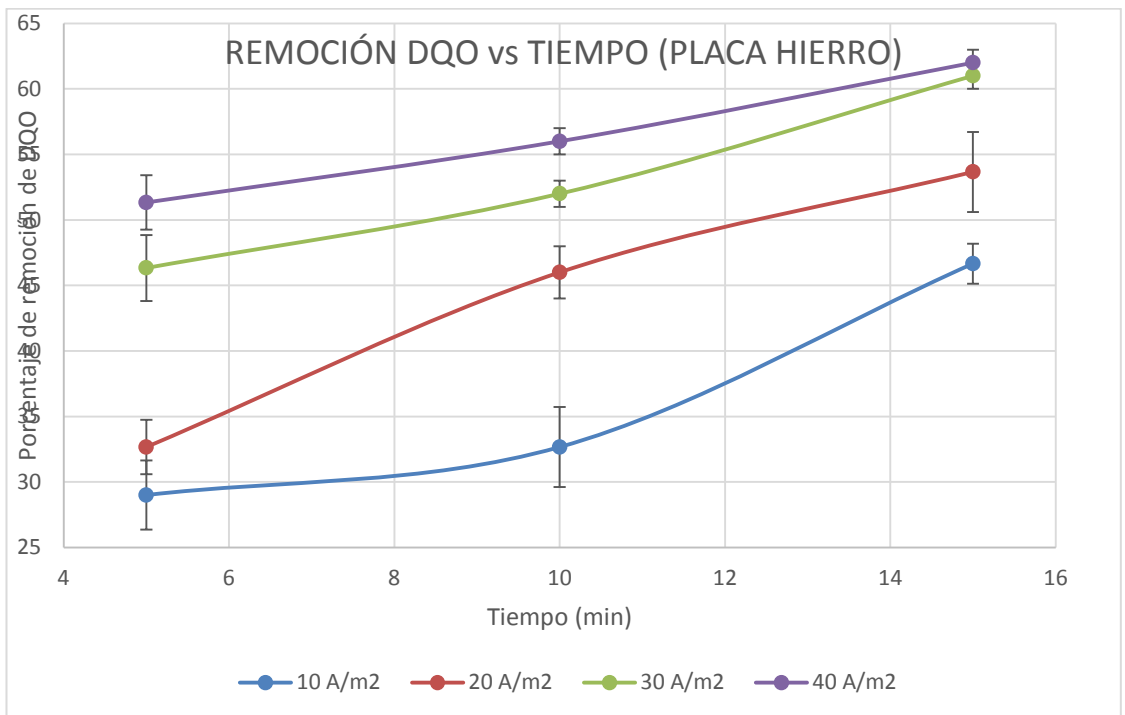


Figura 15. Comportamiento de la DQO a diferentes densidades de corriente. Electrodo de sacrificio hierro.

Los resultados presentados en las figuras 14 y 15 se basan en el valor inicial de DQO de la tabla 5 donde se presentan las propiedades fisicoquímicas de las aguas tintas.

En la figuras 14 y 15 se muestra que el comportamiento de la DQO sigue el mismo comportamiento del color, es decir, que a medida que el tiempo de retención o la densidad de corriente aumentan, la remoción de DQO aumenta.

Luego de 5 minutos de exposición para la densidad de corriente de 10 A/m^2 se obtiene una remoción de DQO del orden del 29%, alcanzando un máximo de remoción del 46.7 %.

Para la densidad de corriente de 20 A/m^2 se obtiene una remoción de DQO del orden del 32% tras 5 minutos de exposición en la celda electrolítica, aunque estadísticamente estos resultados pueden presentarse con 10 A/m^2 o 20 A/m^2 ya que sus desviaciones estándar se interceptan en este punto. Luego de 15 minutos se alcanza una remoción del 53.6%.

Con una densidad de corriente de 30 A/m^2 se obtiene una remoción de DQO de 46% en tan solo 5 minutos de exposición, llegando hasta un máximo de remoción del 61%.

Para la densidad de 40 A/m^2 obtiene un máximo de remoción del 62% pero estadísticamente estos valores pueden presentarse con 30 A/m^2 o 40 A/m^2 ya que sus desviaciones estándar se interpolan.

Se presume que no se obtuvieron remociones mayores del 62% DQO debido a la naturaleza de los contaminantes, como se muestra en tabla 5, hay un contenido de sólidos disueltos de 2117 mg/L (Sólidos totales – Sólidos suspendidos) los cuales la tecnología no es capaz de remover debido a que esta es un proceso análogo a la coagulación-floculación.

3.4.3 Comparación desempeño Electrocoagulación con los electrodos de sacrificio: Aluminio y hierro

El tipo de electrodo que se emplee en el proceso es fundamental para el proceso de electrocoagulación ya que a largo plazo es un costo operativo del proceso debido a la oxidación y a su vez, es una variable que interviene directamente en los resultados condicionando el desempeño. La siguiente tabla muestra una comparación entre los resultados óptimos encontrados en el desarrollo del proceso empleando los dos tipos de electrodos.

Tabla 8. Parámetros óptimos, con los dos tipos de ánodos empleados.

PARAMETRO	PLACA DE ALUMINO	PLACA DE HIERRO
Densidad de corriente (A/m ²)	30	30
Tiempo de retención (min)	10	15

En la tabla anterior se evidencia que el ánodo de aluminio es más eficiente que el ánodo de hierro, logrando a la misma densidad de corriente obtener sus parámetros óptimos en menor tiempo. En la siguiente tabla se muestra una comparación de los resultados de remoción obtenidos empleando los parámetros óptimos para cada método.

Tabla 9. Resultados de remoción con los parámetros óptimos de operación para cada electrodo de sacrificio.

