

Estudio sobre la reducción de contaminantes en aguas residuales provenientes de la industria de la celulosa y papel por métodos electroquímicos

Studies based on the reduction of pollutants in residual waters coming from the industry of the cellulose and paper for electrochemical methods

Autores: Gabriel Martínez Herrera, Roberto Guerra González, Marco A. Martínez Cinco.
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia Michoacán, México.
E mail: gmartine@zeus.umich.mx

Resumen

En este trabajo se busca disminuir por métodos electroquímicos los valores de los siguientes parámetros asociados a la presencia de contaminantes en aguas residuales producto de la industria papelera: color, DQO, pH, conductividad, dureza, sólidos suspendidos, Na⁺¹ y SO₄⁻². Para llevar a cabo el estudio electroquímico, se estructuró un diseño de experimentos de dos factores (voltaje aplicado y tiempo de residencia de la muestra); seleccionando tres niveles de voltaje (2, 4, y 6) y 3 tiempos de residencia (10, 15, y 20 minutos). Las pruebas se llevaron a cabo en el laboratorio y en línea en la planta. Los resultados mostraron que casi todos los parámetros podían ser reducidos con el empleo del método electroquímico.

Abstract

This work can reduce by electrochemical methods the values of these parameters associated with the presence of pollutants in waste water of paper industry products: color, COD, pH, conductivity, hardness, suspended solids, Na⁺¹ and SO₄⁻². To carry out the electrochemical study was structured design of experiments on two factors (applied voltage and residence time of the sample), selecting three voltage levels (2, 4, and 6) and 3 residence times (10, 15, and 20 minutes). The tests were conducted in the laboratory and on-line at the plant. The results showed that almost all parameters could be reduced with the use of electrochemical method.

Palabras Clave: REDUCCION DE CONTAMINANTES; AGUAS RESIDUALES

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los procesos electroquímicos se ha dado dentro de un contexto de economías de materias primas metálicas, de protección al medio ambiente y de ahorro de energía de origen petrolero. Desde hace algunos años la energía eléctrica ha permitido extraer metales de licores de lixiviación de minerales metálicos pobres o de desechos metálicos, así como también recuperar los metales contaminantes o caros contenidos en soluciones industriales de varios tipos (efluentes, soluciones de enjuague en las plantas de tratamiento de superficies, etc.)[1]. En la última década, se han dedicado en nuestro país grandes esfuerzos y recursos importantes a las tareas de investigación y desarrollo de métodos para el manejo y tratamiento de residuos químicos peligrosos. Sin embargo, en varios casos los resultados hasta ahora alcanzados están lejos aún de ser satisfactorios.

La electrodiálisis, aún cuando es un método expresamente usado para la remoción de especies inorgánicas disueltas, ha permitido extrapolar sus fundamentos a la investigación sobre el tratamiento de residuos orgánicos por métodos electroquímicos. Recientemente se reportó un proceso electroquímico novedoso desarrollado por la AEA Technology en Escocia, para la destrucción segura de una amplia variedad de residuos orgánicos. El proceso involucra la producción electrolítica de especies altamente oxidantes en un electrolito constituido por sales de plata, usualmente nitrato

de plata en ácido nítrico. Las especies oxidantes así formadas atacan los contaminantes orgánicos convirtiéndolos en monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua. La característica importante aquí, es el uso de metales del grupo del platino como materiales de electrodo. Este tratamiento electroquímico fue aplicado posteriormente al caso específico de benceno, con la diferencia de que un electrodo cilíndrico rotatorio fue usado como ánodo de trabajo. Aún cuando el método desarrollado en estos trabajos para el tratamiento de compuestos orgánicos es adecuado para su conversión completa a dióxido de carbono, el uso de sales de plata como precursores para la electro formación del agente oxidante podría no hacer rentable dicho proceso a mayor escala. Por esta razón, una mejor estrategia para abordar el problema es considerar el uso de procesos electroquímicos directos que, dada su versatilidad, eficiencia en el uso de energía, facilidad de automatización y relación costo / beneficio, sean la mejor alternativa para prevenir y/o remediar problemas de contaminación del agua [2].

