



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ciencias Ambientales

Programa Doctorado en Ciencias Ambientales mención Sistemas Acuáticos Continentales

**RECUPERACIÓN DE AGUA Y REACTIVOS QUÍMICOS
DESDE EFLUENTES DE BLANQUEO DE PLANTAS DE
CELULOSA UBICADAS EN LA CUENCA DEL RÍO BIOBÍO,
MEDIANTE LA APLICACIÓN DE TECNOLOGÍA DE
MEMBRANAS Y ELECTROOXIDACIÓN**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales mención
Sistemas Acuáticos Continentales

CLAUDIO ANDRÉS SALAZAR NORES

CONCEPCIÓN - CHILE

2014

Profesor Guía: Dr. Claudio Zaror Zaror

Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

Profesores integrantes comisión evaluadora:

Dr. Claudio Zaror
Director Tesis
Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción, Chile



Dra. Gladys Vidal
Evaluador Interno
Facultad de Ciencias Ambientales
Universidad de Concepción, Chile

Dr. Héctor Mansilla
Evaluador Interno
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción, Chile

Dr. Ignasi Sirés
Evaluador Externo
Facultad de Química
Universidad de Barcelona, España



A mi papá y especialmente a Rosa qué, más que una tía,
para mí fue mi mamá.

Esta tesis ha sido realizada con el financiamiento otorgado por:

- Beca para estudios de doctorado en Chile, Conicyt.
- Beca de apoyo a la realización de la tesis doctoral, Conicyt.
- Beca de pasantía doctoral en el extranjero – Becas Chile, Conicyt.
- Beca para asistencia a eventos y cursos cortos en el extranjero, Conicyt.
- Beca de término de tesis doctoral, Conicyt.

Agradecimientos:

Dr. Claudio Zaror

Laboratorio de Productos Forestales, Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Chile.

Dr. Ignasi Sirés

Laboratorio de Electroquímica de Materiales y del Medio Ambiente,
Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de Barcelona, España.

Dr. Héctor Mansilla

Laboratorio de Química Orgánica Ambiental, Departamento de Química Orgánica,
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile.

Dr. Enric Brillas

Laboratorio de Electroquímica de Materiales y del Medio Ambiente,
Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de Barcelona, España.

Dr. Ricardo Salazar

Laboratorio de Electroquímica Medioambiental, Departamento de Ciencias de la Tierra,
Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Chile.

Dra. Gladys Vidal

Grupo de Ingeniería y Biotecnología Ambiental, Departamento de Ingeniería Ambiental,
Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción, Chile.

INDICE DE CONTENIDOS

INDICE DE CONTENIDOS	5
INDICE DE FIGURAS	10
INDICE DE TABLAS	14
NOMENCLATURA	16
RESUMEN	18
ABSTRACT	20
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	22
1. RECURSOS HÍDRICOS Y ESCASEZ DE AGUA	22
2. SITUACIÓN AMBIENTAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA KRAFT BLANQUEADA EN CHILE	24
3. EFLUENTES DE BLANQUEO	26
4. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES	27
4.1 Clasificación de los procesos de filtración por membrana	29
4.1.1 Ultrafiltración	30
4.1.2 Nanofiltración	30
4.1.3 Ósmosis inversa	31
4.2 Fouling de las membranas	31
5. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	32
6. PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	33
6.1 Oxidación Anódica	34
6.1.1 Oxidación anódica directa	35
6.1.2 Oxidación anódica indirecta	36
6.1.3 Materiales de los ánodos	36
6.1.4 Electroodos “activos” y “no activos”: mecanismos de reacción	37
6.1.5 Sobrepotencial de evolución de oxígeno	39
6.1.6 Oxidación anódica indirecta mediante especies de cloro activo	40
CAPÍTULO II: HIPÓTESIS	43
CAPÍTULO III: OBJETIVOS	44
1. OBJETIVO GENERAL	44
2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	44
CAPÍTULO IV: APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS PARA LA RECUPERACIÓN DE AGUA DESDE EFLUENTES DE BLANQUEO SEGREGADOS DE CELULOSA KRAFT	45

1.	RESUMEN	45
2.	INTRODUCCIÓN	45
3.	MATERIALES Y MÉTODOS	48
3.1	Efluentes de blanqueo	48
3.2	Membranas de filtración	48
3.3	Proceso de filtración por membranas	49
3.3.1	Modo recirculación	50
3.3.2	Modo concentración	51
3.4	Parámetros operacionales y eficiencia del proceso de filtración por membranas	51
3.4.1	Presión de transmembra (TMP)	52
3.4.2	Densidad de flujo de permeado (J)	52
3.4.3	Permeabilidad hidráulica	53
3.4.4	Factor de reducción de volumen (VRF)	53
3.4.5	Retención	53
3.4.6	Fouling	54
3.4.7	Requerimiento energético	54
3.5	Caracterización fisicoquímica de los efluentes de blanqueo, permeados y retentados	55
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1	Caracterización fisicoquímica de efluentes de blanqueo	55
4.2	Filtración de efluentes de blanqueo de celulosa	56
4.2.1	Influencia del tiempo de filtración sobre la densidad de flujo de permeado de las membranas de filtración	57
4.2.2	Influencia del factor de reducción de volumen sobre la densidad de flujo de permeado para los efluentes de blanqueo ácido y alcalino	60
4.3	Evaluación del desempeño de la aplicación de la tecnología de membranas para la recuperación de agua desde los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.	62
4.3.1	Fouling	63
4.3.2	Retención	64
4.4	Balance de agua y DQO	66
4.5	Caracterización fisicoquímica de permeados y retentados	68
4.6	Requerimiento energético	73
5.	CONCLUSIONES	74
6.	REFERENCIAS	74

CAPÍTULO V: TREATMENT OF A MIXTURE OF CHLOROMETHOXYPHENOLS IN HYPOCHLORITE MEDIUM BY ELECTROCHEMICAL AOPs AS AN ALTERNATIVE FOR THE REMEDIATION OF PULP AND PAPER MILL PROCESS WATERS..... 78

1.	ABSTRACT	78
2.	INTRODUCTION	79

3.	EXPERIMENTAL	81
3.1	Chemicals	81
3.2	Preparation of the Mixture of Chlorinated Pollutants	82
3.3	Electrolytic Systems	82
3.4	Apparatus and Analytical Procedures.....	83
4.	RESULTS AND DISCUSSION.....	84
4.1	Behavior of Inorganic Chlorinated Species in EAOPs.....	84
4.2	Degradation of Chloromethoxyphenols Solutions in a Pt/Air-Diffusion Cell	88
4.3	Degradation of Chloromethoxyphenols Solutions in a BDD/Air-Diffusion Cell: Effect of Experimental Variables	89
4.4	Identification and Evolution of By-Products in AO-H ₂ O ₂	94
5.	CONCLUSIONS	99
6.	REFERENCES	100

CAPÍTULO VI: ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF SEGREGATED EFFLUENTS FROM THE D-STAGE IN ECF KRAFT CELLULOSE BLEACHING

1.	ABSTRACT	102
2.	INTRODUCTION	103
3.	EXPERIMENTALS AND METHODS	105
3.1	Characterization of acid bleaching effluents	105
3.2	Electrochemical system	106
3.3	Toxicity measurements.....	107
3.3.1	Genotoxic effects	107
3.3.2	Mutagenic effects	107
3.4	Effluents characterization.....	107
4.	RESULTS AND DISCUSSION.....	108
4.1	COD removal by electrochemical oxidation	108
4.2	Effect on Effluent Toxicity.....	114
5.	CONCLUSIONS	115
6.	REFERENCES	115

CAPÍTULO VII: ADVANCED ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ULTRAFILTRATION PERMEATES FROM CELLULOSE BLEACHING EFFLUENTS.....

1.	ABSTRACT	118
2.	INTRODUCTION	119
3.	EXPERIMENTALS AND METHODS	121
3.1	Bleaching effluents	121
3.2	Membrane separation techniques	123
3.3	Electrochemical system	123

3.4	Voltammetry experiments	124
3.5	Calculation of electrodes effective area.....	124
4.	RESULTS AND DISCUSSION.....	125
4.1	Effluents characterization.....	125
4.2	Voltammetry.....	128
4.3	Electrooxidation of alkaline bleaching effluents	128
4.4	Electrooxidation of acid bleaching effluents	134
5.	CONCLUSIONS	139
6.	REFERENCES	139

CAPÍTULO VIII: TREATMENT OF CELLULOSE BLEACHING EFFLUENTS AND THEIR FILTRATION PERMEATES BY ANODIC OXIDATION WITH H₂O₂ PRODUCTION..... 142

1.	ABSTRACT	142
2.	INTRODUCTION.....	143
3.	MATERIALS AND METHODS	146
3.1	Chemicals and real wastewaters	146
3.2	Membrane filtration.....	146
3.3	Electrochemical systems.....	147
3.4	Physicochemical characterization of bleaching effluents, filtration permeates and electrolyzed solutions	147
4.	RESULTS AND DISCUSSION.....	148
4.1	Characterization of raw acid and alkaline bleaching effluents.....	148
4.2	Treatment of raw effluents by AO-H ₂ O ₂ : time course of chlorinated ions and electrogenerated H ₂ O ₂	150
4.3	Treatment of raw effluents by AO-H ₂ O ₂ : time course of organic carbon.....	154
4.4	Characterization of filtration permeates	158
4.5	Combining membrane filtration and AO-H ₂ O ₂ : time course of electrogenerated H ₂ O ₂	161
4.6	Combining membrane filtration and AO-H ₂ O ₂ : time course of organic carbon	161
5.	CONCLUSIONS	163
6.	REFERENCES	164

CAPÍTULO IX: TOXICOLOGICAL EVALUATION OF CELLULOSE BLEACHING EFFLUENTS TREATED BY MEMBRANE FILTRATION AND EAOPs 169

1.	ABSTRACT	169
2.	INTRODUCTION.....	169
3.	EXPERIMENTAL	171
3.1	Effluents	171
3.2	Membrane filtrations	171

3.3	Electrolytic systems.....	171
3.4	Physicochemical characteristics of bleaching effluents	172
3.5	Toxicity measurements.....	172
3.5.1	Bacterial growth	172
3.5.2	Test REC	172
3.5.3	Test Ames (Muta-ChromoPlate)	173
3.5.4	Microtox	173
4.	RESULTS AND DISCUSSION.....	174
4.1	Characteristics of raw acid and alkaline bleaching effluents and their filtration permeates and retentates	174
4.2	Bacterial growth	176
4.3	Test rec	177
4.4	Test ames	178
4.5	Microtox	179
4.5.1	Membrane filtration.....	179
4.5.2	Anodic oxidation	181
5.	CONCLUSIONS	183
6.	REFERENCES	184
CAPÍTULO X: DISCUSIÓN.....		188
1.	RECUPERACIÓN DE AGUA PRESENTE EN EFLUENTES DE BLANQUEO ECF DE CELULOSA KRAFT	188
2.	RECUPERACIÓN DE RECURSOS QUÍMICOS Y/O ENERGÉTICOS	202
3.	EVALUACIÓN AMBIENTAL DE LA PROPUESTA PARA LA RECUPERACIÓN DE AGUA DESDE EFLUENTES DE BLANQUEO ÁCIDO Y ALCALINO.....	203
CAPÍTULO XI: CONCLUSIONES		208
CAPÍTULO XII: REFERENCIAS		210

INDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1: Recursos de agua renovables por año a nivel mundial, estimados hasta el año 2010.	23
Figura 2: Disponibilidad de agua dulce a nivel mundial (m^3 por persona por año), evaluada hasta el año 2007.	23
Figura 3: Indicador de Estrés de Agua en las principales cuencas.	24
Figura 4: Operación de la tecnología de filtración por membranas.	28
Figura 5: Jerarquía de los procesos de tecnología de membranas conducidos por presión.	29
Figura 6: Modelo de filtración por membranas perpendicular (a) y tangencial (b).	32
Figura 7: Diagrama conceptual de un reactor electroquímico.	35
Figura 8: Mecanismo de reacción para la oxidación anódica directa (a) e indirecta (b).	35
Figura 9: Mecanismo de oxidación anódica mediada por especies de cloro activo	41

CAPÍTULO IV

Figura 1: Sistema de filtración en modo recirculación	50
Figura 2: Sistema de filtración en modo concentración	51
Figura 3: Densidad de flujo de permeado (J) en función del tiempo de filtración para el efluente de blanqueo ácido (a) y alcalino (b)	59
Figura 4: Densidad de flujo de permeado (J) en función el factor de reducción de volumen (VRF) para el efluente de blanqueo ácido (a) y alcalino (b)	62
Figura 5: Balance de agua en cada etapa de filtración, con las cargas de DQO (mgO_2) de las corrientes de alimentación, permeado y retentado, para el efluente de blanqueo ácido (a) y alcalino (b)	68

CAPÍTULO V

Figure 1: Evolution of oxychlorine species detected during the electrolysis of 100 mL of solutions at 100 mA cm^{-2} , which were previously prepared in 200 mM NaClO for 14 h at pH 3.0 and 25 °C	87
Figure 2: Normalized DOC removal vs. time for the degradation of 100 mL of 100 mg dm^{-3} DOC of synthetic chloromethoxyphenols solution at pH 3.0 and 25 °C using a Pt/air-diffusion cell	89
Figure 3: Effect of UVA light, current density and ClO^- concentration on normalized DOC removal with time for the AO- H_2O_2 treatment of 100 mL of 100	

mg dm⁻³ DOC of chloromethoxyphenols solutions at pH 3.0 and 25 °C using a BDD/air-diffusion cell 92

Figure 4: Influence of Fe²⁺ and ClO⁻ concentrations on normalized DOC removal with time for the EF and PEF degradations of 100 mL of 100 mg dm⁻³ DOC of chloromethoxyphenols solutions of pH 3.0 using a BDD/air-diffusion cell at 100 mA cm⁻² and 25 °C. 93

Figure 5: UV-vis spectra recorded during the AO-H₂O₂ treatment of 100 mL of 100 mg dm⁻³ DOC of chloromethoxyphenols solutions (prepared with 200 mM NaClO) at pH 3.0 by applying 100 mA cm⁻² at 25 °C. 95

Figure 6: **a** GC chromatogram for the mixture obtained upon transformation of a solution of guaiacol, syringol and vanillin with 100 mg dm⁻³ DOC after exposition to 200 mM NaClO at pH 3.0 and 25 °C for 14 h. **b** GC chromatogram for the above solution after 540 min of AO-H₂O₂ treatment with a BDD/air-diffusion cell at 100 mA cm⁻² and 25 °C. 96

CAPÍTULO VI

Figure 1: Removal of COD from D₀ eucalyptus pulp bleaching effluents. Stainless steel cathode. Current density 2-40 A m⁻², 20 °C, pH 3.0 and 6.8, [COD]₀= 1040 mg dm⁻³. 109

Figure 2: Effect of impeller rotational speed on COD removal from D₀ eucalyptus pulp bleaching effluents. Stainless steel cathode. Graphite anode. Current density 20-40 A m⁻², 20 °C, [COD]₀= 1040 mg dm⁻³. 112

Figure 3: Removal of Chlorine ions from D₀ eucalyptus pulp bleaching effluents. Stainless steel cathode. Current density 20-40 A m⁻², 20 °C, pH 3.0, [Cl⁻]₀= 13 mM. 113

Figure 4: Decomposition of p-chlorobenzoic acid due to hydroxyl free radicals electro-generation. Stainless steel cathode. Current density 50-58 A m⁻². Initial [pCBA] = 3×10⁻³ mM, 20 °C, pH 6.8. 114

CAPÍTULO VII

Figure 1: Typical Elementary Chlorine Free (ECF) Bleaching Sequence, featuring three ClO₂ stages (D), and one Alkaline Oxidative Extraction with O₂ and H₂O₂ (E_{OP}). Countercurrent washing of acid stages. 122

Figure 2: Linear Sweep Voltammetry. 0.5 M Na₂SO₄, at 0.05 V s⁻¹ Scan rate. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode. 128

Figure 3: COD Removal and pH evolution from electrolysis of Alkaline Bleaching Effluent. 2 V. 1.2 mS cm⁻¹. 1.5-1.9 A m⁻². Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode. 131

- Figure 4:** COD Removal and pH evolution from electrolysis of 20 kDa Alkaline Permeate. 2 V. 1.1 mS cm⁻¹. 1.1-1.7 A m⁻². Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode. 131
- Figure 5:** COD Removal and pH evolution from electrolysis of 10 kDa Alkaline Permeate. 2 V. 1.0 mS cm⁻¹. 1.1-1.7 A m⁻². Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode. 133
- Figure 6:** COD Removal and pH evolution from electrolysis of 1 kDa Alkaline Permeate. 2 V. 0.9 mS cm⁻¹. 1.3-1.7 A m⁻². Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode. 133
- Figure 7:** COD Removal and pH evolution from electrolysis of Acid Bleaching Effluent. 2 V. 2.1 mS cm⁻¹. 2.0 A m⁻². Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode. 135
- Figure 8:** COD Removal from electrolysis of 10 kDa Acid Permeate. 2 V. 1.7 mS cm⁻¹. 3.4-4.0 A m⁻². Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode. 136
- Figure 9:** COD Removal from electrolysis of 1 kDa Acid Permeate. 2 V. 1.7 mS cm⁻¹. 2.2 A m⁻². Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode. 136