PARAMETRO	PLACA DE ALUMINO	PLACA DE HIERRO
Porcentaje de remoción de color	98%	98%
Porcentaje de remoción de DQO	69%	61%
Densidad de corriente (A/m ²)	30	30
Tiempo de retención (min)	10	15

Cabe resaltar que los parámetros anteriores son la conjugación de los mejores resultados en cuanto a remoción de color y DQO. El mayor porcentaje de remoción de DQO obtenido fue empleando como ánodo el aluminio, llegando hasta un valor del 72%, a una densidad de corriente de 40 A/m² y un tiempo de 15 min. Según la figura 11 este porcentaje ya se acerca a su valor asintótico, mostrando la incapacidad del proceso para remover sólidos disueltos, por lo tanto, prolongar el tiempo de exposición por encima de los 15 minutos no garantiza obtener mejores resultados.

Los procesos con los dos ánodos son viables técnicamente, no obstante, el aluminio es más eficiente, logrando resultados superiores en un 66% del tiempo óptimo encontrado con la placa de hierro. Sin embargo, el proceso de electrocoagulación empleando el hierro como electrodo, es una buena alternativa si el objetivo es solo la remoción de color.

En la siguiente figura se observa el comportamiento del proceso de electrocoagulación aplicando una densidad de corriente de 30 A/m², el cual fue el valor óptimo encontrado en los procesos con los dos electrodos de sacrificio.

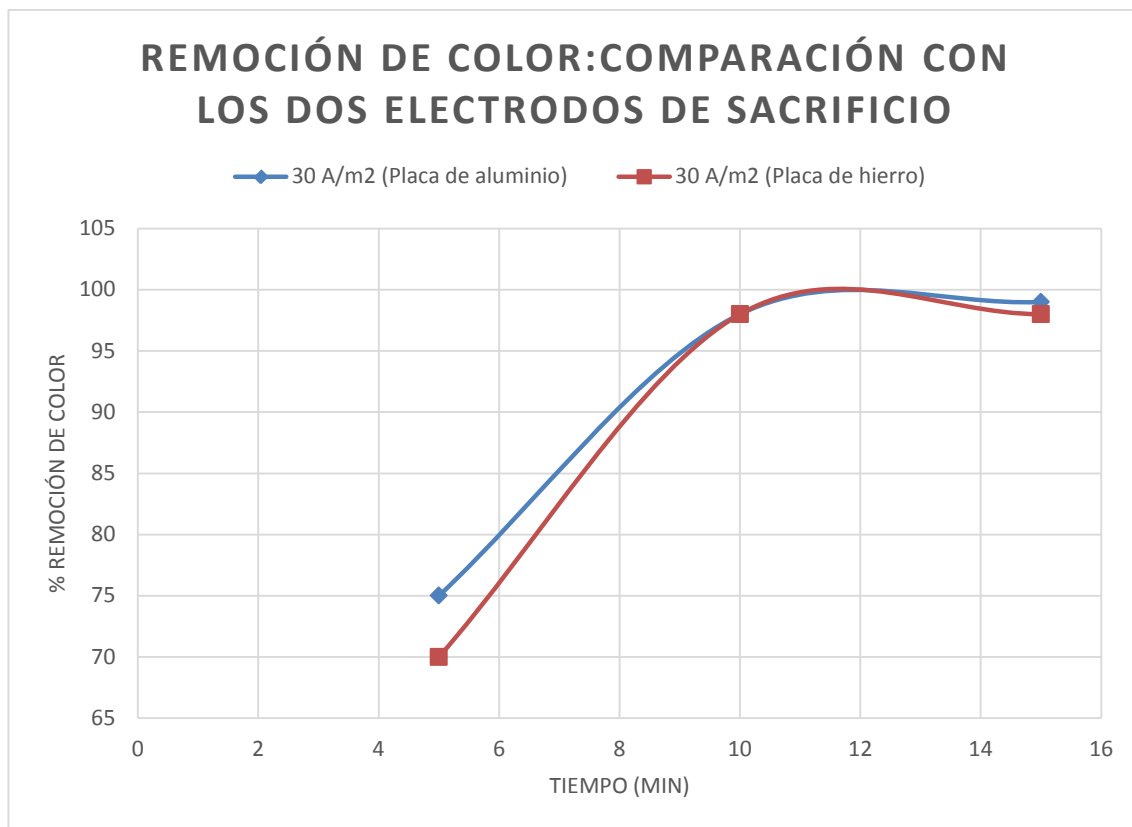


Figura 16. Comparación desempeño del proceso de electrocoagulación para la remoción de color con electrodos de sacrificio: Aluminio y hierro

En la figura anterior se hace notorio la eficiencia de los dos electrodos para la remoción de color, siendo levemente mejor el desempeño con el electrodo de aluminio, principalmente en los comienzos del proceso. A medida que avanza el tiempo, los porcentajes de los dos electrodos se hacen semejantes con altos desempeños, alcanzando remociones por encima del 98%. Por esta razón, si el objetivo final solo es la remoción de color, la instalación del electro reactor se puede hacer empleando cualquiera de estos dos electrodos.

Sin embargo, la otra variable medioambiental que se evaluó en este proyecto es la DQO, y en su remoción si evidencia una dependencia del tipo de electrodo.

En la siguiente figura se muestra el comportamiento del método de electrocoagulación, en una gráfica comparativa de los desempeños de los dos electrodos para la remoción de DQO.