En el caso de las aguas residuales provenientes de la industria papelera, los altos contenidos de taninos y lignina inciden fuertemente en el color, olor, DBO, y SST. Estas especies químicas se presentan generalmente como suspensiones coloidales y pueden ser retiradas parcialmente a través de algún proceso fisicoquímico, biológico o algún método electroquímico [3]. En el presente trabajo se establecen las condiciones para el análisis de reducción de contaminantes en este tipo de aguas residuales cuando se aplica un procedimiento electroquímico.

En el proceso de la extracción de celulosa al sulfato, se utiliza madera de pino, eucalipto y de encino como materia prima y licor blanco (sulfato de sodio (Na_2SO_4), hidróxido de sodio (NaOH), Sulfuro de sodio (Na_2S) y carbonato de sodio (Na_2CO_3)) como medio de extracción, a este proceso se le denomina proceso Kraft. Después de llevarse a efecto la extracción de la lignina en el digestor, se generan dos corrientes. (fig 1.1):

a) Una corriente (licor negro) compuesta principalmente por lignina y sus derivados hemicelulosas, extractables y reactivos de extracción (D. Fengel et al. 1989), la cual es enviada a un tren de evaporación donde se concentra, de 16% de sólidos a 65%, después de concentrada la solución se manda a una caldera de recuperación como combustible. En la caldera se calcinan los compuestos orgánicos presentes (lignina y derivados, hemicelulosas y extractables) y se obtiene energía además de que se recupera NaOH mas Na_2S en el ciclo del sodio y sulfuro, reactivos de tipo inorgánico que son empleados nuevamente para extracción de la lignina previo acondicionamiento.

b) Y una segunda corriente que consta principalmente de celulosa pigmentada, que pasa por un tren de blanqueo en donde se le elimina el color, en ésta etapa de proceso se genera una corriente líquida altamente coloreada que es enviada a la planta de tratamiento de aguas residuales de la industria.

De la planta de tratamiento, el agua residual que es vertida a los cuerpos receptores sale con las características mostradas en la tabla 1 Al realizar una comparación entre los valores de las descargas de aguas residuales y los límites permitidos por la norma NOM-001-SEMARNAT-1997. Se puede observar que el único parámetro que causa problemas es el color, los demás parámetros se encuentran dentro de norma.

Tabla 1 Caracterización de la corriente de descarga del agua residual

Parámetro	V.P.M. A.C.B	V.P.M D.C.B.	Valores permisibles
-----------	--------------	--------------	---------------------

D.B.O.	92 ppm	20 ppm	75 ppm
D.Q.O.	520 ppm	703 ppm	Sin establecer
Temperatura	30°C	25°C	40 C
Grasas y Aceites	7.5 ppm	5.95 ppm	15 ppm
Materia Flotante	Ausente	Ausente	Ausente
Sólidos Sedimentables	0.90 ml/l	0.0 ml/l	1 ml/l
Sólidos Susp. Tot.	80 ppm	19 ppm	75 ppm
Nitrógeno Total	N.C.	1 ppm	40 ppm
Fósforo Total	N.C.	0.8 ppm	20 ppm
PH	7.6	7.72	5-10
Color	2270 Pt-Co	1620 Pt-Co	1000 sugerido CNA

V.P.M. A.C.B. Valor Promedio Mensual Antes de Construcción reactor lodos activados.
 V.P.M. D.C.B. Valor Promedio Mensual Después de Construcción reactor lodos
 activados. (Mayo del 2003)

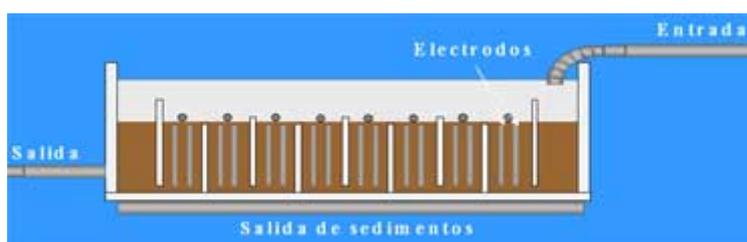
El parámetro de color no está considerado en la norma, pero debido al tipo de proceso es un indicador visual muy importante del grado de contaminación que se vierte al río, generando un impacto negativo en la población.