CAPÍTULO VIII

- Figure 1:** Flow diagram of the elementary chlorine free (ECF) industrial bleaching sequence consisting of (D₀, D₁, D₂) three acidic oxidation stages with chlorine dioxide and (E₁, E₂) two alkaline extraction stages with O₂ and H₂O₂, eventually yielding the acid and alkaline bleaching effluents studied in this work. 144
- Figure 2:** Time course of the concentration of chlorinated ions accumulated during the electrolysis of 200 cm³ of raw bleaching effluents by AO-H₂O₂ using an undivided stirred tank reactor with an air-diffusion cathode and a (a) DSA-RuO₂ or (b) BDD anode, at 12 V and 25 °C. 152
- Figure 3:** Effect of the applied cell voltage on the H₂O₂ concentration accumulated over time during the electrolysis of 200 cm³ of raw bleaching effluents by AO-H₂O₂ using an undivided stirred tank reactor with an air-diffusion cathode and a (a) DSA-RuO₂ or (b) BDD anode, at 25 °C. 154
- Figure 4:** Change of normalized TOC with electrolysis time for the trials shown in Fig. 3. 156
- Figure 5:** (a) Change of normalized TOC vs specific charge and (b) energy consumption per unit volume vs percentage of TOC removal during the electrolysis of 200 cm³ of raw bleaching effluents by AO-H₂O₂ using a DSA-RuO₂ or BDD anode, at 12 V and 25 °C. 158
- Figure 6:** Time course of the H₂O₂ concentration accumulated over time during the

electrolysis of 200 cm³ of filtration permeates by AO-H₂O₂ using a BDD anode, at 12 V and 25 °C. 161

Figure 7: (a) Change of normalized TOC vs time and (b) energy consumption per unit volume vs percentage of TOC removal for the trials shown in Fig. 6. 163

CAPÍTULO IX

Figure 1: Bacterial growth of *E. coli* ATCC 25922 at A₆₀₀ during the exposition to the acid bleaching effluent and its permeates and retentates of membrane filtration. 177

Figure 2: Evaluation of the bioluminescence inhibition of *Vibrio fischeri* during the membrane filtration sequence for acid (a) and alkaline (b) bleaching effluent. Time exposure of 15 min. 180

Figure 3: Evaluation of the luminiscence inhibition of *Vibrio fischeri* during the electrochemical treatment of 200 cm⁻³ of bleaching effluent with BDD/air-diffusion cathode at cell potential of 12 V and 25 °C. Time exposure of 15 min. 183

CAPÍTULO X

Figura 1: Densidad de flujo de permeado (J) en función del tiempo de filtración para el efluente de blanqueo ácido y alcalino. 192

Figura 2: Densidad de flujo de permeado (J) en función del VRF para el efluente de blanqueo ácido y alcalino. 193

Figura 3: Balance de agua y TOC (mg C dm⁻³) durante la UF y NF de efluentes de blanqueo ácido y alcalino. Cuadros punteados representan la diferencia de TOC entre las corrientes de entrada (alimentación) y salida (permeado y retentado) en cada etapa de filtración. 195

Figura 4: Efecto del tiempo de electrólisis (a) y carga eléctrica específica (b) sobre la remoción normalizada de TOC durante la aplicación de oxidación anódica a 200 cm⁻³ de permeados de NF de efluentes de blanqueo ácido y alcalino. 200

Figura 5: Balance de agua para la propuesta de recuperación de agua desde efluentes de blanqueo ácido y alcalino. 201

Figura 6: Inhibición de la bioluminiscencia de *V. fischeri* (%) registrada durante la secuencia de filtración por membranas correspondiente a la propuesta para la recuperación de agua desde efluentes de blanqueo ácido (a) y alcalino (b). 204

Figura 7: Inhibición de la bioluminiscencia de *V. fischeri* (%) registrada durante la aplicación de oxidación anódica a 200 cm⁻³ de permeados de NF de efluentes de blanqueo ácido y alcalino. Ánodo de BDD, cátodo de acero inoxidable, 25 °C. 205

INDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I

Tabla 1: Principales características de los procesos de filtración por membrana conducidos por presión.	31
Tabla 2: Potenciales redox estándar de oxidantes comunes.	33
Tabla 3: Potencial para la reacción de evolución de oxígeno diferentes ánodos, V vs SHE.	40

CAPÍTULO IV

Tabla 1: Propiedades de las membranas nuevas utilizadas en este estudio.	49
Tabla 2: Condiciones de operación para los experimentos de filtración por membrana.	50
Tabla 3: Permeabilidad hidráulica evaluada experimentalmente de las membranas nuevas utilizadas en este estudio.	53
Tabla 4: Caracterización fisicoquímica de efluentes de blanqueo de ácido y alcalino.	55
Tabla 5: Fouling (%) de las membranas de filtración utilizadas, para los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.	64
Tabla 6: Retención (%) registrada durante las etapas de filtración por membrana de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.	66
Tabla 7: Caracterización fisicoquímica de los permeados y retentados obtenidos durante los experimentos de filtración por membranas, para los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.	72
Tabla 8: Concentración de ácidos carboxílicos identificados en el permeado de RO de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.	73
Tabla 9: Consumo energético requerido en cada etapa de filtración por membranas de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino, de acuerdo a Ec. 7, con $\eta = 0.85$.	74

CAPÍTULO V

Table 1: Aromatic compounds, along with their molecular formula, retention time and molecular peak, detected by GC-MS under the conditions of Fig. 6	97
---	----

CAPÍTULO VI

Table 1: Chemical composition of D ₀ stage bleaching raw effluents eucalyptus pulp	108
Table 2: Effect of electrochemical treatment on genotoxic and mutagenic activity of acid (D ₀) bleaching effluent. Electrolysis at 20 °C, pH 4.9 and 50 A m ⁻² . Stainless	

Steel cathode and DSA-Ti/RuO ₂ anode.	111
--	-----

CAPÍTULO VII

Table 1: Ultrafiltration flat membranes used in this study.	123
Table 2: Effluents chemical composition Alkaline Bleaching Effluents.	127
Table 3: Effluents chemical composition Acid Bleaching Effluents.	127
Table 4: Electrochemical Oxidation of Bleaching Effluents. Dual Cells, 2 V, 20 °C. 60 min treatment.	130
Table 5: Comparison of specific energy consumption from selected studies.	138

CAPÍTULO VIII

Table 1: Properties of the membranes used in this study.	147
Table 2: Characteristics of the raw acid and alkaline bleaching effluents.	150
Table 3: Characteristics of the filtration permeates obtained from acid and alkaline bleaching effluents before electrochemical treatment in the system equipped with a BDD anode and an air-diffusion cathode.	160

CAPÍTULO IX

Table 1: Properties of the membranes used in this study	171
Table 2: Physicochemical characterization of bleaching effluents and filtration permeates and retentates.	175
Table 3: Genotoxic activity of the acid bleaching effluent and permeates and retentates of UF 10 kDa and NF.	178
Table 4: Mutagenic activity of the acid bleaching effluent and permeates and retentates of 10 kDa and NF filtration using Muta-ChromoPlate Dilution 1:10.	179

CAPÍTULO X

Tabla 1: Caracterización fisicoquímica de efluentes de blanqueo de ácido y alcalino	190
Tabla 2: Fouling (%) y Retención (%) de las membranas de filtración seleccionadas para la propuesta de recuperación de agua desde efluentes de blanqueo ácido y alcalino.	194
Tabla 3: Caracterización fisicoquímica de los permeados y retentados obtenidos durante los experimentos de filtración por membranas, para los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.	197
Tabla 4: Generación de ClO ₂ ⁻ (ton / d) mediante la aplicación de oxidación anódica con ánodo DSA-RuO ₂ a los efluentes de blanqueo ácido y alcalino	203

NOMENCLATURA

Acrónimos

AO	Anodic oxidation
AO-H ₂ O ₂	Anodic oxidation with electrogenerated H ₂ O ₂
AOPs	Advanced oxidation processes
AOX	Adsorbable organic halides
BDD	Boron doped diamond
BOD ₅	Biological oxygen demand
COD	Chemical oxygen demand
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
DSA	Ánodo dimensionalmente estable
EAOPs	Electrochemical advanced oxidation processes
ECF	Elementary chlorine free
EF	Electro-Fenton
GC-MS	Gas chromatography coupled with Mass Spectrometry
HPLC	High performance liquid chromatography
MF	Microfiltración
MWCO	Molecular weight cut-off
NF	Nanofiltración
PEF	Photoelectro-Fenton
ppm	Partes por millón (mg dm ⁻³)
RO	Ósmosis inversa
ROS	Reactive oxygen species
SHE	Standard hydrogen electrode
TCF	Totally chlorine free
TMP	Presión de membrana
TOC	Total organic carbon
UF	Ultrafiltración
UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura
UV-vis	UV-vis spectrometry
VRV	Factor de reducción de volumen

Símbolos

A	Área de membrana
C _f	Concentración de DQO en la alimentación

C_p	Concentración de DQO en el permeado
D	Etapa de oxidación con ClO_2
E	Etapa de extracción alcalina con H_2O_2
I	Intensidad de corriente
j	Densidad de corriente
J	Densidad de flujo de permeado
J_{20}	Flujo de permeado normalizado a 20 °C
J_T	Flujo medido experimentalmente
Q	Flujo de carga
R	Compuesto orgánico
V	Volt
V_f	Volumen de alimentación
V_p	Volumen de permeado
V_r	Volumen de retentado
V_s	Volumen de la solución



RESUMEN

Durante los últimos años, la industria de la celulosa ha experimentado numerosas modificaciones en sus procesos, con el objeto de disminuir el consumo neto de agua en las plantas de celulosa kraft. Debido a esto, actualmente se requieren aproximadamente 30 m³ de agua por tonelada de pulpa producida; sin embargo, este desarrollo no ha estado exento del aumento en la demanda de celulosa kraft blanqueada, es por esto que, las descargas de contaminantes orgánicos e inorgánicos a los sistemas fluviales se han mantenido relativamente constantes, provocando considerables impactos ambientales que se traducen en alteraciones fisiológicas en peces, macroinvertebrados y plancton, como consecuencia del aumento de color, temperatura y sustancias tóxicas descargadas a los ríos por los residuos industriales líquidos provenientes de las plantas de celulosa. Por otro lado, el aumento de la temperatura en las últimas décadas, por causa del cambio climático, ha provocado una significativa reducción en el potencial hídrico de la cuenca del río Biobío, la cual sustenta la mayor cantidad de plantas de celulosa del país, provocando, de esta forma, una alta vulnerabilidad del proceso productivo ante períodos de escasez de agua, además de generar una considerable reducción de la capacidad de dilución del cuerpo de agua receptor. Es por esto que es de suma importancia el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan reducir el consumo neto de agua en las plantas de celulosa kraft y, del mismo modo, disminuir la descarga de residuos líquidos a los cuerpos de agua receptores.

Dentro de este contexto, el objetivo principal de este proyecto de investigación doctoral consistió en la evaluación técnica y ambiental de la aplicación de la tecnología de filtración por membranas y procesos electroquímicos de oxidación avanzada (EAOPs) para la recuperación de agua y recursos químicos y/o energéticos presentes en efluentes de blanqueo segregados generados durante las etapas de blanqueo ECF de celulosa kraft.

De este modo, efluentes de blanqueo ácido, generados en la etapa de oxidación con ClO₂ en condiciones ácidas, y efluentes de blanqueo alcalino, generados en la etapa de extracción alcalina con H₂O₂, fueron sometidos a una secuencia de filtración por membranas de ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO) con el objeto de evaluar la capacidad de los sistemas de filtración para depurar ambos efluentes de blanqueo. Los resultados obtenidos demostraron que variables como pH del efluente de blanqueo y factor de reducción de volumen (VRF) presentaron una menor influencia sobre el desempeño de los sistemas de filtración por membrana, a diferencia de la composición fisicoquímica de las membranas y distribución de los compuestos orgánicos presentes en el efluente de blanqueo, las que resultaron tener una gran influencia sobre la capacidad de los sistemas de filtración por membrana para ser aplicados en el tratamiento de ambos efluentes de blanqueo. Los volúmenes de permeado obtenidos en la etapa de RO correspondieron al 20 y 26 % del volumen utilizado como alimentación en la etapa de UF 20 kDa del efluente de

blanqueo ácido y alcalino, respectivamente. Sin embargo, la concentración de materia orgánica presente en los permeados de RO disminuyó considerablemente para ambos efluentes de blanqueo, alcanzando porcentajes de remoción iguales al 95 y 97 % de la DQO presente en la alimentación durante la etapa de UF 20 kDa del efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente.

La aplicación de EAOPs para la degradación de clorometoxifenoles demostró la alta habilidad oxidativa de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) heterogéneos para degradar compuestos organoclorados presentes en efluentes de blanqueo de celulosa, alcanzando un 92 % de mineralización con BDD/air-diffusion cathode, con 100 mA cm^{-2} y 540 min de electrólisis, en comparación con la eficiencia registrada por los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) homogéneos durante la aplicación de electro-Fenton y fotoelectro-Fenton, debido a la presencia de reacciones no deseadas entre las especies de cloro activo y el H_2O_2 electrogenerado en el cátodo. Con respecto a la aplicación de oxidación anódica para el tratamiento electroquímico de efluentes de blanqueo ácido y alcalino, los resultados demostraron la alta habilidad oxidativa presentada por BDD($\cdot\text{OH}$) para la degradación de compuestos orgánicos presentes en efluentes de blanqueo y permeados obtenidos en las etapas de UF, NF y RO, debido a la alta producción de radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ con mayor poder oxidativo generados durante el tratamiento electroquímico, en comparación con ánodos activos, tales como: Pt, grafito, DSA-RuO₂ y DSA-Pt.

La evaluación toxicológica de los efluentes de blanqueo segregados fue llevada a cabo con *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Salmonella typhimurium* y *Vibrio fischeri*. La aplicación de sistemas de tratamiento integrados, con tecnología de membranas y EAOPs, demostró que además de alcanzar altos porcentajes de remoción de materia orgánica contenida en ambos efluentes de blanqueo, también permitieron obtener altos porcentajes de remoción de la toxicidad presente en dichas aguas residuales. La aplicación de AO-H₂O₂ con ánodo DSA-RuO₂ permitió la formación de 2466.9 y 2418.7 ppm de ClO₂⁻ desde el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente, lo que permitiría una considerable disminución del ClO₂ consumido en el proceso productivo, gracias a su potencial reutilización en la etapa oxidativa de la secuencia de blanqueo ECF. En relación a la recuperación de recursos energéticos, el alto contenido de agua presente en los retentados obtenidos en las etapas de UF, NF y RO, impide que sean derivados a la caldera de biomasa para la obtención de energía, por lo que deben ser tratados mediante sistemas de tratamiento convencionales, además de sistemas de tratamiento terciarios para la remoción de compuestos orgánicos de interés ambiental. La estrategia propuesta en este estudio para la recuperación de agua desde efluentes de blanqueo segregados de celulosa kraft, la cual consiste en la integración de etapas de UF, NF y oxidación anódica con ánodo BDD y cátodo de acero inoxidable, permitiría la recuperación de 71733 m³ / d, lo que corresponde al 55.2 % del consumo de agua registrado diariamente por la planta celulosa kraft de madera dura evaluada en este estudio.

ABSTRACT

In recent years, the pulp and paper industry has experienced many changes in their processes in order to reduce the consumption of water in kraft pulp mills. Because of this, currently about 30 m³ of water are required per ton of pulp produced; however, this development has not impeded the increase in demand for bleached kraft pulp, which is why the discharges of organic and inorganic pollutants to aquatic systems have remained relatively constant. This causes significant environmental impacts that result in physiological alterations in fishes, macroinvertebrates and plankton, as a result of increased colour, temperature and toxic substances discharged into rivers by industrial wastewater from pulp mills. On the other hand, the increase in temperature in recent decades due to climate change has caused a significant reduction in the water potential of the basin of the Biobío river, which supports the largest number of pulp mills in the country. As a result, the production process becomes therefore highly vulnerable to periods of water scarcity and, moreover, the dilution capacity of the receiving water body is considerably reduced. It is for this reason that it is important to develop new technologies to reduce the consumption of water in kraft pulp mills and, likewise, reduce the discharge of wastewater into receiving water bodies.

Within this context, the main objective of this doctoral research project consisted of technical and environmental evaluation of the application of membrane filtration technology and electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for recovery of water and chemical and/or energy resources present in segregated bleaching effluents generated during the ECF bleaching stages of kraft pulp.