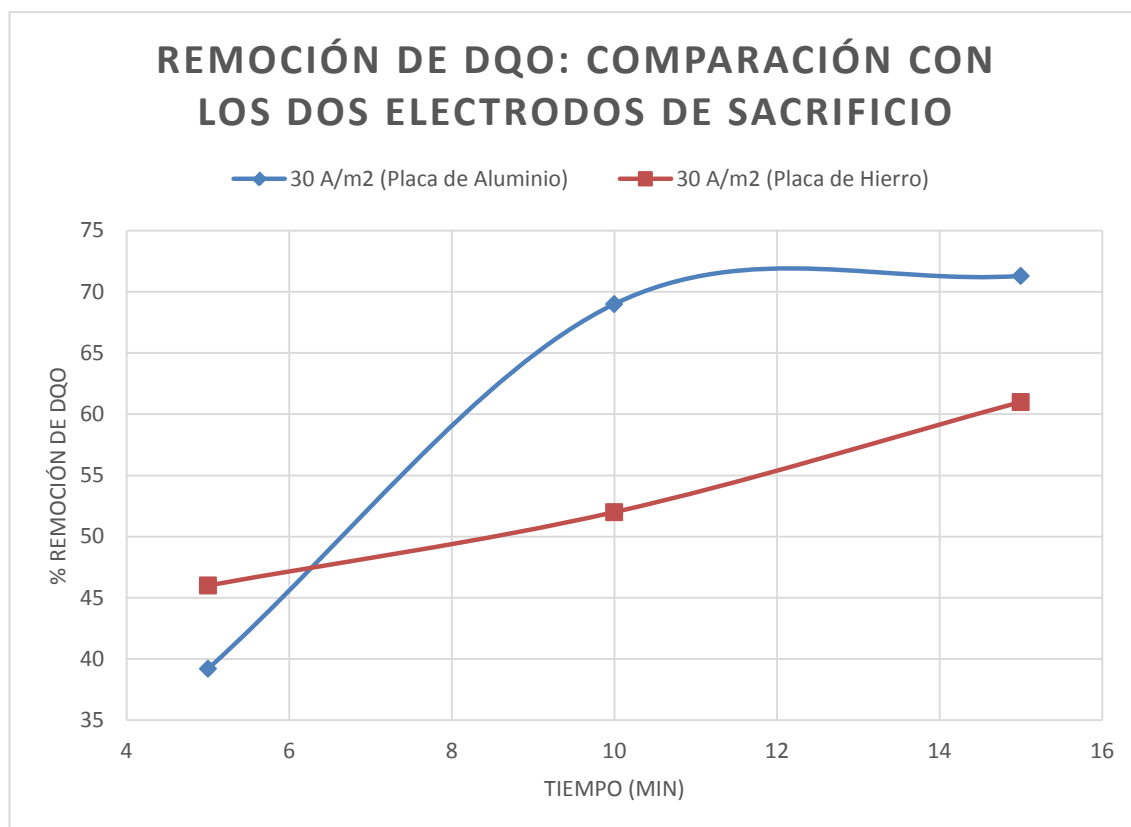


Figura 17. Comparación desempeño del proceso de electrocoagulación para la remoción de DQO con electrodos de sacrificio: Aluminio y hierro

En la figura 17 se observa que para la remoción de DQO a la densidad de corriente óptima el hierro es más eficiente en poco tiempo de operación. Sin embargo esta superioridad se diluye a medida que avanza el tiempo y se remueven por sedimentación los flocs de mayor tamaño. Esto deja al descubierto que los iones Al^{+3} son más eficientes que los iones Fe^{+2} y Fe^{+3} , para remover mayor cantidad de contaminantes coloidales, alcanzando remociones del orden del 72%, diez puntos porcentuales por encima del valor máximo que se alcanza con la placa de hierro.

Mediante la herramienta stat graphics se realizó un análisis de varianza de varios componentes para estudiar los posibles efectos causados por diferentes niveles de factores sobre una variable dependiente. En este caso se estudiará los efectos de que ejercen la densidad de corriente, el tipo de electrodo y el tiempo de exposición sobre las variables de remoción de DQO y color de manera independiente.

Para el cálculo del análisis de varianza se ingresaron conjuntamente en la herramienta todos los datos obtenidos luego de cada replica realizada, tanto para el ánodo de aluminio como el de hierro.

A continuación en la tabla 10 se muestran los resultados teniendo como variable dependiente la remoción de color.

Tabla 10. Resultados stat graphics variable dependiente remoción color.

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>Var. Comp.</i>	<i>Percent</i>
TOTAL (CORRECTED)	27665,5	71			
Densidad	13346,5	3	4448,83	148,324	33,25
Tiempo	14232,0	8	1779,0	295,292	66,20
Electrodo	87,0	12	7,25	2,41667	0,54
ERROR	-7,27596E-12	48	-1,51582E-13	0,0	0,00

La meta de este análisis es estimar la cantidad de variabilidad con la que contribuyen sobre la remoción de color cada uno de los factores. Como se observa en la columna *Percent*, la elección del electrodo solo influye en un 0.54% sobre la remoción de color, esto confirma lo anteriormente expuesto donde se concluyó que la remoción de color es independiente del tipo de

electrodo que se utilice y que la misma está regida por el tiempo de exposición, afirmación corroborada con el 66.20% de influencia del tiempo de exposición sobre la remoción de color hallada con stat graphics. Además la densidad de corriente proporciona una variabilidad del 33.25% en la remoción de color, variabilidad que no es significativa frente al 66.20% del tiempo de exposición debido a que para el análisis de stat graphics se incluyeron los datos obtenidos para una densidad de corriente de 10 A/m² los cuales están muy alejados del comportamiento mostrado por las demás densidades de corriente utilizadas.

A continuación en la tabla 11 se muestran los resultados teniendo como variable dependiente la remoción de DQO.

Tabla 11. Resultados stat graphics variable dependiente remoción DQO.