Actualmente existen tecnologías que eliminan el color del agua residual y al respecto existen numerosas investigaciones sobre tecnologías como; procesos oxidativos con productos químicos, procesos electroquímicos, procesos biológicos, procesos de coagulación-floculación y sistemas de ósmosis inversa y ultra filtración, solo por mencionar algunos. La implementación de algunos de los tratamientos mencionados es costosa, lo que da pie a la búsqueda de nuevas tecnologías con alto grado de eficiencia y con costos relativamente bajos. En la industria de celulosa y papel al sulfato, Martínez et al (1999) realizaron trabajos de investigación usando peróxido de hidrógeno como oxidante y procesos electroquímicos, reduciendo el color de 2400 a menos de 50 UPC para la primer investigación y de 2400 a menos de 200 UPC en la segunda., pero el costo del proceso a nivel industrial, obliga a continuar buscando alternativas más económicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Martínez y Col. [4], diseñaron y construyeron dos prototipos de acrílico de forma rectangular de 4.34 litros de capacidad cada uno. Uno de los prototipos está provisto de ranuras para soportar 28 electrodos metálicos colocados de forma paralela. El otro prototipo (empleado en este estudio) soporta solamente 16 electrodos metálicos, pero contiene placas de acrílico que separan los electrodos (ver figura 1). Los prototipos tienen tres orificios para descarga colocados a diferentes niveles (sólidos sedimentados, agua tratada y espuma).

Fig. 1. Prototipo piloto

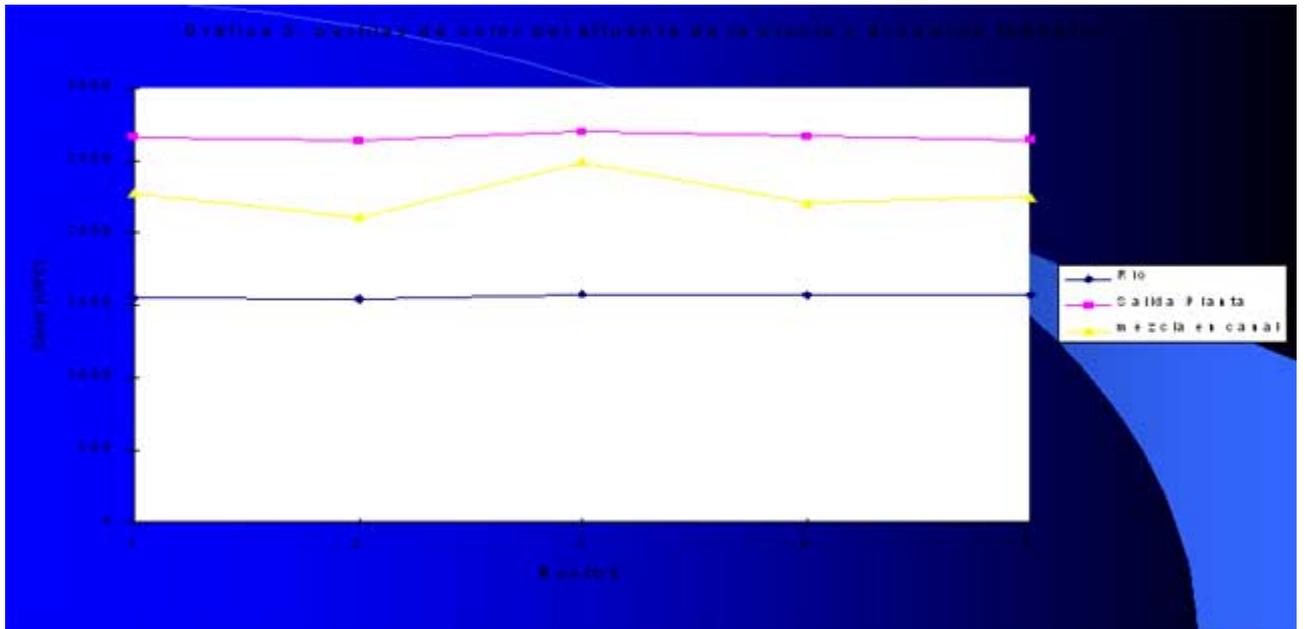


La alimentación de corriente eléctrica a la celda se lleva a cabo con un rectificador de corriente marca Zurich, modelo DPS-2512 con entrada de 127 voltios CA, 60 HZ; y salida de 0-15 voltios CD y máximo de 30 amperios. Las celdas prototipo pueden operar en régimen continuo o por lotes. Los electrodos empleados fueron construidos con lámina de aluminio con las siguientes dimensiones: 20.5X5X0.3 centímetros.