Thus, acid bleaching effluents, generated in the oxidation stage with ClO₂ in acidic conditions, and alkaline bleaching effluents, generated in the alkaline extraction stage with H₂O₂, were subjected to a sequence of membrane filtration of ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) in order to evaluate the ability of filtration systems to purify both bleaching effluent. The results showed that variables such as pH of the bleaching effluent and volume reduction factor (VRF) had a lower influence on the performance of membrane filtration systems to purify both bleaching effluents, as opposed to the physicochemical composition of the membranes and the distribution of organic compounds in the bleaching effluent, which turned out to have a great influence on the capacity of membrane filtration systems to be applied. The volumes of permeate obtained in RO stage corresponded to 20 and 26 % of the volume used as feed in the UF 20 kDa stage of the acid and alkaline bleaching effluent, respectively. However, the concentration of organic matter in the RO permeates decreased significantly for both bleaching effluents, reaching percentages of removal equal to 95 and 97 % of the COD present in the feed of the UF 20 kDa stage of the acid and alkaline bleaching effluent, respectively.

The application of EAOPs for degradation of chloromethoxyphenols showed high oxidative ability of heterogeneous hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) to degrade organochlorine compounds in pulp bleaching effluents, reaching 92 % mineralization with BDD/air-diffusion cathode, with 100 mA cm^{-2} and 540 min of electrolysis, in comparison with the efficiency recorded by homogeneous hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) during the application of electro-Fenton and photoelectro-Fenton, due to the presence of unwanted reactions between the active chlorine species and electrogenerated H_2O_2 . With regard to the application anodic oxidation for the electrochemical treatment of acid and alkaline bleaching effluents, results showed high oxidative ability of BDD($\cdot\text{OH}$) for the degradation of organic compounds in bleaching effluents and permeates obtained from UF, NF and RO stages, due to the high production of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) with higher oxidative ability generated during the electrochemical treatment, in comparison with active anodes, such as: Pt, graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt.

Toxicological assessment of segregated bleaching effluents was carried out with *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Salmonella typhimurium* y *Vibrio fischeri*. The application of integrated treatment systems, with membrane technology and EAOPs, showed that, in addition to achieving high rates of removal of organic matter in both bleaching effluents, also allowed high percentages of removal of the toxicity present in the acid and alkaline bleaching effluents. The application of AO-H₂O₂ with DSA-RuO₂ anode allowed the formation of 2466.9 and 2418.7 ppm ClO₂⁻ from the acid and alkaline bleaching effluents, respectively, which would allow a significant reduction of ClO₂ consumed in the production process due to its potential reuse in the oxidative stage of the ECF bleaching sequence. In relation to the recovery of energy resources, the high water content present in the retentates obtained in UF, NF and RO stages did not allow them to be sent to the biomass boiler for the production of energy, so they must be treated by conventional treatment systems, in addition to tertiary treatment systems for the removal of organic compounds of environmental interest. The strategy proposed in this study for water recovery from segregated bleaching effluents of kraft pulp mills, which consists in integrating of UF and NF stages and anodic oxidation with BDD anode and stainless steel cathode, allow recovery of $71733 \text{ m}^3 / \text{d}$, corresponding to 55.2 % of water consumption recorded daily by the hardwood kraft pulp mill evaluated in this study.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1. RECURSOS HÍDRICOS Y ESCASEZ DE AGUA

En la actualidad, el agua se ha convertido en un recurso natural crítico desde que todas las actividades sociales, económicas e industriales dependen de ella. Todas estas actividades, que conducen al desarrollo de la sociedad, también contribuyen a las decisiones políticas y económicas que tienen directa relación sobre la gestión de los recursos hídricos en cada país y, de este modo, influyen la cantidad y calidad del agua disponible para los diversos servicios ecosistémicos requeridos por estas actividades (UNESCO, 2012).

Junto con el desarrollo económico e industrial que experimentan las sociedades modernas, el crecimiento de la población también incrementa la demanda de estándares de vida que aumentan significativamente la presión sobre el recurso hídrico (Gunasekara et al., 2014), debido a los mayores requerimientos para irrigación, energía, industria y uso doméstico, entre otros.

Si bien, la disponibilidad de agua depende fuertemente de la región geográfica, según la Figura 1, donde se demuestra que el continente africano presenta los menores volúmenes renovables de agua por año, todos los factores indicados anteriormente se agudizan cuando el agua constituye el principal medio a través del cual el cambio climático influye los ecosistemas que sustentan el bienestar de las sociedades a nivel mundial (Gunasekara et al., 2014), debido a las alteraciones de la temperatura y condiciones climáticas que afectan la disponibilidad y distribución de las precipitaciones y regímenes hídricos de sistemas acuáticos fluviales, además de disminuir la calidad del agua (UNESCO, 2012).

Si consideramos la población de cada país, es posible realizar una clasificación según la disponibilidad anual de agua dulce. La Figura 2 muestra la disponibilidad de agua dulce en m^3 por persona por año a nivel mundial, donde nuevamente el continente africano presenta la mayor cantidad de países con escasa disponibilidad de agua dulce (Gunasekara et al., 2014), a diferencia de América, donde existe una disponibilidad de agua dulce mayor a 15000 m^3 por persona por año en todos los países de la región.

Por otro lado, el estrés del agua, el cual está relacionado con el uso agrícola, industrial y doméstico del agua disponible en cada región en relación a los suministros renovables de agua desde la precipitación, ríos y aguas subterráneas, es determinado por cuenca según el Indicador de Estrés de Agua (UNESCO, 2012), de acuerdo a la Figura 3, donde es posible observar que, a diferencia de las cuencas hidrográficas del sur, las cuencas hidrográficas del norte de Chile se encuentran dentro de la clasificación de moderadamente explotadas, fuertemente explotadas e incluso sobre explotadas, considerando el uso agrícola, industrial

y doméstico al cual están expuestas.

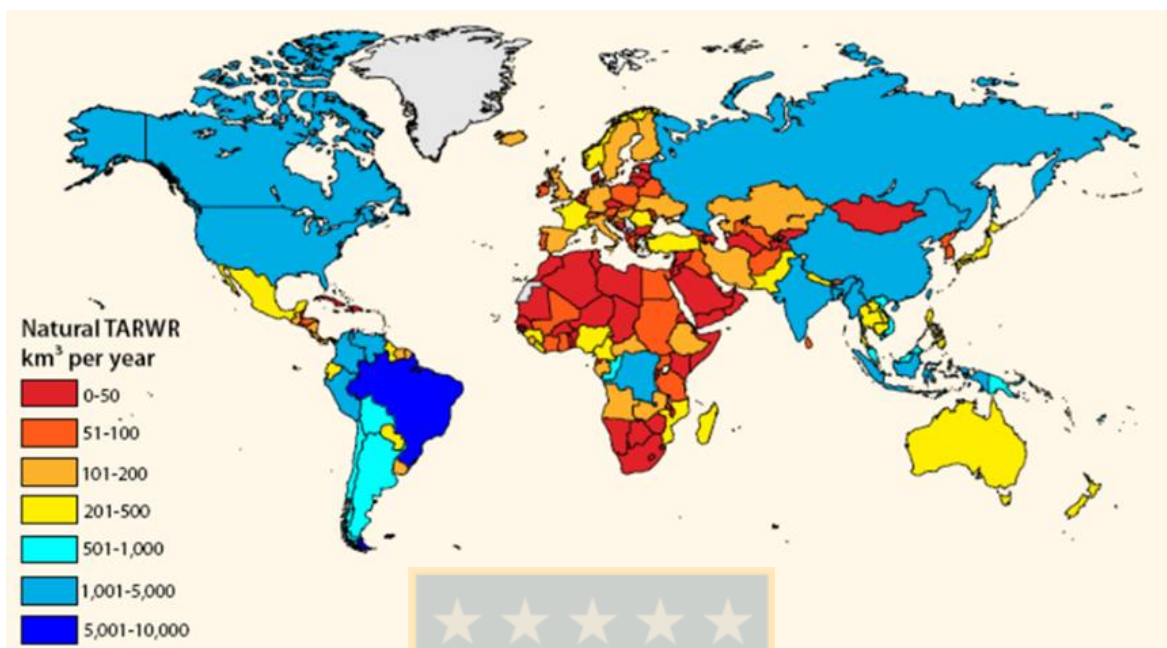


Figura 1: Recursos de agua renovables por año a nivel mundial, estimados hasta el año 2010 (UNESCO, 2012).

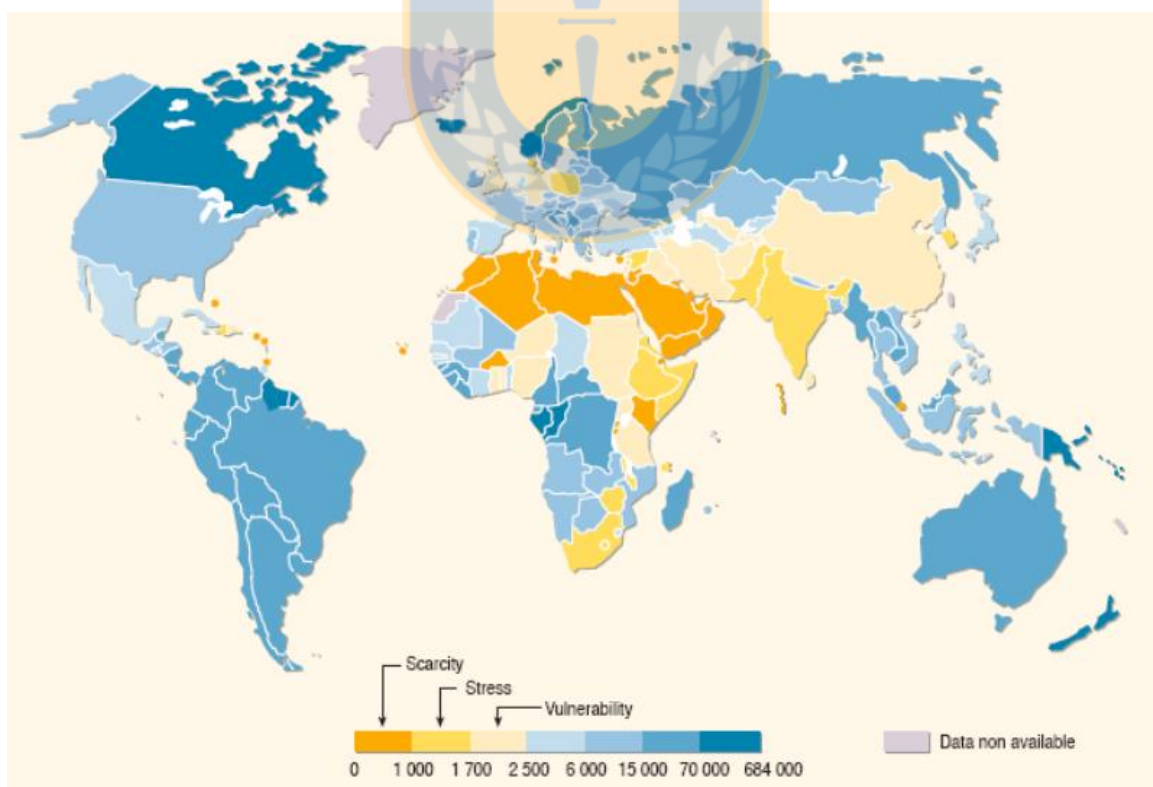


Figura 2: Disponibilidad de agua dulce a nivel mundial (m³ por persona por año), evaluada hasta el año 2007 (UNESCO, 2012).

En el caso de la cuenca del río Biobío, el Indicador de Estrés de Agua indica que esta cuenca se encuentra clasificada como “fuertemente explotada”. Esta clasificación demuestra que la fuerte presión ejercida por la población y por el desarrollo productivo e industrial, a través de las mayores demandas del recurso hídrico generadas por el sector doméstico, hidroeléctrico, agrícola, forestal, turístico y deportivo en la cuenca del río Biobío, además de la contaminación difusa y puntual, la cual está relacionada con la recepción de aguas residuales industriales y municipales, han alterado significativamente la calidad y cantidad de agua en este ecosistema lótico.

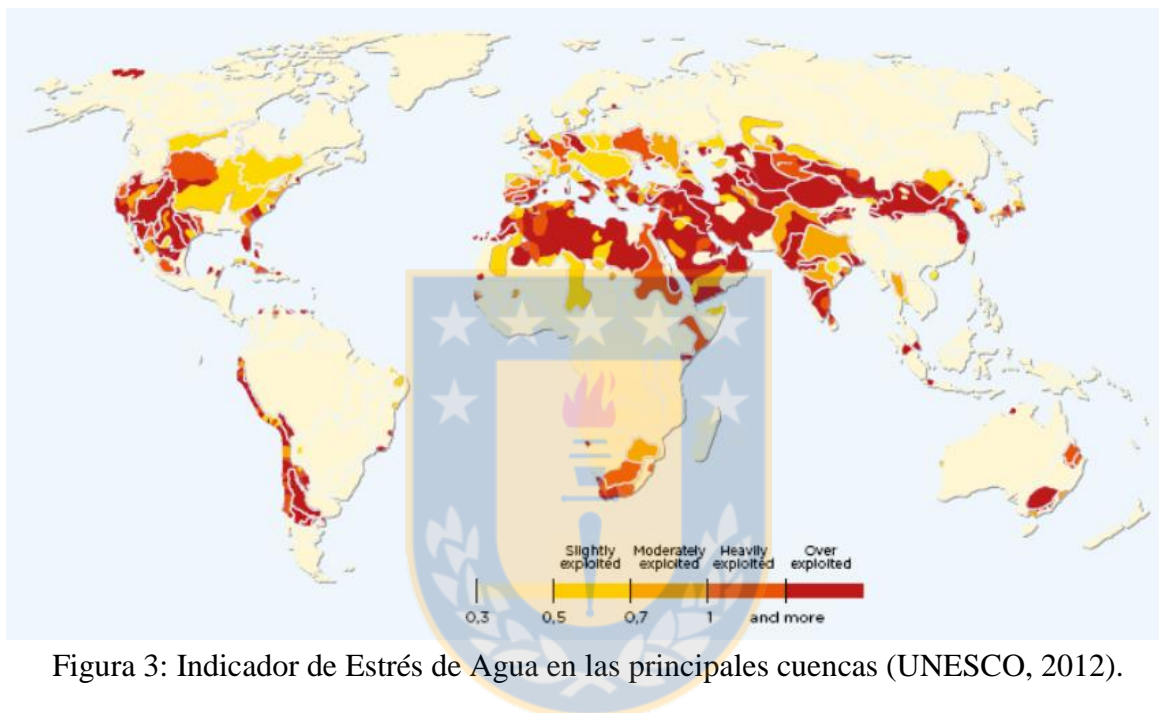


Figura 3: Indicador de Estrés de Agua en las principales cuencas (UNESCO, 2012).

Es por esto que es de suma importancia la necesidad de implementar medidas que permitan gestionar de forma eficiente el uso de agua por los diversos sectores productivos que desarrollan sus actividades en la cuenca del río Biobío. Esto, debido a que el enfoque tradicional, en donde se asume que el agua es más importante para la población que para el ecosistema, generando un conflicto con las necesidades de la sociedad, debe ser modificado por un enfoque integrado que permita una gestión adecuada del recurso hídrico en la cuenca del río Biobío, considerando los servicios ecosistémicos, de tal manera de conservar la cantidad y calidad del agua presente en la cuenca.

2. SITUACIÓN AMBIENTAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA KRAFT BLANQUEADA EN CHILE

El considerable desarrollo que ha experimentado la industria de la celulosa, debido a las crecientes necesidades de la sociedad moderna, ha traído consigo un incremento en la

presión ejercida, por este sector productivo, sobre los recursos naturales que son utilizados en la producción de celulosa kraft blanqueada, destacándose principalmente, el recurso hídrico (Wang et al., 2007). Con la implementación de nuevas tecnologías y modificaciones en los procesos, realizadas con el objeto de disminuir el consumo neto de agua en las plantas de celulosa kraft, ha sido posible disminuir los requerimientos de este recurso desde 100 m³/ton pulpa producida, típicos en la década de los años 80, hasta alcanzar entre 20 y 40 m³/ton pulpa producida (Pizzichini et al., 2005), que es la demanda específica de agua de las plantas de celulosa más modernas. Por lo demás, la totalidad de las plantas de celulosa kraft chilenas ha introducido sistemas de blanqueo libres de cloro elemental (ECF) y sistemas de tratamiento biológicos de efluentes, lo que permitió reducir la concentración de compuestos orgánicos en los efluentes descargados a los ríos. Sin embargo, a pesar de la significativa reducción en flujo y carga específica, la demanda de celulosa kraft blanqueada también ha aumentado significativamente, lo que ha generado un aumento en la producción por planta. Es por esto que todas las medidas adoptadas para disminuir el consumo de agua, así como también la carga contaminante presente en los efluentes, con el objeto de minimizar el impacto ambiental de este sector productivo, no son significativas y la presión sobre los sistemas fluviales sigue en aumento.