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>Var. Comp.</i>	<i>Percent</i>
TOTAL (CORRECTED)	12038,8	71			
Densidad	5311,63	3	1770,54	61,761	32,20
Tiempo	5270,77	8	658,846	92,0197	47,98
Electrodo	1280,73	12	106,728	34,3563	17,91
ERROR	175,633	48	3,65902	3,65902	1,91

Al igual que para el análisis teniendo como variable dependiente la remoción de color, para la remoción de DQO el factor que más contribuye con variabilidad es el tiempo con el 47.98%. En este caso la densidad de corriente aplicada y el tipo de electrodo si influyen en el fenómeno de manera sustancial con porcentajes del 32.20% y 17.91% respectivamente. Esto quiere decir, que para analizar el fenómeno desde el punto de vista de la remoción de DQO, es

necesario ponderar el efecto de los 3 factores ya que el tiempo de exposición no es la única variable a tener en cuenta para la remoción de color y será necesario analizar la cantidad de DQO removida para cada tiempo, densidad de corriente y electrodo utilizado. Del análisis anterior se puede concluir que los parámetros de operación óptimos globales son:

- Tiempo: 10 min
- Densidad de corriente: 30 A/m²
- Ánodo: Aluminio

3.4.4. Caracterización aguas tratadas con parámetros óptimos globales

Para este ensayo se utilizó la muestra con las características fisicoquímicas mostradas en la tabla 5. Además se repitió el proceso realizando una réplica con ánodo de aluminio utilizando 30 A/m² de densidad de corriente y 10 min de tiempo de retención. Los parámetros utilizados se sacaron a partir de lo concluido en la sección 3.3.3, utilizando ánodo de aluminio, una densidad de corriente de 30 A/m² y tiempo de retención de 10 minutos.

Se midieron las propiedades fisicoquímicas de las aguas tratadas en el laboratorio del GIA (Grupo de investigaciones ambientales) de las cuales se muestran en la tabla a continuación.

Tabla 12. Propiedades fisicoquímicas aguas tratadas.

ANÁLISIS	UNIDADES	RESULTADO	INCERTIDUMBRE
Alcalinidad Total	mg CaCO ₃ /L	483.88	1.4
DQO	mg O ₂ /L	2054.2	75.1
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	242.839	0.368
Sólidos Totales	mg ST/L	1572	12.6
Sólidos Suspendidos	mg SS/L	54.70	6.54
Hierro	mg Fe/L	0.243	0.042
Turbiedad	NTU	7.34	0.16
Ph	Unidades de pH	7.4	0.1

Comparando los valores reportados en las tablas 5 y 12 se concluye que la electrocoagulación es un método efectivo para la remoción de color y DQO, ya que se obtuvieron remociones del orden del 98% y 71% respectivamente. Se presume que no se alcanzaron remociones mayores de DQO debido a la gran concentración de sólidos disueltos que permanecen en el agua tratada alcanzando valores de 1572 mg/L (ST-SS).

Con respecto a la alcalinidad total y la dureza total se alcanzaron remociones de orden del 50% para ambos parámetros, disminuyendo la dureza total hasta valores menores a los 300 mg CaCO₃/L, entrando al rango de aguas de calidad media.

Por definición se sabe que la turbidez es una medida del grado en el cual el agua pierde su transparencia debido a la presencia de partículas en suspensión. Dicha relación se demuestra con los resultados obtenidos ya que se alcanzaron remociones por encima del 97% para los sólidos suspendidos y la turbiedad. Este valor es de gran importancia ya que aguas no clarificadas y con altas cantidades de sólidos en suspensión generarían incrustaciones en equipos y tuberías.

Para el hierro se obtuvo una remoción del 99%, llegando hasta una concentración de 0.243 ppm. Según las características fisicoquímicas del agua de alimentación a calderas de la papelera en cuestión es importante mantener concentraciones menores a 1 ppm, así que con los resultados obtenidos se cumple con el parámetro requerido.

3.5 Reúso potencial de las aguas tratadas con los parámetros óptimos globales

El objetivo de esta fase es analizar los posibles usos que se le puede dar a las aguas tratadas mediante electrocoagulación dentro de los diferentes procesos al interior de la industria papelera. Este análisis se realizó teniendo en cuenta los datos de la tabla así como los datos reportados por la industria papelera.

En la tabla a continuación se presentan las características más representativas del agua de alimentación a calderas suministrados por la empresa en cuestión.

Tabla 13. Propiedades fisicoquímicas alimentación calderas.

Alcalinidad Total	mg CaCO ₃ /L	max. 700
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	"cero"
Sólidos Disueltos	mg SD/L	max. 3500

Cuando el agua es evaporada y se forma vapor, los minerales o sólidos disueltos y suspendidos en el agua, permanecen dentro de la caldera. Concentración por encima de 3500 ppm pueden causar espuma, lo que va generar arrastres de altos contenidos de sólidos disueltos en las líneas de vapor, las válvulas y las trampas de vapor (Comisión Nacional para el Ahorro de Energía (CONAE-México), 2013).

Adicional a los sólidos disueltos, la alcalinidad debe ser analizada con mucha precaución ya que si se tienen aguas de alimentación a calderas con niveles de alcalinidad total superiores a los 700 ppm se pueden presentar rompimiento de los bicarbonatos produciendo carbonato y liberando CO₂ libre en el vapor. La presencia de CO₂ en el vapor generalmente se tiene como resultado un vapor altamente corrosivo, causando daños por corrosión en las líneas de vapor y retorno de condensados (Comisión Nacional para el Ahorro de Energía (CONAE-México), 2013) .

La formación de incrustación en las superficies de la caldera es el principal problema en la generación de vapor. La principal causa de formación de incrustación, es debido al hecho de que la solubilidad de las sales decrece a medida de que se incrementa la temperatura aumentando la facilidad de precipitación. Esta incrustación adicional se traduce en un 22% en BTU's en unidades operadas con gas. Para evitar esto, las calderas deben operarse con agua de alimentación con valores de "cero" de dureza (Comisión Nacional para el Ahorro de Energía (CONAE-México), 2013).

Comparando lo anterior y la tabla 12, se puede concluir que las aguas tratadas con electrocoagulación pueden ser utilizadas como alimentación a calderas haciendo uso de un suavizador para llegar al valor de “cero” de dureza deseada y así evitar las problemáticas incrustaciones.

Debido a los altos consumos de agua que genera la industria papelera (20000 y 60000 galones de agua por tonelada de papel procesado), es necesario que toda industria papelera cierre sus circuitos de agua y realizar recirculación de la misma. Al interior del proceso de elaboración de pulpa y papel se recircula una corriente de las denominadas “aguas blancas”, estas aguas hacen referencia especialmente al agua que se drena desde el papel a medida de que se forma la hoja.