Para hacer posible la cuantificación de los parámetros marcados en la normatividad, se siguieron las técnicas analíticas NMX (Normas Oficiales Mexicanas) correspondientes, solo en algunos parámetros se siguieron técnicas no normadas, pero más simples, como es el caso del Hasch DR 2400 para el color y OD.

Para conocer las condiciones del cuerpo receptor, se realizaron determinaciones en tres puntos del río uno antes de la mezcla con el efluente de la planta, un segundo en el mezclado y un tercero a 100 metros después del mezclado, donde se observó que el efluente de la planta adiciona en promedio 500 unidades de color al flujo del canal, lo que da como resultado un color más oscuro corriente abajo. La gráfica 1 muestra estos valores.

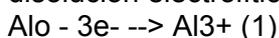
Grafica 1. Condiciones antes y después de la descarga de efluentes.



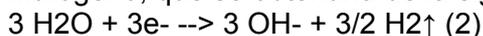
Para el desarrollo del estudio se estructuró un diseño de experimentos de dos factores (voltaje aplicado y tiempo de residencia de la muestra). Se seleccionaron tres niveles de voltaje (2, 4, y 6 voltios) y tres tiempos de residencia (10, 15, y 20 minutos).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En proceso analizado se llevaron a cabo reacciones de oxidación y reducción. Se observó una considerable reducción en el peso del ánodo, que hace suponer una disolución electrolítica del metal de acuerdo a la siguiente reacción:

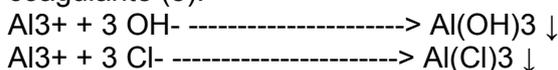


Además, se observó en el cátodo desprendimiento de gas, presumiblemente hidrógeno, que se obtendría de la siguiente reacción[5]:



Las ecuaciones 1 y 2 explican tanto la disminución de peso de los ánodos, como el desprendimiento de gas en los cátodos y de manera parcial el aumento de pH.

En el seno de la solución, se pueden presentar reacciones químicas muy complejas, pero un par de reacciones elementales muy razonables serían aquellas que dan lugar a la formación in situ del hidróxido metálico insoluble, que es considerado el material coagulante (5).



En la Tabla 2 se muestran los valores de inicio y los requeridos por la CNA(Comisión Nacional del Agua), y en la Tabla 3 se presentan los resultados para todos los parámetros analizados. Con estos datos se puede observar para un mismo tiempo y 2 V, el color se incrementa junto con los demás parámetros. Para el mismo tiempo y 6 V el color baja a 720 UPC, los demás parámetros sufren reducciones en su valor de manera general. Para el mismo voltaje y diferente nivel de tiempo, se encontró que la contaminación es función del tiempo, y VCD (Voltaje Corriente Directa).

En la Tabla 2 se muestran los valores típicos de los parámetros analizados en este estudio, y tomados antes del tratamiento. El muestreo se realizó en días y horas diferentes.

Tabla 2: Valor típicos de parámetros antes de tratamiento

prueba	color	PH	conduc	Na+	DT	RAS	SST	DQO	TDS	Al+3	SO4=
1	1697	6.9	1570	195	355	4.5	217	1032	785	0.24	100
2	2396	6.5	1720	198	410	4.8	230	1125	855	0.23	110
3	2713	7.3	1730	197	405	4.7	256	1170	865	0.23	105

Tabla 3. Resultados obtenidos con el diseño experimental empleado, en régimen batch.

PARAMETRO	10 MINUTOS			15 MINUTOS			20 MINUTOS		
	2 V	4V	6 V	2 V	4 V	6 V	2 V	4 V	6 V
Color (UPC)	2254	1123	85	2666	475	98	2400	200	66
DQO (ppm)	1132	900	910	1130	430	415	820	320	290
pH	6.0	7.1	7.82	7.18	8.37	8.3	8.5	8.83	8.33
Conductividad	2074	2015	900	1988	1910	1843	2087	1800	1820
Na+	186	184	187	184	184	175	192	210	235
DT	400	315	296	410	220	178	423	205	170
RAS	4.6	4.9	5.4	4.4	5.2	5	4.8	5.0	5.5
SST	240	135	80	248	120	105	230	146	76
TDS	1020	1006	470	995	1026	920	1010	890	914
Al+3	0.25	0.37	0.42	0.34	4.5	4.2	0.28	5.2	5.5
SO40	100	104	111	102	125	120	105	130	125

Tabla 4. Valores de inicio, para el experimento de tabla 5, en los parámetros analizados y condiciones requeridas por la CNA.