Durante la última década, la industria celulósica chilena duplicó su producción, alcanzando actualmente 5 millones de toneladas por año, con un significativo aporte al PIB nacional. La planta de celulosa Santa Fe, ubicada en la comuna de Nacimiento, Región del Biobío, aumentó su producción de celulosa kraft blanqueada, gracias a la instalación de la línea II, alcanzando actualmente una producción de 1.140.000 ton celulosa/año, del mismo modo, el consumo de agua de esta planta aumentó hasta 130.000 m³/día, lo que genera grandes volúmenes de efluentes descargados al río Biobío (120.000 m³/día), con considerables cargas contaminantes, tales como: 12.045 ton DQO/año, 197 ton AOX/año, 259 ton nitrógeno/año y 87.6 ton fósforo/año (CONAMA, 2004). Por otro lado, la gran cantidad de agua requerida en el proceso (Amat et al., 2005; Afzal et al., 2008; Asghar et al., 2008; González-García et al., 2009), que para la planta Santa Fe corresponde aproximadamente a 40 m³/ton pulpa producida (CONAMA, 2004) y la tendencia a la reducción del potencial hídrico en la cuenca del río Biobío a lo largo del siglo XX, junto con el aumento de la temperatura debido al cambio climático, que alcanza a 0.18 °C/década (Stehr, 2008), generan, en la actualidad, una de las mayores amenazas que enfrenta este sector productivo, relacionada directamente con la escasez del recurso hídrico, que se agudiza, principalmente, en los períodos de estiaje.

Además, debido a la gran carga contaminante presente en los efluentes de celulosa, caracterizada por: demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (TOC), fenoles, sólidos suspendidos (SS), toxicidad, nutrientes, halógenos orgánicos adsorbibles (AOX) y color, que son descargados a los cuerpos de agua receptores (Pokhrel & Viraraghavan, 2004; Calvo et al., 2007; Catalkaya

& Kargi, 2007; Ma et al., 2007; Wang et al., 2007; Patel & Suresh, 2008; Rodrigues et al., 2008; Deshmukh et al., 2009; González-García et al., 2009; Shaw & Lee, 2009; Zaided & Bellakhal, 2009), este sector productivo es responsable de provocar numerosos impactos ambientales sobre los sistemas fluviales receptores de los residuos líquidos (Catalkaya & Kargi, 2007; Ma et al., 2007; Wang et al., 2007; Asghar et al., 2008; Rodrigues et al., 2008; El-Ashtoukhy et al., 2009; González-García et al., 2009; Khansorthong & Hunsom, 2009), cuyos efectos sobre la calidad del agua, tales como: problemas de color y temperatura y el incremento de sustancias tóxicas que generan alteraciones fisiológicas en peces, macroinvertebrados y plancton, además de afectar al ecosistema terrestre (Pokhrel & Viraraghavan, 2004; Karrasch et al., 2006; Catalkaya & Kargi, 2007; Rodrigues et al., 2008; Shaw & Lee, 2009), se agudizan en períodos de bajo caudal de los ríos. Esto ha motivado el desarrollo de nuevos procesos y sistemas de tratamiento de efluentes que permitan compatibilizar la actividad industrial con las capacidades del sistema natural. Es por esto que es de suma importancia identificar nuevas opciones tecnológicas y modificaciones en los procesos, que permitan reducir aún más el consumo neto de agua en una planta de celulosa kraft blanqueada y el flujo másico de contaminantes orgánicos e inorgánicos descargados a los cuerpos de agua receptores, mediante una adecuada reutilización o reciclaje de los efluentes segregados de la etapa de blanqueo en su origen.

3. EFLUENTES DE BLANQUEO

Durante la década de 1980, los reactivos químicos utilizados en el blanqueo de celulosa kraft fueron principalmente cloro molecular (Cl_2) e hipoclorito (ClO^-); sin embargo, en dicho período, dioxinas policloradas, furanos y otros compuestos orgánicos tóxicos fueron identificados en los efluentes de celulosa como productos de reacción de estos agentes oxidantes con la lignina residual presente en las pulpas kraft derivadas al proceso de blanqueo. Esto originó el desarrollo e implementación de nuevas tecnologías de blanqueo en casi la mayoría de las plantas de celulosa a nivel mundial, dando lugar al proceso de blanqueo libre de cloro elemental (ECF) y libre de cloro total (TCF), en donde el Cl_2 fue sustituido por ClO_2 y/o H_2O_2 , O_3 y enzimas (Ali & Sreekrishnan, 2001; Calvo et al., 2007), lo que permitió una reducción entre el 20 y 25% de la DQO contenida en los efluentes de blanqueo (Barboza et al., 2004). No obstante, la completa eliminación de reactivos químicos basados en cloro de las operaciones de blanqueo de pulpa kraft no es posible debido a la gran dificultad en el control del blanqueo TCF; por lo demás, esta tecnología también es responsable de la producción de pulpas con baja resistencia mecánica y bajo grado de blancura en el producto final. De este modo, el blanqueo ECF alcanza un 75% del total de la pulpa química producida a nivel mundial y ha desplazado gradualmente al blanqueo con Cl_2 ; a pesar de esto, el blanqueo TCF mantiene un 5% de la producción de pulpa química blanqueada y es principalmente utilizado en Alemania (Calvo et al., 2007).

La secuencia $D_0E_1D_1E_2D_2$ puede ser considerada como representativa del blanqueo ECF convencional, donde D corresponde a una etapa de oxidación con ClO_2 en condiciones ácidas y E representa una etapa de extracción alcalina con H_2O_2 . Debido a la fragmentación y oxidación de la lignina, por efecto de la acción del ClO_2 , grupos carboxilos hidrofílicos son obtenidos y, de esta forma, se incrementa la solubilidad de la lignina (Calvo et al., 2007). Por otro lado, al reaccionar el ClO_2 con la lignina, son formadas algunas moléculas de Cl_2 ; dichas moléculas contribuyen con el blanqueo de la pulpa, pero además son responsables de la generación de la mayoría de los aproximadamente 1000 compuestos orgánicos clorados presentes en los efluentes de blanqueo de celulosa, de los cuales solo 300 han logrado ser identificados (Munro, 1994; Carrasco, 2004). En una planta de celulosa kraft blanqueada típica, el efluente E_2 es reutilizado en la etapa E_1 y, del mismo modo, el efluente D_2 y reusado en la etapa D_1 y D_0 ; es por esta razón que los efluentes E_1 y D_0 presentan una elevada DQO y color, debido a que contienen la mayoría de los compuestos orgánicos clorados y no clorados (Calvo et al., 2007), tales como: ácidos grasos y resínicos, fenoles, guaiacoles, catecoles, alcoholes, aldehídos, cetonas, dioxinas, furanos e hidrocarburos alifáticos y aromáticos (Munro, 1994; Ali & Sreekrishnan, 2001; Carrasco, 2004).

A pesar de que las características fisicoquímicas de un determinado efluente de blanqueo, dependen de: las especies forestales utilizadas, tecnología aplicada, secuencia de blanqueo, cantidad de agua utilizada en el proceso y prácticas de gestión y recuperación de agua mediante la recirculación de efluentes internos; los sistemas de tratamiento secundarios, basados en tratamientos biológicos, tales como: lodos activos y lagunas aireadas, son los comúnmente utilizados en la mayoría de plantas de celulosa para tratar dichos efluentes; sin embargo, estos sistemas de tratamiento no son capaces de remover las considerables cargas de color, DQO, sólidos suspendidos y compuestos recalcitrantes (Mänttari et al., 2006; Yeber et al., 2007; Afzal et al., 2008; Lagos et al., 2009; Zhang et al., 2009), lo que lleva a la necesidad de implementar sistemas de tratamiento terciario para la remoción de color, DQO y compuestos organoclorados de alto peso molecular (mayor a 1000 Da). Dentro de estos sistemas de tratamiento, la tecnología de filtración por membrana y procesos de oxidación avanzada, han sido señalados como sistemas de tratamiento altamente eficientes en la depuración de efluentes celulósicos (Mänttari et al., 2006; Ma et al., 2007; Eskelinen et al., 2010); no obstante, se debe considerar la naturaleza y caracterización fisicoquímica del efluente en cuestión y las condiciones operacionales del sistema de tratamiento utilizado.

4. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Las membranas han ganado un importante lugar en la tecnología química y son usadas en

un amplio rango de aplicaciones. Dentro de esta tecnología, la propiedad clave que es explotada en una membrana de filtración, es su habilidad para controlar la tasa de permeación de una determinada especie química a través de ella, por lo que en las aplicaciones de separación el objetivo es permitir que un componente de una mezcla se filtre libremente a través de la membrana, mientras se obstaculiza la permeación de otros componentes presentes en la alimentación (Baker, 2004; de Morais Coutinho et al., 2009). En el caso del tratamiento de aguas residuales de origen industrial, donde las membranas pueden ser utilizadas para separar los contaminantes en su origen, los efluentes (corriente de alimentación) son filtrados por una membrana, y, dependiendo de las condiciones operacionales y características de la membrana, permiten la obtención de un permeado (o filtrado), con una menor concentración de contaminantes que la presente en la alimentación, y un retentado (o concentrado) con una concentración mayor de contaminantes (Figura 4). Por otro lado, la tecnología de membranas ofrece la ventaja de operar a temperatura ambiente, además de un alto nivel de purificación de los efluentes tratados (dependiendo del tipo de membrana utilizada) y un relativo bajo costo de instalación y operación (Coulson & Richardson, 2002; Gómez et al., 2006; Nataraj et al., 2007; de Morais Coutinho et al., 2009); además, debido al desarrollo de “módulos de membrana” los cuales fueron diseñados para incrementar el área de las membranas y de esta forma aumentar la separación de los compuestos de interés, se ha reducido considerablemente la necesidad de utilizar extensas superficies de instalación (Baker, 2004).

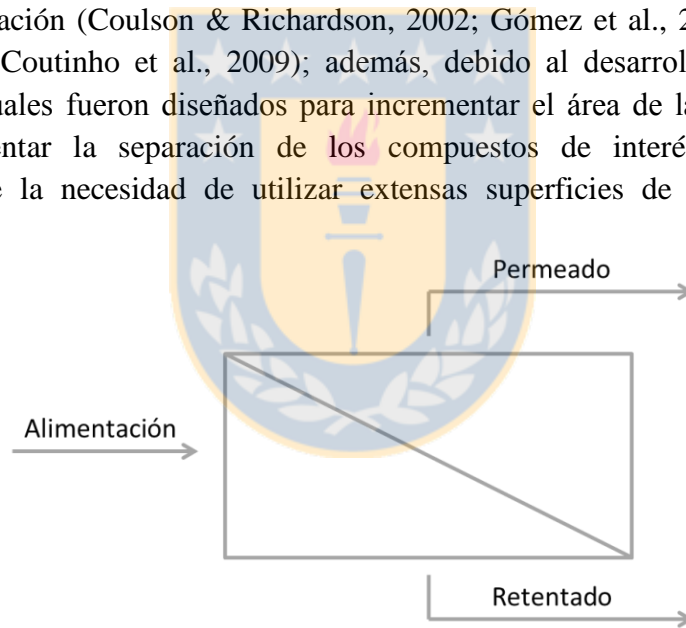


Figura 4: Operación de la tecnología de filtración por membranas (Crittenden et al., 2005).

En esencia, una membrana puede ser definida como una barrera semipermeable, con un tamaño que separa dos fases y restringe el transporte de varias sustancias de una forma específica, es decir, actúa como una barrera selectiva (Zhou & Smith, 2001; Crittenden et al., 2005; de Morais Coutinho et al., 2009). Esta interface puede ser molecularmente homogénea, esto es, completamente uniforme en composición y estructura, o puede ser química o físicamente heterogénea, por ejemplo, conteniendo agujeros o poros de dimensiones finitas, que están compuestos por algún tipo de estructura en capas. Un filtro normal reúne esta definición de una membrana, pero, por convención el término “filtro” es

usualmente limitado a estructuras que separan partículas en suspensión más grandes que 1 a 10 μm (Baker, 2004).

4.1 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE FILTRACIÓN POR MEMBRANA

Los procesos de tecnología de membrana industriales pueden ser clasificados de acuerdo al rango de tamaño de los materiales que serán separados (Zhou & Smith, 2001; Coulson & Richardson, 2002; Jönsson et al., 2008), estructura química y composición de las membranas y la fuerza motriz utilizada en la separación (Zhou & Smith, 2001; Coulson & Richardson, 2002; de Morais Coutinho et al., 2009). Dentro de los procesos de membrana cuya fuerza motriz es la presión, que son los más utilizados a nivel industrial para el tratamiento de aguas residuales, es posible destacar la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OR) (Figura 5) (Zhou & Smith, 2001; Crittenden et al., 2005).

Por otro lado, es necesario considerar que la separación de los componentes presentes en un determinado efluente utilizado como alimentación, está directamente influenciada por la composición química, resistencia química y mecánica, diámetro del poro y porosidad de la membrana, temperatura y presión del proceso de filtración, además de la viscosidad, densidad y flujo de la alimentación e interacciones entre los componentes del flujo de alimentación y la superficie de la membrana (Coulson & Richardson, 2002; Baker, 2004; de Morais Coutinho et al., 2009).

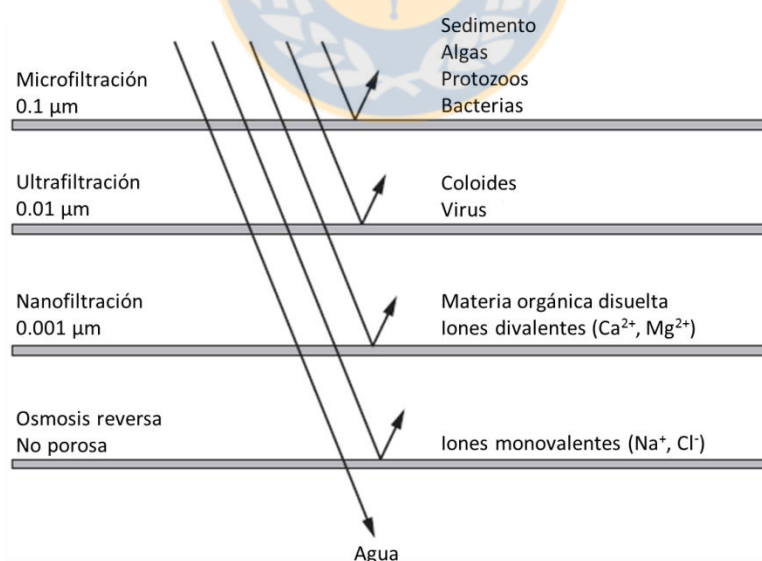


Figura 5: Jerarquía de los procesos de tecnología de membranas conducidos por presión (Crittenden et al., 2005).

Las principales características de los distintos procesos de filtración por membrana, cuya fuerza motriz es la presión y que han sido mencionados anteriormente, son detalladas en la Tabla 1, donde es posible notar que se ha excluido la microfiltración, ya que en este estudio solamente se utilizará para la remoción de sólidos con un tamaño mayor a 1 μm . Cabe destacar que en la actualidad se utiliza el “peso molecular de corte” (MWCO, por su sigla en inglés de “molecular weight cut-off”) para indicar la habilidad que presentan las membranas para retener determinados compuestos; de este modo, MWCO es definido como el peso molecular de moléculas esféricas que son retenidas en una membrana (Zhou & Smith, 2001; Crittenden et al., 2005). La unidad de MWCO es el Dalton, en donde, 1 Dalton corresponde a la masa de un átomo de hidrógeno (1.66×10^{-27} kg).

4.1.1 Ultrafiltración

La UF reúne a los procesos de filtración que utilizan membranas porosas para separar macromoléculas, polímeros, bacterias y virus. Las membranas de UF operan con una presión menor a 1 MPa, de esta forma trabajan con presiones considerablemente menores que las membranas de NF y RO, con diámetros de poro caracterizados con un MWCO entre 1 y 300 kDa, lo que implica que moléculas con un peso molecular menor que el MWCO de la membrana de UF serán escasamente retenidos por ésta (Bernat et al., 2008; de Morais Coutinho et al., 2009). Por otro lado, las membranas de UF presentan la ventaja de generar altos flujos de permeado, dependiendo de su composición química, y altos porcentajes de remoción de compuestos orgánicos y recuperación de la membrana, los que alcanzan un 99 y 95 %, respectivamente.