Comparando los datos presentados en la tabla 12 con la tabla 2 donde presentan las características de las aguas blancas con altos y bajos niveles de recirculación, se puede concluir que las aguas tratadas mediante electrocoagulación pueden ser utilizados en el circuito de aguas blancas ya que cumple con los rangos en todas las propiedades (DQO, SS, SD, pH, Hierro), aunque será necesario realizar un análisis de Colonias de microorganismos aerobios y anaerobios para así dar una conclusión más acertada.

Desde el punto de vista fisicoquímico, el agua tratada mediante electrocoagulación no puede ser utilizada como de alimentación al proceso ya que esta no cumple con los parámetros de agua potable pero esta podría ser utilizada como agua de lavado de máquinas, como agua de refrigeración o de servicios generales (jardines, baños, etc.).

3.6 Análisis de pre factibilidad: Proceso de Electrocoagulación

El proceso de electrocoagulación demostró ser eficiente para la remoción de color y DQO. No obstante es indispensable analizar los costos de capital y operación para prever la viabilidad del proyecto.

- *Costos de capital:*

En la siguiente tabla se muestran las especificaciones del electro reactor piloto.

Tabla 14. Características electro reactor piloto

Parámetro	Especificación
Volumen (L)	2
Ánodo	Aluminio
Cátodo	Acero Inox
Largo electrodo (cm)	15.45
Ancho electrodo (cm)	10
Área electrodos (cm ²)	154.5

La empresa papelera donde se generan las aguas residuales, cuenta con un tanque de 10 m³ para almacenar los efluentes en cuestión. Este tanque es en acero al carbón y de geometría cilíndrica, abierto en la parte superior lo que facilita el montaje de los electrodos. El tanque de almacenamiento cuenta con una altura de 3 m y un diámetro de 2.07 m, de acuerdo a estas dimensiones, se puede fijar la altura de los electrodos en 2 m (dejando medio metro en la parte superior e inferior para arrastrar el sedimento y el flotante) y un ancho de 1 m, por lo que cada placa del proceso tendrá un área de 2 m².

Como se busca instalar tres placas como ánodo y tres como cátodo se tendrá un área total de placas de 12 m². Por lo tanto, para tener una densidad de corriente de 30 A/m², se debe aplicar una corriente de 360 A (densidad de corriente es igual al cociente de la corriente y el área total del contacto). Para las placas de proceso se deben instalar un calibre mayor al experimental, por lo que se recomienda emplear laminas calibre 10 (3.43 mm) para ambos electrodos.

Tabla 15. Descripciones en peso y volumen de cada placa a emplear en el proceso (Sistema de comercio exterior, 2014).

Placa	Densidad (kg/m ³)	Volumen (m ³)	Peso (kg)	Costo/kg
Aluminio	2700	0.0018	4.86	3000
Acero inoxidable	7850	0.0018	14.13	3000

De la tabla anterior se pueden sacar los costos de los electrodos:

- Aluminio: 4.86 kg x 3000 pesos/kg x 3 placas = 43740 pesos
- Acero inoxidable: 14.13 kg x 3000 pesos/kg x 3 placas = 127170 pesos

Por lo tanto, el costo total de los electrodos es de 170910 pesos.

- *Costos de operación:*

En los costos de capital se encontró que la corriente de operación es de 360 A, empleando tres placas de aluminio y tres de acero inoxidable con un área cada una de 12 m², quedando fija la densidad de corriente en 30 A/m².

El proceso de electrocoagulación cuenta con un ánodo, un cátodo y una solución electrolítica que para este caso es el efluente del proceso de impresión, que a la vez es la resistencia del proceso para que fluya la corriente.

En el proceso experimental, se encontró que los parámetros óptimos de operación son los siguientes:

- Ánodo: Aluminio
- Cátodo: Acero inoxidable
- Solución electrolítica: Agua residual proceso de impresión
- Densidad de corriente: 30 A/m².
- Voltaje: 15 V
- Área de las placas: 154.5 cm² = 0.01545 m².

- Número de placas: 6 (tres aluminio, tres acero inoxidable).

Con la densidad de corriente y el área de las placas, se puede calcular la corriente:

$$\text{Densidad de corriente} = \frac{I}{(\text{Area} \times \text{número de placas})} \quad (12)$$

Reemplazando el área, el número de placas y la densidad de corriente, y despejando la corriente obtenemos que esta tiene un valor de 2.772 A. Con este valor de corriente y con el voltaje calculamos la resistencia del sistema:

$$R = \frac{V}{I} \quad (13)$$

Obteniendo una resistencia de 5.41Ω , La cual es impuesta por la solución electrolítica. La resistencia del sistema es la misma para las pruebas piloto y para la implementación del proceso, ya que se van a tratar las mismas aguas residuales. Por esta razón, con la resistencia y la corriente, se puede calcular el voltaje de operación para la implementación del proceso de electrocoagulación gran escala:

$$V = I \times R \quad (14)$$

Reemplazando la corriente de 360 A y la resistencia de 5.41Ω , se determina que el voltaje que se requiere para tratar 10 m^3 , a una intensidad de corriente de 30 A/m^2 es de 1947.6 V.

Ahora, con la corriente y el voltaje se puede calcular la potencia y con el tiempo de operación (10 min), los kwh. En Barbosa, donde está ubicada la empresa papelera, EPM cobra a 441 pesos el kwh, por lo tanto el costo de operación es el siguiente:

Corriente: 360 A

Voltaje: 1947.6 V

Potencia: $360 \text{ A} \times 1947.6 \text{ V} = 701136 \text{ watts} = 701.136 \text{ kw}$

Tiempo: 10 min = 0.16 horas

Costo energía: $701.136 \text{ kw} \times 0.16 \text{ horas} \times 441 \text{ pesos/kwh} = 49472.16 \text{ pesos}$.