PARAMETRO	TESTIGO	CPD
Color (UPC)	2490	2000
DQO (ppm)	1125	140
pH	6.37	6_9
Conductividad	1720	2000
Na+	198	
DT	410	149
RAS	4.8	6
SST	230	105
TDS	855	46
Al+3	0.23	
SO40	110	46

Tabla 5. Resultados obtenidos con el diseño experimental empleado, en régimen continuo, en planta

PARAMETRO	10 MINUTOS			15 MINUTOS			20 MINUTOS		
	2 V	4V	6 V	2 V	4 V	6 V	2 V	4 V	6 V
Color (UPC)	2495	2100	1900	2520	2050	1740	2510	1800	720
DQO (ppm)	1230	1120	900	1200	910	870	1056	850	436
pH	6.30	6.45	6.46	6.38	6.56	6.56	6.42	7.4	8.6
Conductividad	1720	1728	1650	1725	1632	1512	1725	1500	1480
Na+	198	198	198	198	200	200	200	210	210
DT	412	390	320	400	320	280	380	270	215
RAS	4.6	4.6	4.8	4.8	5.2	5.4	4.9	5.3	5.9
SST	320	270	290	340	287	240	327	260	232
TDS	810	819	780	817	811	706	862	752	750
Al+3	0.24	1.32	3.20	1.2	2.4	4.2	2.1	3.7	5.5
SO40	100	100	105	103	108	112	114	117	120

En cada una de las pruebas realizadas, se observaron ciertas características entorno de este proceso, tales características son:

1. Desprendimiento de gas H₂
2. Formación de espuma en el cátodo (principalmente) debido al desprendimiento de los gases.
3. Al paso del tiempo de exposición del líquido, la espuma se transforma en natas, las cuales permanecen en la superficie del mismo.
4. Al finalizar el proceso se presenta una precipitación de sólidos y la desaparición casi total de natas.
5. Como se puede observar en las tablas 3 y 5, la reducción de contaminantes es mayor en el experimento tipo batch, esto se debe en parte a que la muestra tomada para el análisis del segundo experimento se toma a la salida del equipo, y como el flujo no se detuvo, provoca que los flóculos no tengan suficiente tiempo de residencia para sedimentar. También se puede deber a que las variables de proceso en estas condiciones, cambian a diferencia del experimento tipo batch, en donde las condiciones se encuentran perfectamente controladas.

Las grandes cantidades de espuma generadas en el cátodo, a nivel industrial podrían ser un problema, motivo por el cual se buscaron alternativas para minimizar su producción, una de ellas fue orientando el desplazamiento de los gases para evitar un mayor contacto con el líquido. Se usaron varios materiales para recubrir los cátodos (papel filtro, tela de algodón y malla filtrante de plástico). Siendo esta última la que combina las mejores características, obteniéndose baja producción de espuma. Al cubrir el cátodo con éste material, se redujo el movimiento provocado por el gas producido, de forma tal que los datos obtenidos fueron más uniformes.

Los electrodos positivos (ánodos) sufrieron un desgaste de 1.3%, en tanto que los negativos (cátodos) no sufren desgaste.

Al incrementar el voltaje por arriba de 12 voltios, los electrodos se polarizaron en la mayoría de las veces, empleándose despolarización mecánica, o se invierte el área expuesta de los electrodos, girándolos de tal manera que el área activa se cambie hacia el lado de la placa de acrílico [2].

Al formarse una capa superficial ya sea de óxido o material sedimentable sobre el electrodo, también se tuvieron problemas de polarización, la cual se elimina al limpiar los electrodos.

Al cubrir los electrodos se tuvo una reducción en la formación de espuma, ya que el gas formado no tiene contacto con la masa principal de líquido; y por lo mismo, tiene menos posibilidad de arrastrar material surfactante en la película de las burbujas. También se observó como resultado, una resistencia al paso del fluido, conforme se satura el área de paso de la cubierta, además de la resistencia al flujo de la corriente eléctrica.