4.1.2 Nanofiltración

En segundo lugar se encuentran las membranas de NF (también llamadas membranas de RO de baja presión), las que constituyen una etapa de transición entre las membranas de UF y RO. Estas membranas operan con presiones entre 1 y 4 MPa, reteniendo compuestos entre 350 y 1000 Da, lo que les permite retener simultáneamente compuestos orgánicos además de iones divalentes (Crittenden et al., 2005; de Morais Coutinho et al., 2009). Sin embargo, las membranas de NF, al ser membranas no porosas, su mecanismo de separación es llevado a cabo mediante exclusión por concentración, de este modo, los componentes de la alimentación que presenten una alta solubilidad en el material de la membrana, podrán ser separados de dicha alimentación, dicho de otro modo, las membranas de NF podrán separar un determinado componente presente en una alimentación, si su concentración en el material de la membrana (es decir, su solubilidad) difiere significativamente de los demás componentes (Baker, 2004).

4.1.3 Ósmosis inversa

Finalmente se encuentran las membranas de RO, las que operan con presiones entre 4 y 10 MPa y son capaces de retener iones monovalentes (350 Da) (de Morais Coutinho et al., 2009), lo que permite obtener permeados con reducidas concentraciones de contaminantes. Estas membranas, al igual que las membranas de NF, también operan con un mecanismo de separación de exclusión por concentración, por lo que la eficiencia de remoción está directamente relacionada con la solubilidad de los componentes de la alimentación con el material de la membrana.

Tabla 1: Principales características de los procesos de filtración por membrana conducidos por presión (Zhou & Smith, 2001; Crittenden et al., 2005; de Morais Coutinho et al., 2009).

	Membrana		
	Ultrafiltración	Nanofiltración	Ósmosis inversa
MWCO (kDa)	1 - 300	0.35 - 1	< 0.35
Mecanismo de separación	Exclusión por tamaño	Exclusión por concentración	Exclusión por concentración
Presión de operación (MPa)	0.1 – 1	1 – 4	4 – 10
Flujo de permeado	Alto	Medio	Bajo
Eficiencia de remoción (%)	> 99	50 - 99	50 - 99
Recuperación (%)	> 95	50 – 90	50 – 90

4.2 FOULING DE LAS MEMBRANAS

El diseño del proceso de filtración más utilizado en la actualidad corresponde al diseño de “filtración de flujo cruzado” o “filtración de flujo tangencial”, en donde el flujo de alimentación es forzado a través del módulo con una orientación paralela a la superficie de la membrana (Figura 6) (Coulson & Richardson, 2002; Baker, 2004; de Morais Coutinho et al., 2009), debido a esto el ensuciamiento o “fouling” es significativamente menor que en las membranas de flujo perpendicular, puesto que los solutos que tienden a acumularse en la superficie son desplazados gracias a la alta velocidad, haciendo el proceso más eficiente (de Morais Coutinho et al., 2009).

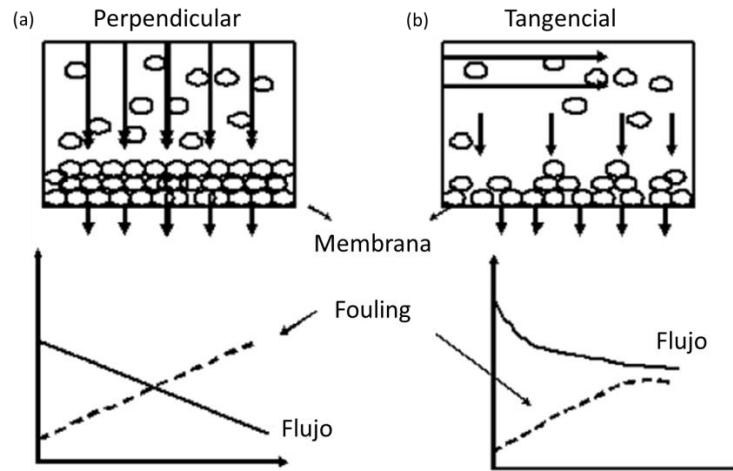


Figura 6: Modelo de filtración por membranas perpendicular (a) y tangencial (b) (de Morais Coutinho et al., 2009).

Este fenómeno llamado “fouling” es resultado de la interacción entre la membrana y los distintos componentes presentes en la solución de alimentación, además de la interacción entre los componentes adsorbidos sobre la membrana y los componentes presentes en el flujo de alimentación (de Morais Coutinho et al., 2009), debido a esto, es necesario evaluar los factores que influyen directamente sobre este fenómeno, tales como: propiedades del material que constituye la membrana, propiedades de los componentes presentes en la alimentación y parámetros operacionales del proceso de filtración (Mahesh Kumar et al., 2007; de Morais Coutinho et al., 2009; Puro et al., 2010).

El fouling es producido por la retención de componentes no filtrados en la superficie de la membrana durante el proceso de filtración, generando un decrecimiento del flujo de permeado (Mahesh Kumar et al., 2007); por otro lado, es posible distinguir entre el fouling reversible, aquel que es fácilmente removible, y el fouling irreversible, que permanece después un lavado con agentes químicos (Mahesh Kumar et al., 2007).

5. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los sistemas de tratamiento basados en oxidación biológica, cuyo costo de instalación y operación es relativamente bajo, no son eficaces frente a compuestos de alto peso molecular tóxicos, inhibitorios y/o biorefractarios presentes en las aguas residuales de origen industrial, lo que implica la necesidad de implementar sistemas de tratamiento capaces de remover dichos compuestos orgánicos con un alto contenido de color y DQO (Pelegri et al., 2001; Wang et al., 2007; El-Ashtouky et al., 2009; Panizza & Cerisola, 2009; Basha et al., 2010); debido a esto, los procesos de oxidación avanzada (AOPs) fueron desarrollados y han sido implementados como poderosos métodos capaces de transformar los contaminantes a sustancias inofensivas (Catalkaya & Kargi, 2007; Rodrigues et al., 2008).

Estos métodos de oxidación en fase acuosa, están basados en la generación de especies oxidantes muy reactivas y no selectivas como radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), que han sido identificados como la especie oxidante dominante (Catalkaya & Kargi, 2007; Comninellis et al., 2008; Rodrigues et al., 2008). Este radical es el segundo oxidante más fuerte conocido después del fluor (F_2) (Tabla 2), con un alto potencial redox estándar ($E^0 = 2.80 \text{ V}$ vs SHE), lo que permite su rápida y no selectiva reacción con los compuestos orgánicos, generando derivados deshidrogenados o hidroxilados hasta la conversión a CO_2 (Martinez-Huitle & Brillas, 2009; García-Segura & Brillas, 2011), permitiendo un muy efectivo proceso de oxidación (Cañizares et al., 2007).

Para una oxidación efectiva de compuestos orgánicos, los radicales hidroxilo deben ser generados continuamente in situ, a través de reacciones químicas o fotoquímicas, debido a su gran inestabilidad. La generación de $\cdot\text{OH}$ es comúnmente acelerada por combinación de algunos agentes oxidantes tales como: ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación UV y sales ferrosas y férricas (Fe^{2+} y Fe^{3+}); de estas, UV más peróxido de hidrógeno ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y O_3/UV , son los más utilizados en la actualidad para la depuración de aguas residuales (Calvo et al., 2007; Catalkaya & Kargi, 2007; Rodrigues et al., 2008; Basha et al., 2010).

Tabla 2: Potenciales redox estándar de oxidantes comunes
(Weast, 1977; Panizza et al., 2000).

Oxidante	Potencial redox estándar (V) versus SHE
Fluor (F_2)	3.03
Radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)	2.80
Oxígeno atómico (O)	2.42
Ozono (O_3)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1.77
Permanganato de potasio (KMnO_4)	1.67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1.59
Dióxido de cloro (ClO_2)	1.50
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl_2)	1.36
Oxígeno (O_2)	1.23
Bromo (Br_2)	1.09

6. PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (EAOPs), tales como: oxidación electroquímica, electro-Fenton y fotoelectro-Fenton, han sido ampliamente estudiados para

remover contaminantes presentes en aguas residuales de diversos sectores productivos (Pelegri et al., 2000; Brillas et al., 2004a; Martínez-Huitl & Brillas, 2009; Basha et al., 2010; Chatzisyneon et al., 2010; Alvarez-Guerra et al., 2011; Anglada et al., 2011; García-Segura et al., 2011), debido a considerables ventajas, tales como: compatibilidad medioambiental, puesto que esta tecnología no requiere reactivos químicos (el principal reactante es el electrón, el cual es un agente “limpio”) y solo la energía eléctrica es utilizada para la mineralización de contaminantes orgánicos en ánodos con alto poder de oxidación (Comninellis et al., 2008; Linares-Hernández et al., 2010); por otro lado, se consideran costo-efectivos y con gran versatilidad (alta variedad de materiales y reactivos y formas de electrodos y reactores para el tratamiento de una gran diversidad de contaminantes) (Panizza & Cerisola, 2009; Basha et al., 2010; Chatzisyneon et al., 2010; Anglada et al., 2011; Ghernaout et al., 2011).

Otra de las grandes ventajas de EAOPs, es la facilidad con la que pueden ser escalados a nivel industrial, es decir, desde mililitros a escala de laboratorio, a millones de litros a escala industrial; además, un mismo electroreactor puede ser utilizado frecuentemente para diferentes reacciones electroquímicas con solo pequeños cambios. También es destacable que, los EAOPs son generalmente seguros debido a las dóciles condiciones y naturaleza inocua de los químicos usualmente empleados (Panizza & Cerisola, 2009; Basha et al., 2010).

6.1 OXIDACIÓN ANÓDICA

La oxidación anódica (AO) es el EAOPs más común y más utilizado para la remoción de contaminantes orgánicos desde aguas residuales, incluyendo lixiviados de vertedero (Panizza et al., 2001; Brillas et al., 2004a; Rajkumar & Palanivelu, 2004; Cañizares et al., 2007; Patel & Suresh, 2008; Anglada et al., 2009a, 2011; El-Ashtoukhy et al., 2009; Martínez-Huitl & Brillas, 2009; Panizza & Cerisola, 2009; Basha et al., 2010); este EAOP consiste en la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico (V) para la oxidación simultánea de contaminantes y agua, manteniendo la actividad del ánodo (Martínez-Huitl & Brillas, 2009), que es el electrodo de interés donde se lleva a cabo la oxidación (Figura 7) y cuya naturaleza química influencia fuertemente la selectividad y eficiencia del proceso electrooxidativo (Panizza & Cerisola, 2005; Anglada et al., 2009b; Martínez-Huitl & Brillas, 2009).

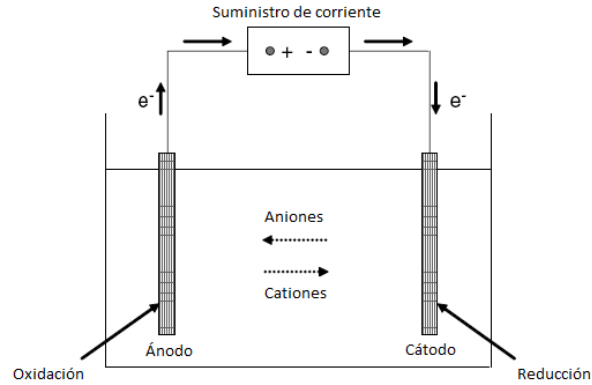


Figura 7: Diagrama conceptual de un reactor electroquímico.

En la AO es posible distinguir dos mecanismos de reacción para la degradación de contaminantes, por un lado la “oxidación anódica directa”, donde existe una transferencia directa de electrones desde el compuesto orgánico a la superficie del ánodo sin la presencia de otras sustancias o intermediarios de reacción (Figura 8a) y por otro lado la “oxidación anódica indirecta”, donde no existe una transferencia directa de electrones entre los compuestos orgánicos y la superficie del ánodo, sino que la oxidación ocurre gracias a la presencia de especies electroactivas generadas in situ, las cuales actúan como intermediarios para la transferencia de electrones entre los compuestos orgánicos y el electrodo (Figura 8b) (Chen, 2004; Panizza & Cerisola, 2005, 2009; Comninellis et al., 2008; Patel & Suresh, 2008; Anglada et al., 2009b; Martinez-Huitle & Brillas, 2009).

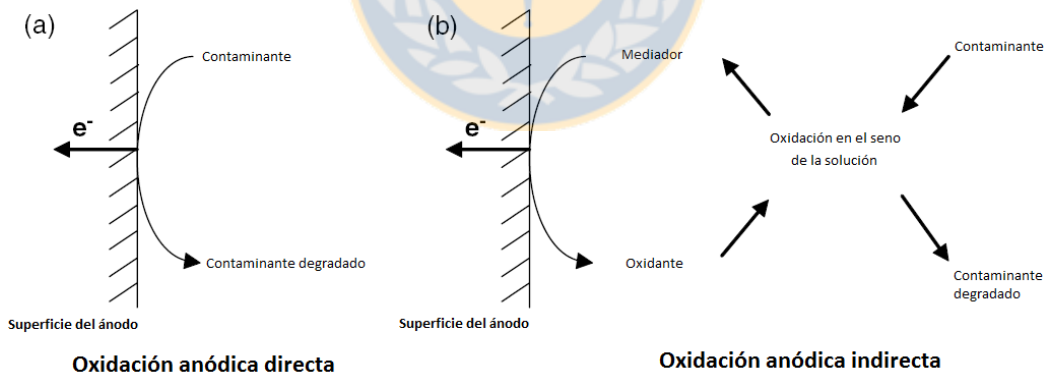


Figura 8: Mecanismo de reacción para la oxidación anódica directa (a) e indirecta (b) (Anglada et al., 2009b).

6.1.1 Oxidación anódica directa

Para que ocurra el proceso de oxidación anódica directa, dos pasos deben llevarse a cabo: primero debe ocurrir una difusión de los contaminantes desde el seno de la solución hasta la adsorción en la superficie del ánodo y posteriormente, debe ocurrir una transferencia de electrones desde el compuesto orgánico hasta el ánodo, de tal manera que ocurra una

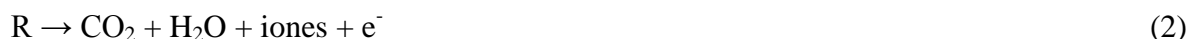
reacción de oxidación de dicho contaminante (Rajkumar & Palanivelu, 2004; Anglada et al., 2009b). De este modo, la eficiencia de la oxidación anódica directa de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales dependerá de la tasa de difusión de los compuestos orgánicos a los puntos activos del ánodo y la transferencia de electrones en la superficie del ánodo, la que a su vez está determinada por la actividad catalítica del ánodo y la densidad de corriente aplicada durante el proceso (Ma et al., 2007; Anglada et al., 2009b; Eskelinen et al., 2010).

La oxidación anódica directa permite una baja remoción de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales, puesto que los subproductos de la oxidación de los contaminantes orgánicos, generalmente ácidos carboxílicos, son depositados y/o adsorbidos en la superficie del ánodo, causando una disminución de su actividad catalítica (Martinez-Huitle & Brillas, 2009; Panizza & Cerisola, 2009; García-Segura & Brillas, 2011).

6.1.2 Oxidación anódica indirecta

La oxidación anódica indirecta consiste en una reacción química de los contaminantes orgánicos con especies electrogeneradas desde el agua descargada (en potenciales sobre 1.23 V vs SHE) en la superficie del ánodo, ya sea como “oxígeno activo fisisorbido” (radical hidroxilo adsorbido físicamente ($\cdot\text{OH}$) o como “oxígeno activo quimisorbido” (oxígeno interactuando con el óxido metálico (MO_{x+1})) (Chen, 2004; Martinez-Huitle & Brillas, 2009). De este modo, la tasa de oxidación anódica indirecta de contaminantes orgánicos depende de la tasa de difusión de los oxidantes dentro de la solución, tasa de flujo del agua residual, temperatura y pH (Soloman et al., 2009; Basha et al., 2010).

Como se mencionó anteriormente, dentro de la oxidación anódica indirecta, es posible distinguir dos procesos, por un lado se encuentra la conversión electroquímica mediante oxígeno activo quimisorbido (MO_{x+1}) (Reacción 1), la cual permite la oxidación parcial de compuestos orgánicos, usualmente a ácidos carboxílicos y por otro, la combustión electroquímica, donde los compuestos orgánicos son mineralizados y oxidados hasta alcanzar una completa conversión a CO_2 e iones inorgánico (Reacción 2), la que se lleva a cabo gracias a la participación de radicales hidroxilo fisisorbidos ($\cdot\text{OH}$) (Chen, 2004; Anglada et al., 2009b; Martinez-Huitle & Brillas, 2009).



6.1.3 Materiales de los ánodos

Por lo anteriormente mencionado, la eficiencia y la selectividad del proceso

electrooxidativo está estrictamente relacionada con la naturaleza química del electrodo utilizado como ánodo, es por esto que, la elección del material del ánodo es de vital importancia; dentro de este contexto, el material del ánodo debe tener las siguientes propiedades (Pelegri et al., 2001; Anglada et al., 2009b).