Lo anterior quiere decir que para tratar 10 m^3 de efluente cada 10 minutos, se asume un costo aproximado de 49472.16 pesos. Lo que demuestra que el método de electrocoagulación además de ser eficiente, también es económico comparado con el costo de tratar aguas contaminadas utilizando otras metodologías (Arcos y Aristizabal, 2011).

4. CONCLUSIONES

1. Las aguas residuales provenientes del proceso de impresión, se tornan con una tonalidad oscura e intensa debido a la mezcla de varios colores de tintas fabricadas con colorantes orgánicos. Estos colorantes se encuentran suspendidos en el efluente, estables químicamente y en tamaños coloidales, lo que refleja una falsa solubilidad. Sin embargo, la homogeneidad de estas aguas facilita el tratamiento, permitiendo obviar los tratamientos preliminares.
2. La mezcla de colorantes en las aguas residuales, tienen una relación lineal con la absorbancia a una longitud de onda de 545 nm. Esto facilita el cálculo de los valores de remoción de color, ya que la concentración se relaciona con la absorbancia mediante la ecuación $y = 2,0211x - 0,0064$, obteniendo una regresión de 0.999.
3. Las características del efluente sin tratar, no son nada amigables con el medio ambiente. Este cuenta con una alcalinidad de 785.53 mg CaCO₃/L puntos por encima del recomendado, el cual es de máximo 200 mg CaCO₃/L para agua potable. Adicional tiene una DQO de 7075.9 mg O₂/L y aunque en Colombia no hay una legislación que regule la DQO, en países Europeos y Asiáticos solo se permiten niveles de DQO inferiores a 160 mg O₂/L. La dureza es de 483.410 mg CaCO₃/L, por lo que estas aguas residuales se consideran altamente duras, y es necesario suavizarlas para su recirculación, sobre todo para uso en calderas. Además, hay una turbidez por encima de los 1000 NTU. Ante estas necesidades, la electrocoagulación toma importancia como método alternativo, ya que estas aguas no están en condiciones de ser vertidas o recirculadas.

4. En el proceso de electrocoagulación hay cinco variables que intervienen directamente en los resultados de remoción de color y DQO y estos son: el tipo de electrodos, la densidad de corriente (10, 20, 30 y 40 A/m²), la solución electrolítica (efluente), pH (6.5) y el tiempo de exposición. De las cinco variables anteriores permanecieron constantes el efluente y su volumen ya que esta agua en específico es la que se quiere tratar y el pH no tuvo cambios significativos por lo que también se consideró constante. Sin embargo para esta investigación los focos de atención en cuanto a desempeño es el tipo de electrodo (Aluminio o hierro), la densidad de corriente y el tiempo de exposición.

5. Los parámetros de operación óptimos empleando como electrodo el aluminio, son una densidad de corriente de 30 A/m² y un tiempo de exposición de 10 minutos, obteniendo una remoción del 98% de color y del 69% de DQO muy cercana a la máxima.

6. Los parámetros de operación óptimos empleando como electrodo el hierro, son una densidad de corriente de 30 A/m² y un tiempo de exposición de 15 minutos, obteniendo una remoción del 98% de color y del 61% de DQO.

7. Los procesos con los dos ánodos son viables técnicamente, no obstante, el aluminio es más eficiente, logrando resultados superiores en un 66% del tiempo optimo encontrado con la placa de hierro, además de remover 10 puntos porcentuales más de DQO (72%). Sin embargo, el proceso de electrocoagulación empleando el hierro como electrodo, es una buena alternativa si el objetivo es solo la remoción de color.

8. Si el tiempo tuviera una tendencia a infinito, independiente de la densidad de corriente su valor máximo de remoción sería 72%. Esto se

debe a que el método es muy eficiente removiendo los sólidos coloidales más no así los sólidos disueltos presentes en el efluente.

9. Los parámetros óptimos globales son, como ánodo el aluminio, una densidad de corriente de 30 A/m^2 y un tiempo de 10 minutos.
10. En el agua tratada, con respecto a la alcalinidad total y la dureza total se alcanzaron remociones de orden del 50% para ambos parámetros, disminuyendo la dureza total hasta valores menores a los $300 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$, entrando al rango de aguas de calidad media.
11. Se puede concluir que las aguas tratadas con electrocoagulación pueden ser utilizadas como alimentación a calderas haciendo uso de un suavizador para llegar al valor de “cero” de dureza deseada y así evitar las problemáticas incrustaciones. Además, pueden ser utilizadas en el circuito de aguas blancas ya que cumple con los rangos en todas las propiedades (DQO, SS, SD, pH, Hierro), aunque será necesario realizar otros estudios con fin de realizar un análisis y describir que otros efectos se pueden presentar al reutilizar estas aguas.
12. Se determinaron los costos del tratamiento de electrocoagulación, encontrando que tratar un metro cúbico de agua residual cuesta COP \$4947,26.