En las pruebas se formaron en promedio: 0.087 litros de sedimentos húmedos, y 3.57 grs. de sedimentos secos por litro de agua tratada, el cual se contiene compuestos de aluminio.

Según los análisis realizados por fluorescencia de rayos X el material sólido contiene Al, Si, S y Ca, Como se puede observar, el material sedimentado contiene floculantes, por tal razón se efectuaron pruebas de jarras, usando los sedimentos de las pruebas electroquímicas para el influente al cabletorque. Obteniéndose resultados satisfactorios al agregar 60 grs. de sedimentos a 200 ml. de agua, al reducir el color de 2221 a 285 UPC.

Posteriormente a la prueba de jarras, el material que por segunda vez sedimentó se aplicó en muestras de influente al cabletorque, obteniéndose reducción de color desde 2221 hasta 1850 UPC al adicionar 60 grs. de sedimentos a 200 ml. de agua. También se realizaron pruebas en el equipo de jarras a velocidad controlada.

Después de usar los sedimentos como floculante alternativo, según la prueba CRETIB, estos pueden disponerse para relleno de terrenos en desnivel, o bien como carga mineral; se pueden realizar pruebas para contemplar la posibilidad de usarlos como cargas en la producción de material cerámico.

CONCLUSIONES

- La agitación no es conveniente durante el proceso de reacción, ya que el movimiento rompe los coágulos formados, incrementado el tiempo de sedimentación [7].
- En la electrólisis se forman espumas, por lo que es conveniente cubrir el cátodo para

que el gas formado no agite el agua en tratamiento. La espuma que pueda quedar se puede retirar mecánicamente y juntarse con los sedimentos. Mismos que se pueden aplicar como material sedimentate

- De los resultados podemos concluir que los parámetros más críticos para éste tipo de proceso se redujeron, en forma importante; el color se redujo en un 71 %, la DQO en un 61%, y el Ras se mantiene en el límite. Si consideramos que después de éste tratamiento se continúa con el tratamiento en el clarifloculador, lagunas de aireación y estabilización, para finalmente mandar el agua al río, podríamos asegurar que el agua cumplirá con mucho, los límites establecidos por CNA.
- Para cuidar los costos, es conveniente reducir los parámetros a niveles solicitados por CNA, y tener información que permita en un determinado momento, el poder reducir todavía más los límites marcados.
- En los electrodos de las celdas se manifiesta la formación de espuma y gases. La espuma después de 5 minutos se destruye formando una capa, de ésta una parte se sedimenta y otra queda en la superficie.
- En pruebas adicionales, se demostró que a 70 minutos y VDC de 10 con Amp. de 8 se llegan a valores constantes de color de 60 UPC, pH de 6.46, C. E. de 2000, DQO de 230, RAS de 4.5.
- Cabe recomendar, se continué con el trabajo experimental, con la finalidad de encontrar la cinética de la reacción, con la que se pueda simular el proceso buscando el punto optimo en costo contra NMX.

Bibliografía:

1. Coeuret, F., "¿Usted dijo Ingeniería Electroquímica", Revista del IMIQ, SIN: 0188-7319, AÑO XXXVI VOL. 11-12, Noviembre- Diciembre 1995, pp.7-11.
2. Mantell, C. L., "Electrochemical Engineering", 4th Ed., ISBN: 4656-1962 McGraw-Hill Book Company, Inc. Nueva York; 1962
3. Libby, C. E., "Pulp and Paper Science and Technology, Volume I: Pulp", 5a Ed., McGraw-Hill Book Co. Inv. New York. (1974)
4. Martínez y Col., "Estudio técnico de las descargas contaminantes de la Industria Crisoba Industrial Planta Morelia y Alternativas Para su tratamiento", Revista IMIQ, SIN 0188-7319, Año XLI, Vol. 3-4 Marzo-Abril, PP. 11-19
5. Raub E., y K. Muller K., "Fundamentals of Metal Deposition", Elsevier publication Co. (1967).
6. Boletín Industrial No. 2, Omega News, Primer semestre 1996.
7. Kemmer, N.F.; Mccallion, J., Manual del Agua, Tomo II, "Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones", ISBN: 968-422-517-2, McGraw-Hill, Nalco Chemical Company, 1990.