- Alta estabilidad física y química, resistencia a la corrosión y formación de capas de pasivación.
- Alta conductividad eléctrica.
- Actividad catalítica y selectividad.
- Baja razón costo/vida. El uso de materiales de electrodos que son costosos y durables debe ser favorecido.

Para estudiar el comportamiento de distintos materiales, que reúnen estas características, durante la oxidación anódica de contaminantes orgánicos, se han clasificado los materiales como “ánodos activos” y “ánodos no activos”; en donde destacan, dentro de los ánodos activos, el Pt, IrO₂ y RuO₂ – los comúnmente conocidos como ánodos dimensionalmente estables (DSA) – y en el caso de los ánodos no activos se encuentran el diamante dopado con boro (BDD) y PbO₂ (Cañizares et al., 2004; Martínez-Huitle & Brillas, 2009).

6.1.4 Electrodo “activos” y “no activos”: mecanismos de reacción

De acuerdo al mecanismo propuesto por distintos autores, en la reacción inicial el agua es descargada en los sitios activos de ambos ánodos y en potenciales sobre 1,23 V se produce la oxidación del agua y, de este modo, son formados radicales hidroxilo fisisorbidos para ánodos activos (Reacción 3) y no activos (Reacción 4) (Panizza & Cerisola, 2009; Soloman et al., 2009; García-Segura & Brillas, 2011).



Luego, la siguiente etapa de reacción es dependiente de la naturaleza química del material del electrodo (Martínez-Huitle & Brillas, 2009), lo que hace posible distinguir entre ánodos activos y no activos (Panizza & Cerisola, 2009).

En los “ánodos activos”, donde estados de oxidación mayor están disponibles en la superficie del electrodo, los radicales hidroxilo fisisorbidos interactúan con el oxígeno presente en el óxido del ánodo, dando lugar a una etapa de transición de oxígeno desde los radicales hidroxilo fisisorbidos al óxido del ánodo y formando un óxido superior (MO_{x+1}) (Reacción 5) (Martínez-Huitle & Brillas, 2009; Panizza & Cerisola, 2009; Soloman et al., 2009; Basha et al., 2010); de este modo, el oxígeno activo en la superficie del ánodo está

presente en dos estados, como radicales hidroxilo fisisorbidos ($\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$) y/o quimisorbidos (MO_{x+1}).



Como se indicó anteriormente, el oxígeno activo quimisorbido (MO_{x+1}) actúa como un mediador en la conversión u oxidación selectiva de compuestos orgánicos (Reacción 6), característica que define a los electrodos o ánodos “activos” (Panizza & Cerisola, 2009).



En contraste, en los “ánodos no activos”, no ocurre la formación de óxidos superiores, ya que la superficie del ánodo interactúa débilmente con los $\cdot\text{OH}$, lo que permite una reacción directa de los compuestos orgánicos con los radicales hidroxilo fisisorbidos, dando lugar a una degradación no selectiva, la que puede resultar en una completa mineralización hasta CO_2 (Reacción 7) (Panizza & Cerisola, 2005, 2009; Martínez-Huitle & Brillas, 2009).



Cabe destacar que BDD es un ánodo que ha sido indicado como un excelente electrodo no activo para ser aplicado en el tratamiento de aguas residuales, permitiendo oxidación completa de contaminantes orgánicos, incluidos compuestos orgánicos recalcitrantes; además, presenta considerables ventajas con respecto a otros materiales, como por ejemplo su alta estabilidad anódica, mecánica y química, además de su amplia ventana de potencial para descarga de agua, destacándose el uso eficiente de la energía eléctrica (Bensalah et al., 2005; Panizza & Cerisola, 2005; Arevalo & Calmano, 2007; Comninellis et al., 2008; Bensalah & Gadri, 2009; Martínez-Huitle & Brillas, 2009; Linares-Hernández et al., 2010; García-Segura & Brillas, 2011).

Por otro lado también se ha indicado que, los electrodos no activos, como el BDD, no participan en la oxidación anódica directa de compuestos orgánicos, ya que no poseen sitios catalíticos activos para la adsorción de dichos compuestos desde el medio acuoso (Martínez-Huitle & Brillas, 2009); de este modo la alta eficiencia electrooxidativa de este material, se debe exclusivamente a la oxidación anódica indirecta, a través de la electrogeneración de radicales hidroxilo fisisorbidos (Martínez-Huitle & Brillas, 2009).

Sin embargo, a pesar de que los radicales hidroxilo fisisorbidos ($\cdot\text{OH}$) son más efectivos para la remoción de contaminantes que los radicales hidroxilo quimisorbidos (MO_{x+1}) (Chen, 2004), ambos están sometidos a una reacción secundaria competitiva y no deseada, que es la reacción de evolución de oxígeno, la que toma lugar en el ánodo, al igual que la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos, y resulta en un decrecimiento de la

eficiencia del proceso de oxidación anódica indirecta (Panizza & Cerisola, 2009).

6.1.5 Sobrepotencial de evolución de oxígeno

Para evaluar la selectividad de un material para ser utilizado como ánodo, la competencia entre la reacción para la oxidación de compuestos orgánicos y la reacción de evolución de oxígeno (Reacción 8) debe ser estudiada (Anglada et al., 2009b).



En un potencial de 1.23 V vs SHE ocurre la reacción anterior, la que corresponde a la oxidación del agua; sin embargo, durante el proceso electrooxidativo de contaminantes orgánicos, mayores potenciales son aplicados para la oxidación electroquímica del agua en la región anódica, por lo que la diferencia entre el valor del potencial en que la oxidación del agua comienza a tomar lugar y el valor termodinámico, es conocida como el sobrepotencial de evolución de oxígeno (Anglada et al., 2009b). La Tabla 3 muestra los valores de sobrepotencial de evolución de oxígeno de los materiales anódicos más investigados.

Según la regla general, la actividad electroquímica (relacionada con el sobrepotencial de evolución de oxígeno) y la reactividad química (relacionada con la tasa de oxidación de compuestos orgánicos) de los radicales hidróxilos, están altamente relacionadas con la fuerza de la interacción entre el ánodo y dichos radicales (Martinez-Huitile & Brillas, 2009). Es por esto que los radicales hidroxilo fisisorbidos, al tener una débil interacción con el ánodo, presentan una baja actividad electroquímica hacia la reacción de evolución de oxígeno y una alta reactividad química para la oxidación de contaminantes orgánicos; esto solamente es posible utilizando ánodos con altos sobrepotenciales de evolución de oxígeno (Comminellis et al., 2008).

Dentro de este contexto, Pt, RuO₂ e IrO₂ (electrodos DSA) muestran los menores valores de sobrepotencial de evolución de oxígeno (Tabla 3), ya que presentan una alta actividad electroquímica (buenos catalizadores) para la reacción de evolución de oxígeno y baja reactividad química hacia la oxidación de compuestos orgánicos (Anglada et al., 2009b); de este modo, tienen un comportamiento “activo” (Panizza & Cerisola, 2009), lo que permite una oxidación parcial y selectiva de los compuestos orgánicos (hasta obtener ácidos carboxílicos o polímeros como producto final) (Cañizares et al., 2004; Ghernaout et al., 2011), la que será posible solamente en muy bajas densidades de corriente (Chen, 2004; Anglada et al., 2009b; Martinez-Huitile & Brillas, 2009), puesto que en altas densidades de corriente, un decrecimiento significativo de la eficiencia de corriente será registrada desde la producción de oxígeno en la región anódica (Reacción 9) (Chen, 2004; Anglada et al., 2009b; Soloman et al., 2009; Basha et al., 2010).



Por otro lado, BDD es el material con el mayor valor de sobrepotencial de evolución de oxígeno, de este modo, altas densidades de corriente pueden ser aplicadas durante la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos, con una baja contribución para la reacción de evolución de oxígeno en el ánodo (Reacción 10) (Panizza & Cerisola, 2005; Arevalo & Calmano, 2007; Martinez-Huitle & Brillas, 2009; Linares-Hernández et al., 2010), debido a su comportamiento “no activo” (Chen, 2004; Panizza & Cerisola, 2009; Ghernaout et al., 2011). Los radicales hidroxilo electrogenerados en el ánodo BDD son muy reactivos (débil interacción BDD-radical hidroxilo) (Martinez-Huitle & Brillas, 2009) y pueden alcanzar una completa mineralización de compuestos orgánicos a CO_2 , con altas eficiencias de corriente (Comninellis et al., 2008; Panizza & Cerisola, 2009).



Tabla 3: Potencial para la reacción de evolución de oxígeno diferentes ánodos, V vs SHE (Chen, 2004; Comninellis et al., 2008; Panizza & Cerisola, 2009).

Ánodo	Potencial (V)	Adsorción de OH	Poder oxidativo del ánodo	Condiciones
Pt	1,3	Quimisorción de radicales OH	↓	0,5M H_2SO_4
RuO ₂	1.47			0,5M H_2SO_4
IrO ₂	1,6			0,5M H_2SO_4
Grafito	1,7			0,5M H_2SO_4
PbO ₂	1,9			1M HClO_4
SnO ₂	1,9			0,5M H_2SO_4
Pb-Sn (93:7)	2,5			0,5M H_2SO_4
TiO ₂	2,2	Fisorción de radicales OH	↑	1M H_2SO_4
Si/BDD	2,3	Fisorción de radicales OH	↓	0,5M H_2SO_4
Ti/BDD	2,7			0,5M H_2SO_4

6.1.6 Oxidación anódica indirecta mediante especies de cloro activo

Dentro de la oxidación anódica indirecta durante el tratamiento de aguas residuales, también toma gran relevancia el uso de cloro e hipoclorito electrogenerado anódicamente para oxidar contaminantes orgánicos en altas concentraciones de cloruros, mayores que 3 g dm^{-3} (Chen, 2004; Linares-Hernández et al., 2010). En el caso de los efluentes de celulosa, la utilización de especies de cloro activo electrogeneradas durante la oxidación anódica indirecta, toma gran importancia para la degradación de contaminantes orgánicos, a pesar de que su concentración no supera $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ Cl}^-$, ya que dichos iones se encuentran en los

efluentes de blanqueo ácidos y alcalinos, producto de la utilización de ClO_2 en las etapas de blanqueo ECF.

El mecanismo de reacción electroquímica, para la degradación de contaminantes orgánicos, utilizando especies de cloro activo, es un complejo fenómeno que puede ocurrir tanto en la superficie del ánodo, a través de especies de cloro activo adsorbidas, como también en el seno de la solución, gracias a la participación oxidantes con un tiempo de vida media mayor, tales como: cloro, ácido hipocloroso o hipoclorito producidos durante la oxidación anódica de iones cloruros (Panizza & Cerisola, 2009). Por otro lado, se ha indicado en literatura que los materiales electródicos más apropiados para electrogeneración in situ de especies de cloro activo son los que están compuestos de Pt u otras mezclas de óxidos metálicos, tales como: RuO_2 , TiO_2 e IrO_2 (electrodos DSA), ya que poseen propiedades electrocatalíticas y estabilidad química y mecánica para la reacción de evolución de cloro (Panizza & Cerisola, 2009).

La Figura 9 muestra el mecanismo de reacción para la oxidación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales, mediante la participación de especies de cloro activo electrogeneradas in situ. Durante la AO, los iones Cl^- presentes en el medio reaccionan con los radicales hidroxilo fisisorbidos $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$, para formar ácido hipocloroso fisisorbido $\text{MO}_x(\text{HOCl})$. El $\text{MO}_x(\text{HOCl})$ puede reaccionar tanto con el ión Cl^- , para generar cloro molecular (Cl_2), como también con los contaminantes orgánicos, para alcanzar una completa mineralización de éstos hasta CO_2 , H_2O y Cl^- ; liberando el sitio activo para que la secuencia de reacciones continúe, dependiendo de las condiciones del proceso (Soloman et al., 2009; Basha et al., 2010).

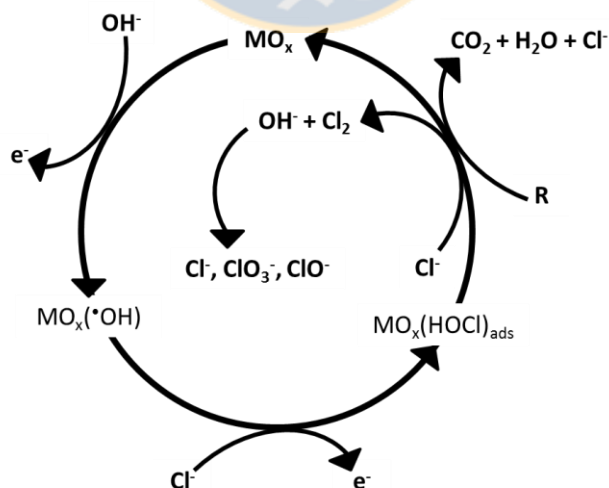
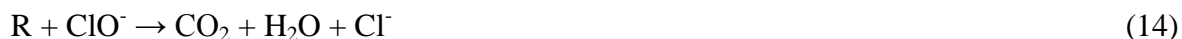


Figura 9: Mecanismo de oxidación anódica mediada por especies de cloro activo (Bonfatti et al., 2000).

Como se mencionó anteriormente, la oxidación electroquímica indirecta, mediante la utilización de especies de cloro activo, también puede tomar lugar en el seno de la solución. El mecanismo de oxidación anódica de iones cloruros para formar cloro molecular y especies de cloro activo en el seno de la solución procede de la siguiente manera (Chen, 2004; Wang et al., 2007; Patel & Suresh, 2008; El-Ashtoukhy et al., 2009; Soloman et al., 2009; Basha et al., 2010; Ghernaout et al., 2011).



La primera reacción que ocurre en el ánodo es la oxidación de ión cloruro con la subsecuente liberación de Cl_2 (reacción de evolución de Cl_2) (Reacción 11). Posteriormente, el Cl_2 se disuelve en la solución acuosa, para formar nuevamente iones cloruros y ácido hipocloroso (Reacción 12) (en $\text{pH} < 7.5$), el que forma iones hipoclorito (Reacción 13) (en $\text{pH} > 7.5$), especies de cloro activo que participan en la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos presentes en el medio (Reacción 14) (Ma et al., 2007; Soloman et al., 2009; Anglada et al., 2010; Basha et al., 2010). La tasa de reacción en el seno de la solución es más baja en solución ácida debido a la inestabilidad de OH^- y considerablemente mayor en solución alcalina debido a la fácil formación de iones ClO^- (pK_a 7.44), lo que implica que condiciones de pH básicas o neutras son más favorables para las reacciones de oxidación de iones Cl^- , hasta la formación de especies de cloro activo (HClO , ClO^- y ClO_3^-) (El-Ashtoukhy et al., 2009; Soloman et al., 2009; Basha et al., 2010).

CAPÍTULO II: HIPÓTESIS

La recuperación de agua y recursos químicos y energéticos presentes en los efluentes de blanqueo, mediante sistemas de filtración por membrana y electrooxidación, permitirá disminuir la vulnerabilidad del proceso productivo de celulosa kraft blanqueada ante reducciones del potencial hídrico de la cuenca del río Biobío, además de reducir las descargas contaminantes sobre dicho sistema fluvial.



CAPÍTULO III: OBJETIVOS

1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la factibilidad técnica y ambiental de cierre de circuito de los efluentes de blanqueo segregados de plantas de celulosa, ubicadas en la cuenca del río Biobío, y recuperación de recursos químicos y energéticos, mediante la aplicación de tecnología de membranas y electrooxidación.

2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Evaluar la capacidad de membranas de UF, NF y OR para separar físicamente los constituyentes de los efluentes de blanqueo segregados de plantas de celulosa.
2. Establecer el potencial de utilización de procesos electroquímicos, combinados con sistemas de filtración por membrana, en el tratamiento de efluentes de blanqueo segregados y en la formación de especies de cloro activo.
3. Evaluar el efecto del tratamiento sobre la remoción de contaminantes y formación de subproductos tóxicos durante el proceso de electrooxidación.
4. Proponer estrategias de reducción de consumo de agua y reducción de descargas contaminantes a partir del tratamiento combinado con membranas y electrooxidación de efluentes de blanqueo y evaluar sus implicancias ambientales.

CAPÍTULO IV: APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS PARA LA RECUPERACIÓN DE AGUA DESDE EFLUENTES DE BLANQUEO SEGREGADOS DE CELULOSA KRAFT

Claudio Salazar¹, Héctor D. Mansilla², Claudio A. Zaror¹.

¹ Laboratorio de Productos Forestales, Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Chile.

² Laboratorio de Química Orgánica Ambiental, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile.