BIBLIOGRAFÍA

- Adhoum y Monser. (2004). Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing*. 43(10), 1281–1287.
- Amat, A., Arques, A. y López, F. (2005). Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants. *Solar Energy*, 79 (4), 393-401.
- Arango, R. y Gárces, G. (2007). Diseño de una celda de electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales de la industria láctea. *Revista universidad eafit*, 43(147), 56-67.
- Arcos, J, y Aristizabal (2011). *Oxidación química para reutilización de aguas residuales del proceso de impresión en la industria papelera*. (Tesis pregrado). Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín, Colombia.
- Asociación nacional de empresarios de Colombia (ANDI). (2003). *Empleo y producción: participación de la cadena en la industria*. Recuperado de <http://www.andi.com.co/>
- Asociación nacional de empresarios de Colombia (ANDI). (2008). *Producción y consumo de papeles y cartones*. Recuperado de <http://www.andi.com.co/>
- Can, O. T., Kobya, M., Demirbas, E., y Bayramoglu, M. (2006). Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere*. 62(2), 181–187.
- Centro de investigaciones en ingeniería Ambiental (CIIA). (2013). *Concentraciones de referencia para los vertimientos industriales realizados a la red de alcantarillado y de los vertimientos industriales y domésticos efectuados a cuerpos de aguas de la ciudad de Bogotá, Primer informe*. Recuperado de: <http://oab.ambientebogota.gov.co/>
- Chih-Ta, W., Wei-Lung, C. y Yi-Ming, K. (2008). Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. *Journal of Hazardous Materials*. 164(1), 81-86.
- Comisión Nacional para el Ahorro de Energía (CONAE-México). (2013). *Calidad de agua para generadores de Vapor*. Recuperado de: http://ucatee.cnpml.org.sv/UCATEE/ee/docs/informacion_calderas_ciclos_de_concentracion.pdf
- Czysz, W. (1991). Manual de disposición de aguas residuales. Recuperado de <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/scan/026578/Tomo%202/026578-00.pdf>

- Delgado, R. (2004, 27 de julio). IIRSA y la Ecología Política del Agua Sudamericana. *EcoPortal.Net – El Directorio Ecológico y Natural, Argentina*. Recuperado de http://www.ecoport.net/Temas_Especiales/Agua/IIRSA_y_la_Ecologia_Politica_del_Agua_Sudamericana
- Eyvaz, Kirlaroglu, Selami Aktas y Yuksel. (2009). The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 153(1-3), 16-22.
- Forero y Gutierrez. (2005). Remoción de la sílice del licor negro proveniente del pulpeo del bagazo de la caña de azúcar. *Ingeniería Química*. 39(445), 72-77.
- Fuenmayor, T. (2006, 17 de octubre). Mundo: Geopolítica del agua. *Movimiento para la salud de los pueblos*. Recuperado de <https://www.webislam.com/?idt=5989>
- Frank, M., J., Westerink, J., B. y Schokker, A. (2002). Recycling of industrial waste water by using a two-step nanofiltration process for the removal of colour. *Desalination*. 145(1-3), 69-74.
- García, A. & Gutierrez, P. (1993). Influencia de los parámetros del papel sobre la calidad de la offset en color. *VI congreso internacional de acotepac*. Asociación colombiana de técnicos de la industria de pulpa, papel y cartón. Bogotá.
- Garces, G. (2003). *Fotocatálisis con TiO₂ de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar* (Tesis de maestría). Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
- Gómez y Mejía. (2007). *Laboratorio de ingeniería ambiental*. Medellín, Colombia: Universidad Pontificia Bolivariana.
- Gutiérrez, Crespi. (2001). Reciclado de aguas residuales textiles decoloradas con técnicas electroquímicas. *Boletín intexter (U.P.C.)*. 120, 31-35.
- Hernández, M. (2011). *Investigación sobre procesos avanzados de tratamiento y depuración de las aguas mediante electrocoagulación*. (Tesis doctoral). Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España.
- Herrmann, Ippen, Schaefer. (1973). *Biochemie der Hau*. Thieme Verlag, Stuttgart, pp. 100 - 104.
- Hoyos y Alvarez. (1999). *Propuesta para la prevención y reducción de contaminantes a las aguas residuales de una planta de hilos e hilanzas*.

Servicio Nacional de Aprendizaje. Centro Nacional Textil. Medellín Colombia.

- Kaan y Suleyman. (2008). Improvement of COD and color removal from UASB treated poultry manure wastewater using Fenton's oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 151(2-3), 547–558.
- Kang, Liao y Po. (2000). Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation Technology. *Chemosphere*. 41(8), 1287-1294.
- Karrasch, Parra, Mehrens, Pacheco, Urrutia, Valdovinos y Zaror. (2006). Effects of pulp and paper mill effluents on the microplankton and microbial self-purification capabilities of the Biobío River, Chile. *Science of the Total Environment*. 359(13), 194-208.
- Khanmahammadi, Rezaeian, Amini y Weng. (2013). Azo-azomethine dyes with N, O, S donor set of atoms and their Ni(II) complexes: Synthesis, characterization and spectral properties. *Dyes and pigments*. 98(3), 557-564.
- Larue, Vorobiev y Durand. (2003). Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. *Separation and Purification Technology*. 31(2), 117-192.
- Marechal, Slokar, Taufer. (1997). Decoloration of Chlorotriazine Reactive Azo Dyes with H₂O₂/UV. *Dyes and pigments*. 33(4), 281 – 298.
- Martinez-huitle y Brillas. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 87(3-4), 105-145.
- Parama, Balasubramanian y Srinivasakannan. (2009). Decolorization and COD reduction of paper industrial effluent using electro-coagulation. *Chemical Engineering Journal*. 151(1-3), 97–104.
- Pathak, Soni y Chauhan. (2014). Evaluation of in vitro efficacy for decolorization and degradation of commercial azo dye RB-B by *Morganella* sp. HK-1 isolate.d from dye contaminated industrial landfill. *Chemosphere*. 105,126-132
- Pearce, Lloyd y Guthrie. (2003).The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and Pigments*. 58(3), 179–196.
- Phalakornkulea, Polgumhangb, Tongdaungb, Karakatb, Nuyutb. (2010). Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and

- application in treating textile. *Journal of environmental management*. 91(4), 918-926.
- Pokhrel y Viraraghavan. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review. *Science of the Total Environment*. 333(1-3), 37-58.
- Ramalho. (2001). *Tratamiento de aguas residuales*. Bogotá, Colombia: Reverté, S.A.
- Renou, Thomas, Aoustin y Pons. (2008). Influence of impact assessment methods in wastewater treatment LCA. *Journal of Cleaner Production*. 16(10), 1098 – 1105.
- Restrepo, Arango y Gárces. (2006). La electrocoagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas. *Revista Limpia*. 1(2), 58-77.
- Rodriguez, Letón, Rosal, Dorado, Villar y Sanz. (2006). Informe de vigilancia. *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Recuperado de:
http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/vt/vt2_tratamientos_avanzados_de_aguas_residuales_industriales.pdf
- Salomé y Goikoetxea. (2001). *Gestión del agua en la industria papelera*. Recuperado de:
<http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/industrial/libro-3.PDF>
- Sava y Bakir. (2002). Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. 89(1), 83–94.
- Sistema de comercio exterior (sicex). (2014). Recuperado de:
<http://www.sicex.com/>
- Smook. (1990). *Manual para técnicos de pulpa y papel*. Atlanta, Usa: TAPPI PRESS.
- Thompson, Swain, Kay Y Foster. (2001).The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*. 77(3), 275-286.
- Ververis, Georghiou, Christodoulakis y Santas. (2004) Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. *Industrial Crops and Products*. 19(3), 245-254.
- Webb. (1985).An investigation into the occurrence of sewage fungus in rivers containing paper mill effluents. *Chemical analysis*. 19(8), 947-954.
- Ullmann y otros. (2002). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. USA: VHC.

- Xueming, Guohua y Po. (2000). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and purification technology*. 19(1-2), 65–76.
- Zabala. (2006). Uso sostenible del agua en el sector papel. *Ingenieria Quimica*. 93, 53-55.
- Zaied y Bellakhal. (2009). Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. *Journal of Hazardous Materials*. 163(2-3), 995-1000.
- Zhou, Zhen y Yanxin. (2008). Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. *Desalination*. 225, 301–311.

ANEXO A

Resultados Aguas tratadas por electrocoagulación, con electrodo de sacrificio de aluminio.

Replica 1

Replicas				1
Densidad de corriente A/m ²	Tiempo(min)	DQO	% remoción DQO	% remoción COLOR
10 A/m ²	5	5479,17	26,00	29,00
	10	3998,31	46,00	66,00
	15	3480,01	53,00	76,00
20 A/m ²	5	5117,10	30,89	72,00
	10	3505,93	52,65	84,00
	15	3118,68	57,88	99,00
30 A/m ²	5	4368,52	41,00	73,00
	10	2517,45	66,00	99,00
	15	2196,11	70,34	99,00
40 A/m ²	5	3283,80	55,65	76,00
	10	2265,71	69,40	99,00
	15	2139,10	71,11	99,00

Replica 2

Replica				2
Densidad de corriente A/m ²	Tiempo(min)	DQO	% remoción DQO	% remoción COLOR
10 A/m ²	5	5257,04	29,00	31,00
	10	4146,40	44,00	68,00
	15	3628,10	51,00	75,00
20 A/m ²	5	4960,87	33,00	70,00
	10	3628,10	51,00	85,00
	15	3035,75	59,00	99,00
30 A/m ²	5	4590,65	38,00	75,00
	10	2327,91	68,56	98,00
	15	2147,24	71,00	99,00
40 A/m ²	5	3445,21	53,47	78,00
	10	2377,51	67,89	98,00
	15	2073,20	72,00	99,00

Replica 3

Replica				3
Densidad de corriente A/m ²	Tiempo(min)	DQO	% remoción DQO	% remoción COLOR
10 A/m ²	5	5108,95	31,00	32,00
	10	4442,57	40,00	66,00
	15	3719,54	49,77	76,00
20 A/m ²	5	4738,74	36,00	71,00
	10	3480,01	53,00	84,00
	15	3109,80	58,00	99,00
30 A/m ²	5	4501,80	39,20	76,00
	10	2295,33	69,00	98,00
	15	2125,03	71,3	99,00
40 A/m ²	5	3605,14	51,31	77,00
	10	2301,99	68,91	99,00
	15	2075,42	71,97	99,00

ANEXO B

Resultados Aguas tratadas por electrocoagulación, con electrodo de sacrificio de hierro.

Replica 1

Replica				1
Densidad de corriente (A/m ²)	Tiempo(min)	DQO	% remoción DQO	% remoción COLOR
10 A/m ²	5	5299,00	26,00	29,00
	10	5182,99	30,00	69,00
	15	3924,27	47,00	73,00
20 A/m ²	5	4812,78	35,00	68,00
	10	3850,22	48,00	82,00
	15	3183,84	57,00	99,00
30 A/m ²	5	3776,18	49,00	70,00
	10	3554,05	52,00	98,00
	15	2887,67	61,00	98,00
40 A/m ²	5	3480,01	53,00	75,00
	10	3183,84	57,00	99,00
	15	2739,58	63,00	99,00

Replica 2

Replica				2
Densidad de corriente (A/m ²)	Tiempo(min)	DQO	% remoción DQO	% remoción COLOR
10 A/m ²	5	5182,99	31,00	31,00
	10	4960,87	32,00	68,00
	15	3850,22	48,00	72,00
20 A/m ²	5	5034,91	32,00	69,00
	10	4146,40	44,00	84,00
	15	3628,10	51,00	99,00
30 A/m ²	5	4146,40	44,00	68,00
	10	3628,10	51,00	99,00
	15	2961,71	60,00	99,00
40 A/m ²	5	3776,18	49,00	73,00
	10	3257,88	56,00	99,00
	15	2813,63	62,00	99,00

Replica 3

Replica				3
Densidad de corriente (A/m ²)	Tiempo(min)	DQO	% remoción DQO	% remoción COLOR
10 A/m ²	5	5185,62	31,00	30,00
	10	4970,89	32,00	66,00
	15	3899,11	49,00	73,00
20 A/m ²	5	5067,91	35,00	66,00
	10	4223,40	48,00	82,00
	15	3628,10	51,00	99,00
30 A/m ²	5	4146,40	44,00	70,00
	10	3599,10	53,00	98,00
	15	3000,51	59,00	99,00
40 A/m ²	5	3850,23	51,00	73,00
	10	3210,68	57,00	98,00
	15	2783,66	61,00	99,00