1. RESUMEN

Membranas de UF (20, 10 y 1 kDa), NF (≥ 98 % de retención de $MgSO_4$) y RO (≥ 98 % de retención de NaCl) fueron utilizadas para la recuperación de agua desde efluentes de blanqueo segregados de celulosa kraft. Los experimentos de filtración por membrana de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino fueron llevados a cabo en un sistema de filtración provisto por Alfa Laval modelo DSS LabStak M20 y fueron realizados en serie, en modo recirculación y en modo concentración, evaluando el efecto del tiempo y el efecto del VRF sobre la densidad de flujo de permeado, retención de materia orgánica presente en la alimentación y formación de fouling durante el tratamiento de ambos efluentes de blanqueo. Debido a su composición química (polisulfona), las membranas de UF de 10 kDa presentaron la mayor densidad de flujo de permeado, tanto en modo recirculación como en modo concentración, para ambos efluentes de blanqueo. El efluente de blanqueo alcalino registró los mayores porcentajes de fouling en todas las etapas de filtración por membrana evaluadas, debido a la presencia de compuestos orgánicos con una mayor masa molar que los registrados en el efluente de blanqueo ácido; este comportamiento también permitió obtener una mayor retención de solutos durante la secuencia de filtración por membranas del efluente de blanqueo alcalino. A pesar de que los permeados obtenidos en la etapa de RO alcanzaron el 20 y el 26 % del volumen de alimentación utilizado en la etapa de UF de 20 kDa del efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente, no se obtuvo una completa remoción de la materia orgánica contenida en los efluentes de blanqueo, debido a la presencia de ácidos carboxílicos alifáticos en los permeados de RO de ambos efluentes de blanqueo.

2. INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales generadas por la industria de la celulosa y el papel contienen grandes

cantidades de contaminantes caracterizados por: DQO, DBO₅, TOC, AOX, toxicidad, color, sólidos suspendidos e iones inorgánicos (Pokhrel & Viraraghavan, 2004; Ma et al., 2007; Shukla et al., 2009), lo que, en conjunto con el aumento de la demanda por celulosa kraft blanqueada, convierten a este sector productivo en un importante consumidor de agua dulce a nivel mundial, consumos que pueden variar entre 10 y 60 m³ por tonelada de pulpa producida, dependiendo de la tecnología disponible y de la calidad del producto final (Mänttari et al., 2004; Ciputra et al., 2010), además de generar numerosos impactos ambientales sobre los cuerpos de agua receptores de dichos efluentes industriales (Catalkaya & Kargi, 2007; Asghar et al., 2008; Rodrigues et al., 2008; Khansorthong & Hunsom, 2009).

Los efluentes con mayor contenido de contaminantes provienen de la etapa de blanqueo, los cuales corresponden al filtrado ácido desde la etapa de oxidación con ClO₂ (Etapa D) y a la primera etapa de extracción alcalina con H₂O₂ (Etapa E) (Calvo et al., 2007; Shukla et al., 2013), los cuales son fuente de compuestos orgánicos clorados y altamente coloreados. Debido a que estos efluentes de blanqueo usualmente alcanzan grandes volúmenes, constituyen una excelente alternativa para la recuperación de agua con vista a una potencial reducción de su consumo puesto que se ha registrado una considerable disminución de la disponibilidad de agua para este sector productivo, durante las últimas décadas (Mänttari et al., 2006). Para llevar a cabo la purificación de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino para su reúso, los sistemas de filtración por membrana ofrecen una atractiva opción (Mänttari et al., 2006; Negaresh et al., 2012), debido a que generan la separación de los contaminantes en su origen, permitiendo la depuración de los efluentes de blanqueo, los cuales deben estar libres de materia orgánica, metales y químicos dentro de los límites aceptables. En la actualidad, los sistemas de filtración por membrana, tales como microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO) están siendo empleados en diversas plantas de celulosa y papel para la recuperación de agua; sin embargo, ha sido señalado que la calidad del agua para su reúso está directamente relacionada con el grado y tecnología de tratamiento empleado (Karthik et al., 2011).

Las membranas de UF han sido señaladas como una gran alternativa para retener los compuestos presentes en los efluentes de celulosa, debido a la alta selectividad de estas membranas, lo que permitiría separar los compuestos de alta masa molar (Maartens et al., 2002; Allègre et al., 2006; Mahesh Kumar et al., 2007). Las membranas de UF han sido utilizadas para tratar efluentes de blanqueo alcalino (pH >11), de madera blanda (MWCO 4 kDa) y madera dura (MWCO 6 kDa), utilizando módulos tubulares, alcanzando una densidad de flujo de permeado promedio igual a 90 y 150 L m⁻² h⁻¹ para el efluente de blanqueo de madera blanda y dura, respectivamente, lo que permitió obtener un retentado con una concentración de DQO hasta 25 veces mayor que la concentración en la alimentación (Nordin & Jonsson, 2006). Un efluente de blanqueo combinado de madera dura también ha sido utilizado como alimentación para una etapa de UF de 1 kDa, con un

pretratamiento previo de coagulación y microfiltración, permitiendo recuperar el 94.4 % del agua contenida en la alimentación (Shukla et al., 2010); el mismo grupo de trabajo señaló en otro estudio que el efluente de blanqueo ácido presentó remociones de DQO mucho menores que el efluente de blanqueo alcalino con una membrana de UF de 1 kDa (Shukla et al., 2013). La UF con una membrana de 100 kDa permitió remover la totalidad de la DQO desde un efluente de blanqueo alcalino, con hasta un 86 % de recuperación de agua (Karthik et al., 2011).

Por otro lado, a pesar de que las membranas de NF tienen un limitado uso en las plantas de celulosa, ya que poseen una baja permeabilidad y resistencia al fouling y a las altas temperaturas, se presentan como una gran alternativa para el tratamiento de corrientes internas específicas, si se requiere la implementación de un circuito cerrado de agua (Mänttari et al., 2002; 2004; 2006) debido a que la UF no es suficiente para remover eficientemente la carga orgánica contenida en los efluentes de celulosa. Las membranas de NF permitieron la remoción del 80 % del carbono disuelto en un efluente de blanqueo ácido, con una densidad de flujo de permeado que varió entre 20 y 30 L m⁻² h⁻¹ (Mänttari et al., 2002); el mismo grupo de trabajo ha señalado que un aumento del pH del efluente de blanqueo ácido a neutro puede incrementar la retención de carbono total disuelto en un 30 % (Mänttari et al., 2004), lo que puede corroborarse en un estudio en donde se utilizó un módulo de filtración Labstak M20 equipado con membranas NF270, el que permitió remover más carbono orgánico y conductividad en condiciones de pH neutro; sin embargo, no se logró una alta retención de iones monovalentes y compuestos orgánicos de baja masa molar (Mänttari et al., 2006). La NF también ha presentado los flujos de permeado más estables en un estudio realizado con filtraciones en serie (UF – NF – RO) de efluentes de blanqueo ácido y alcalino, con significativas remociones de DQO y un porcentaje de recuperación de agua superiores al 90 % (Shukla et al., 2013).

Debido a que los permeados generados por membranas de NF aún presentan altas concentraciones de iones y compuestos orgánicos, es necesaria la aplicación de membranas de RO, si se requiere la recuperación de iones y compuestos específicos de alto interés ambiental y de procesos, tales como: cloruro, clorato, hipoclorito, nitrito, nitrato, amonio y fósforo, además de compuestos orgánicos de baja masa molar; de este modo, se facilita el condicionamiento posterior de las aguas con potencial reutilizable (Allègre et al., 2006). Se sometió un efluente de celulosa primario (antes del tratamiento biológico) a un sistema de MF – UF – RO, lo que permitió generar un permeado de RO con una densidad de flujo de permeado entre 20 y 25 L m⁻² h⁻¹, con baja conductividad (70 uS cm⁻¹), una DQO de 25 ppm y una concentración de Cl⁻ de 8.23 ppm (Pizzichini et al., 2005). Un efluente biológico de la industria de pulpa y papel fue tratado por RO, generando un flujo de permeado de 1 m³ h⁻¹, con una concentración de DQO < 15 ppm y una conductividad de 200 μS cm⁻¹ (Zhang et al., 2009). Hasta un 100 % de remoción de DQO fue alcanzado en el permeado de RO durante el tratamiento de efluentes de blanqueo ácido y alcalino por procesos de

membrana integrados (UF – NF – RO) (Shukla et al., 2013). Dentro de este contexto, se ha demostrado anteriormente que el tratamiento del efluente final de una planta de celulosa por sistemas integrados de filtración por membrana permite la reutilización de más del 80 % (Pizzichini et al., 2005), 90 % (Nataraj et al., 2007) y 65 % (Zhang et al., 2009) de dicho efluente, con considerables reducciones de la DQO y TOC; sin embargo, estos resultados están sujetos al origen del efluente, ya sea de una planta de celulosa de madera dura o blanda, además de la naturaleza de la membrana utilizada, variando desde membranas de cerámica hasta diferentes polímeros. Además, se ha indicado anteriormente que la recuperación de agua desde efluentes combinados no es económicamente factible, debido a los altos costos del tratamiento, pero que alto grado de recuperación de agua es posible si las corrientes son segregadas (efluentes de blanqueo ácido y alcalino) y los contaminantes objetivos son eliminados (Karthik et al., 2011).

En el presente estudio, efluentes de blanqueo ácido y alcalino fueron sometidos a sistemas de tratamiento por membrana, mediante la aplicación en serie de UF, NF y RO, con vistas a la depuración de dichas aguas residuales. Para esto, membranas comerciales fueron evaluadas en relación a la capacidad que presentaron para retener la carga orgánica e inorgánica presente en ambos efluentes de blanqueo.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 EFLUENTES DE BLANQUEO

Los efluentes utilizados en este estudio corresponden a efluentes de blanqueo de celulosa kraft de madera dura (eucalipto), provenientes de las etapas de blanqueo ECF de la línea ácida con ClO_2 y alcalina con H_2O_2 , de una planta de celulosa ubicada en la región del Biobío, Chile. Los efluentes fueron recolectados en bidones de 20 L de polietileno y transportados al laboratorio. Una vez en el laboratorio, los efluentes fueron filtrados utilizando cartuchos de 5 y 1 μm de tamaño de poro, con el objeto de retirar las fibras de celulosa y sólidos suspendidos. Posteriormente fueron almacenados y refrigerados a 4 °C para su posterior caracterización fisicoquímica y utilización en los distintos experimentos de filtración por membranas.

3.2 MEMBRANAS DE FILTRACIÓN

Se utilizaron membranas planas comerciales manufacturadas por AlfaLaval con distintas fracciones de corte (MWCO) para los experimentos de UF (20, 10 y 1 kDa), NF (≥ 98 % de retención de MgSO_4) y RO (≥ 98 % de retención de NaCl), con el objeto de conocer la factibilidad de aplicación inmediata de dicha tecnología disponible en el mercado, sobre la recuperación de agua desde los efluentes de blanqueo de celulosa. La Tabla 1 presenta las

propiedades de las membranas utilizadas en esta tesis, tales como: MWCO, material de fabricación, permeabilidad hidráulica con agua pura (PWP).

Tabla 1: Propiedades de las membranas nuevas utilizadas en este estudio.

Membrana	MWCO (kDa)	Material	PWP* (L m⁻² h⁻¹)
FS61PP	20	Fluoropolimero	95.42
UFX10pHt	10	Polisulfona	151.96
ETNA01PP	1	Fluoropolimero	22.65
NF99HF	NF (≥98 % MgSO ₄)	Poliéster	18.87
RO99	RO (≥98 % NaCl)	Poliéster	3.46

*Permeabilidad hidráulica medida experimentalmente

3.3 PROCESO DE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS

Para los experimentos de filtración, se utilizó un sistema de filtración provisto por Alfa Laval, modelo DSS LabStak M20, equipado con un módulo de acero inoxidable para membranas planas. La unidad tiene una capacidad máxima de 40 membranas planas, con áreas desde 0.036 a 0.72 m². El sistema soporta una presión máxima de la corriente de alimentación igual a 64 bar, con un flujo entre 3.5 y 24 L/min. La temperatura de operación máxima corresponde a 80 °C, con un pH entre 1-14. El sistema cuenta además, con un intercambiador de calor para la corriente de alimentación y dos manómetros para el control de la presión en el flujo de alimentación y en la corriente de salida del retentado.

Una vez instaladas las 20 membranas en el módulo de filtración (área total igual a 0.36 m²) y evaluada la permeabilidad hidráulica de éstas, se procedió a depositar el correspondiente efluente de blanqueo en un estanque de alimentación de polipropileno. Luego se inició el experimento de filtración con las condiciones operacionales descritas en la Tabla 2, conservando el pH de efluente de blanqueo, de tal manera de evitar la alteración de las condiciones y características fisicoquímicas de dicho efluente industrial. Se evaluó la densidad de flujo de permeado (J), coeficiente de retención (R) y fouling en función del tiempo y en función del factor de reducción de volumen (VRF). Finalmente, las corrientes de permeado y retentado obtenidas en cada etapa de filtración fueron sometidas a caracterización fisicoquímica.

Tabla 2: Condiciones de operación para los experimentos de filtración por membrana.

Membrana	MWCO (kDa)	TMP (bar)	Temperatura (°C)
FS61PP	20	4	20
UFX10pHt	10	4	20
ETNA01PP	1	4	20
NF99HF	NF (≥ 98 % $MgSO_4$)	12	20
RO99	RO (≥ 98 % NaCl)	24	20

Los experimentos de filtración por membrana de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino, utilizando las membranas descritas anteriormente, fueron realizados bajo dos condiciones hidráulicas, que constituyen diferentes protocolos de experimentación:

3.3.1 Modo recirculación

En los experimentos de filtración por membrana en modo recirculación, las corrientes de salida de permeado y retentado fueron recirculadas al estanque de alimentación (Figura 1); de este modo son mezcladas nuevamente y utilizadas como alimentación durante el experimento, lo que permitió mantener un volumen de alimentación constante, igual a 30 L de efluente de blanqueo. Todas las membranas descritas en la Tabla 1 fueron evaluadas en modo recirculación. Como se ha indicado anteriormente y a pesar de que el fouling registrado sobre la superficie de la membrana aumenta con el tiempo de filtración, los experimentos en modo recirculación permitieron evaluar la producción de permeado, expresada como J (medida cada 5 minutos), con un volumen de alimentación constante y, de este modo, evaluar el efecto de la producción de permeado con una concentración de carga orgánica igualmente constante en función del tiempo de filtración (3 horas).

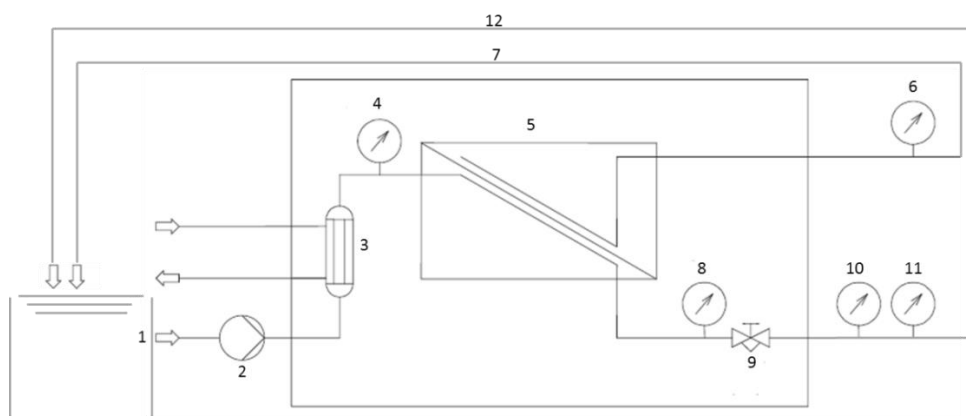


Figura 1: Sistema de filtración en modo recirculación.

1: alimentación, 2: bomba, 3: intercambiador de calor, 4: manómetro entrada alimentación,

5: módulo de filtración LabStak M20 Alfa Laval, 6: rotámetro, 7: salida permeado, 8: manómetro salida retentado, 9: válvula control, 10: termómetro, 11: rotámetro y 12: salida retentado.

3.3.2 Modo concentración

El sistema experimental para los estudios en modo concentración de los experimentos de filtración por membrana de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino, es descrito en la Figura 2. En modo concentración, la corriente de salida de retentado es recirculada al estanque de alimentación; sin embargo, a diferencia del sistema en modo recirculación, la corriente de salida de permeado no es recirculada a la alimentación, sino que es recolectada en un estanque diferente. De este modo, este tipo de configuración del sistema permite evaluar el efecto del aumento de la concentración de la carga orgánica presente en la alimentación (debido a la disminución del volumen de alimentación), evaluada a través del VRF, sobre la eficiencia del proceso de filtración, evaluada a través de la producción de permeado, que es expresada como J .

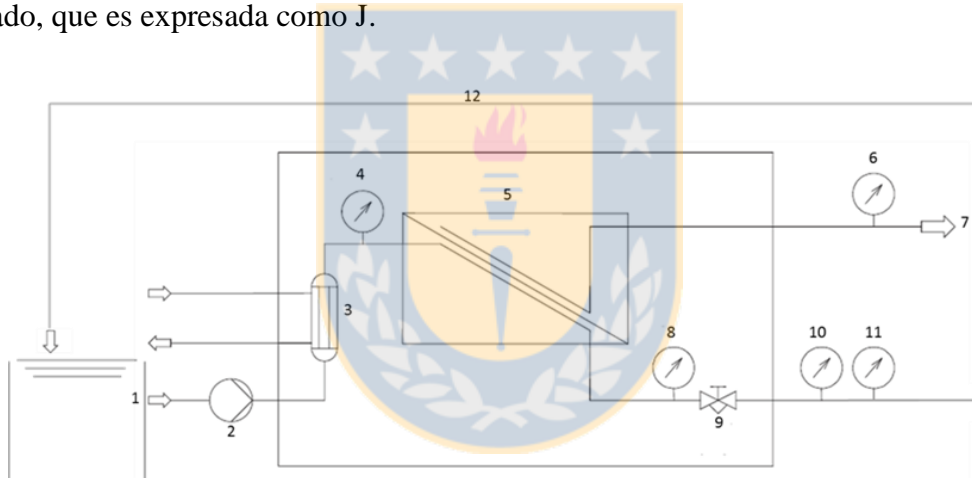


Figura 2: Sistema de filtración en modo concentración.

1: alimentación, 2: bomba, 3: intercambiador de calor, 4: manómetro entrada alimentación, 5: módulo de filtración LabStak M20 Alfa Laval, 6: rotámetro, 7: salida permeado, 8: manómetro salida retentado, 9: válvula control, 10: termómetro, 11: rotámetro y 12: salida retentado.

3.4 PARÁMETROS OPERACIONALES Y EFICIENCIA DEL PROCESO DE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS

Numerosos investigadores han señalado anteriormente que es necesario estudiar rigurosamente los parámetros operacionales de cada experimento, los que permitirán evaluar la eficiencia del proceso de filtración por membranas (Ahmad et al., 2005; Allègre et al., 2006; Mänttari et al., 2006; Nataraj et al., 2007; Aouni et al., 2009; de Morais

Coutinho et al., 2009); dentro de este contexto, en este estudio se evaluó:

3.4.1 Presión de transmembrana (TMP)

La presión de transmembrana (TMP) corresponde al promedio entre la presión de entrada (alimentación) y la presión de salida (corriente de retentado) del módulo de filtración durante (Ec. 1). Se ha descrito anteriormente, que la densidad de flujo de permeado es directamente proporcional a la presión aplicada al módulo de filtración por membranas (Jönsson et al., 2008; de Morais Coutinho et al., 2009); sin embargo, cada fabricante recomienda un rango de presiones a las que debe ser expuesta una determinada membrana para conservar sus propiedades de fabricación, por otro lado, un aumento en la TMP generará un aumento en la concentración de compuestos orgánicos sobre la superficie de la membrana, facilitando la formación de fouling (Mahesh Kumar et al., 2007), lo que resultará en un decrecimiento de la tasa de flujo de permeado en el tiempo; es por esto que las TMPs aplicadas a cada membrana de filtración pueden ser observadas en la Tabla 2.

$$TMP = \frac{PE + PS}{2} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde: *PE* y *PS* representan las presiones de entrada (alimentación) y salida (retentado), respectivamente.

3.4.2 Densidad de flujo de permeado (J)

La densidad de flujo de permeado (J) corresponde a la medida del volumen de permeado obtenido durante el proceso de filtración por unidad de área de la membrana y en función del tiempo de filtración (Ec. 2). Se midió la densidad de cada efluente de blanqueo y mediante la utilización de una balanza se calculó el volumen de permeado obtenido durante 10s (procedimiento realizado en triplicado), el que posteriormente fue utilizado para obtener J; sin embargo, como se registraron variaciones en la temperatura de la alimentación durante todos los experimentos, producto de las sucesivas recirculaciones por la bomba y el módulo, los flujos de permeado fueron normalizados a 20 °C de acuerdo a la correlación de la (Ec. 3) (Mahesh Kumar et al., 2007).

$$J = \frac{V_p}{At} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde: *V_p* es el volumen de permeado obtenido (L), *A* corresponde al área de la membrana (*m*²) y *t* es el tiempo de filtración (*h*).

$$J_{20} = J_T \times 1.03^{(20-T)} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde: J_{20} es el flujo de permeado normalizado a 20 °C, J_T es el flujo de permeado en la temperatura experimental y T es la temperatura experimental (°C).

3.4.3 Permeabilidad hidráulica

Con el objeto de conocer la densidad de flujo de permeado (J) de agua pura de las membranas nuevas antes de la filtración de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino, se evaluó la permeabilidad hidráulica de éstas a TMP (Tabla 3), midiendo el flujo de permeado 3 veces durante 20 segundos en cada TMP. Posteriormente se promediaron los valores de flujo de permeado dentro de cada TMP y se generó un gráfico de J ($L m^{-2} h^{-1}$) vs. TMP (bar), obteniendo una pendiente que correspondió a la permeabilidad hidráulica de cada membrana nueva.

Tabla 3: Permeabilidad hidráulica evaluada experimentalmente de las membranas nuevas utilizadas en este estudio.

MWCO (kDa)	TMPs (bar)	Permeabilidad hidráulica ($L m^{-2} h^{-1}$)
20	2 – 3 – 4 – 5	95.42
10	2 – 3 – 4 – 5	151.96
1	2 – 3 – 4 – 5	22.65
NF (≥ 98 % $MgSO_4$)	8 – 10 – 12 – 14	18.87
RO (≥ 98 % $NaCl$)	20 – 22 – 24 – 26	3.46

3.4.4 Factor de reducción de volumen (VRF)

El VRF corresponde a la razón entre el volumen de la alimentación y el volumen de retentado durante el proceso de filtración (Ec. 4). De este modo, se evaluó el efecto de la concentración de carga orgánica en la alimentación sobre el flujo de permeado; para esto, un volumen de permeado equivalente a 1 L fue recolectado cada cinco minutos y almacenado en un recipiente, lo que permitió aumentar la concentración de carga orgánica en la alimentación.

$$VRF = \frac{V_f}{V_r} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde: V_f y V_r representan el volumen de la alimentación y del retentado, respectivamente.

3.4.5 Retención

El coeficiente de retención es la medida de la tasa de retención (%) de un determinado

soluto por la membrana durante la filtración (Ec. 5). De este modo, R fue evaluado a través de la medición de la DQO ($\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$) en las corriente de alimentación, permeado y retentado de cada etapa de filtración de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.

$$\text{Retención (\%)} = 100 * \frac{(1 - C_p)}{C_f} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde: C_p y C_f representan la concentración de DQO ($\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$) en el permeado y en la alimentación, respectivamente.

3.4.6 Fouling

La medición del fouling constituye uno de los parámetros más importantes para la evaluación de la eficiencia del proceso de filtración por membranas de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino, ya que con el aumento del tiempo de filtración y/o de la concentración de carga orgánica en la alimentación, se registrará un aumento del fouling durante cada experimento, lo que generará una reducción de la densidad de flujo de permeado, disminuyendo así, la eficiencia del proceso de filtración por membranas.

Para medir el fouling irreversible generado en cada etapa de filtración por membrana de los efluentes de blanqueo, se utilizó la reducción de flujo de agua pura, la que es calculada comparando el flujo de agua en la membrana antes (membrana nueva) y después de la filtración del efluente de blanqueo en cada experimento, una vez realizada la limpieza de la membrana (Mänttari et al., 2004; 2006), según:

$$\text{Fouling (\%)} = \frac{(1 - (PWP_a)) * 100}{PWP_b} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde: PWP_a es la permeabilidad del agua pura después de la filtración de la muestra ($\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) y PWP_b es la permeabilidad del agua pura antes de la filtración de la muestra ($\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$).

3.4.7 Requerimiento energético

La energía eléctrica que es utilizada durante la operación de los sistemas de filtración por membrana es requerida principalmente por la bomba que alimenta los efluentes de blanqueo al módulo de filtración y puede ser calculada como sigue (Jönsson et al., 2008):

$$W = \frac{\Delta P_f * Q}{\eta(\text{J} * \text{A})} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde: ΔP_f corresponde a la caída de presión friccional dentro del módulo (Pa), Q es el flujo de alimentación, η es la eficiencia de la bomba, J es el flujo de permeado y A es el área de membrana.

3.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS EFLUENTES DE BLANQUEO, PERMEADOS Y RETENTADOS

El pH de los efluentes de blanqueo fue medido con un pH metro Hanna Instruments modelo HI 98140. La conductividad fue determinada con un equipo Hanna Instruments modelo EC 215. Demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO_5) y color (Pt/Co) fueron evaluados según las metodologías propuestas por “Standard methods for the examination of water and wastewater” (A.P.H.A., 2005). La concentración de iones cloruros fue medida utilizando un electrodo selectivo modelo HI 4107 provisto por Hanna Instruments. Carbono orgánico total (TOC) me evaluado usando un equipo Shimadzu 5050 TOC. La concentración de AOX fue determinada mediante un test en cubetas AOX Spectroquant Nova 60 provisto por Merck.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE EFLUENTES DE BLANQUEO

Los efluentes de blanqueo de celulosa ácidos y alcalinos fueron sometidos a caracterización fisicoquímica, mediante la evaluación de los parámetros mencionados anteriormente, según la Tabla 4.

Tabla 4: Caracterización fisicoquímica de efluentes de blanqueo ácido y alcalino.

Parámetro	Efluente de blanqueo ácido	Efluente de blanqueo alcalino
pH	2.5	10.5
Conductividad ($mS\ cm^{-1}$)	5.92	4.41
Cloruros (ppm)	766 ± 3	411 ± 3
Color (C.U.)	496 ± 4	1077 ± 3
DQO ($mg\ O_2\ dm^{-3}$)	1250 ± 11.8	1500 ± 11.8
DBO_5 ($mg\ O_2\ dm^{-3}$)	563 ± 6	595 ± 5
Índice de biodegradabilidad	0.45	0.40
TOC ($mg\ C\ dm^{-3}$)	499.4 ± 1.6	594.1 ± 0.8
AOX ($mg\ dm^{-3}$)	25.1 ± 0.1	19.2 ± 0.1

El efluente de blanqueo ácido registró una mayor conductividad, por lo que dicho efluente presenta una mayor concentración iónica que el efluente de blanqueo alcalino, lo que estaría directamente relacionado con la mayor concentración de iones cloruros en el efluente de blanqueo ácido, ya que éste efluente constituye la etapa de oxidación mediante la utilización de ClO_2 , lo que explica la mayor concentración de Cl^- en el efluente de blanqueo ácido, con respecto al efluente de blanqueo alcalino; por otro lado, la mayor concentración de color es registrada en el efluente de blanqueo alcalino, el cual presenta más de dos veces la concentración de color registrada en el efluente de blanqueo ácido, por lo que el efluente de blanqueo alcalino, al ser una etapa de extracción, es capaz de remover la mayor concentración de grupos cromóforos que le confieren el color característico a la pulpa kraft, durante la secuencia de blanqueo.

Los principales contaminantes orgánicos de la DQO en los efluentes de celulosa pueden ser divididos en cinco categorías (Fontanier et al., 2006): carbohidratos, extractivos, lignanos, lignina y sus derivados fenólicos y compuestos de bajo peso molecular, tales como ácidos acético, fórmico y oxálico. Estos contaminantes orgánicos corresponden a una DQO entre 2 y 3 g dm^{-3} en los efluentes crudos de plantas de celulosa química y mecánica (Fontanier et al., 2006), concentraciones que son **levemente** mayores para los efluentes de blanqueo utilizados en este estudio, ya que las concentraciones de DQO correspondieron a 1250 y 1500 $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$, para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente; sin embargo, éstas concentraciones son similares al efluente de blanqueo alcalino (pH 9.8) utilizado en un estudio, cuya concentración fue igual a 1303 $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ (Rodrigues et al., 2008); por otro lado, las concentraciones de DQO de los efluentes de blanqueo utilizados en el presente estudio se encuentran dentro de los rangos reportados para los efluentes de blanqueo de celulosa kraft, los que varían entre 1124 y 1738 $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ (Pokhrel & Viraraghavan, 2004). Además, la mayor concentración de DQO en el efluente de blanqueo alcalino concuerda con lo señalado en un estudio anterior en donde se indicó que dicho efluente contiene la mayor proporción de carga contaminante, la que puede alcanzar el 59 % de la DQO total (Shukla et al., 2013).

Una baja razón DBO_5/DQO , igual a 0.41, fue registrada para los efluentes de pulpa y papel obtenidos desde una planta de tratamiento biológico (Catalkaya & Kargi, 2008), indicando una baja biodegradabilidad del efluente, debido a los compuestos orgánicos presentes, lo que se relaciona con los bajos valores de Índice de Biodegradabilidad obtenidos en este estudio, los que alcanzan un valor igual a 0.45 para el efluente de blanqueo ácido y 0.40 para el alcalino.

4.2 FILTRACIÓN DE EFLUENTES DE BLANQUEO DE CELULOSA

Los efluentes de blanqueo ácido y alcalino fueron sometidos a sistemas de filtración por membranas, utilizando membranas de ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa, con

el objeto de evaluar el desempeño de éstas tecnologías para la recuperación de agua desde dichos efluentes celulósicos.

4.2.1 Influencia del tiempo de filtración sobre la densidad de flujo de permeado de las membranas de filtración

Los efluentes de blanqueo ácido y alcalino fueron sometidos a filtración en serie, utilizando las membranas de UF, NF y RO, además de las condiciones de operación descritas en la Tabla 2, para evaluar el efecto del tiempo de filtración sobre la densidad de flujo de permeado (J), mediante recirculación como modo de operación, según la Figura 3a para el efluente de blanqueo ácido y Figura 3b para el efluente de blanqueo alcalino. Dentro de este contexto, la membrana de 20 kDa presentó una variación en J desde 139 a 83 L m⁻² h⁻¹ durante la filtración del efluente de blanqueo ácido y 167 a 72 L m⁻² h⁻¹ en el caso del efluente de blanqueo alcalino; mientras que la membrana de 10 kDa presentó los mayores valores de J registrados, de 499 a 406 L m⁻² h⁻¹ (efluente de blanqueo ácido) y 508 a 406 L m⁻² h⁻¹ (efluente de blanqueo alcalino). Por otro lado, la membrana de 1 kDa, presentó un similar comportamiento para el efluente de blanqueo ácido (desde 87 a 56 L m⁻² h⁻¹) y para el efluente de blanqueo alcalino (desde 77 a 57 L m⁻² h⁻¹). En el caso de la membrana de NF el efluente de blanqueo ácido presentó una disminución en el flujo de permeado, desde 116 a 82 L m⁻² h⁻¹, mientras que el efluente de blanqueo alcalino registró un leve aumento en J, desde 136 a 142 L m⁻² h⁻¹, durante el tiempo de filtración. Finalmente, la membrana de RO presentó un J relativamente constante durante los experimentos de filtración de ambos efluentes de blanqueo, con valores de 30 a 28 L m⁻² h⁻¹ para el efluente de blanqueo ácido y 49 a 48 L m⁻² h⁻¹ para el efluente de blanqueo alcalino.

A pesar de que el efluente de blanqueo alcalino presentó un mayor flujo de permeado que el efluente de blanqueo ácido al inicio de los experimentos de filtración utilizando la membrana de 20 kDa, sufrió una mayor reducción en J, la que correspondió al 57 % en comparación con el 40 % registrado para el efluente de blanqueo ácido; este comportamiento puede ser atribuido a la mayor concentración de carga contaminante que presentó el efluente de blanqueo alcalino (1500 mg O₂ dm⁻³ de DQO) en comparación con el efluente de blanqueo ácido (1250 mg O₂ dm⁻³), ya que, como ha sido mencionado anteriormente, una mayor concentración de solutos en la corriente de alimentación, generará una mayor disminución en la producción de permeado, debido al decrecimiento en los coeficientes de transferencia de masa (Nordin & Jönsson, 2006). Por otro lado, y a pesar de que el pH ha sido descrito como uno de los principales factores que afectan la producción de permeado en las membranas, relacionado con una mayor formación de fouling durante el proceso al utilizar un efluente con un pH inferior a 10.3 (correspondiente al pKa de los grupos ácidos fenólicos presentes en la lignina) (Nordin & Jönsson, 2006; Bodalo et al., 2009), no se registró un considerable aumento en J al realizar los experimentos de filtración del efluente de blanqueo alcalino (pH 10.5), es más, su

disminución en el flujo de permeado fue superior que en el caso de efluente de blanqueo ácido (pH 2.5), por lo que el efecto del pH sobre J sería despreciable frente a una mayor concentración de solutos en el efluente de blanqueo utilizado como alimentación.

Con respecto a los resultados obtenidos con la membrana de 10 kDa, es posible observar que se registraron los mayores valores de J de todos los experimentos de filtración realizados para ambos efluentes de blanqueo, esto podría ser efecto de la composición química de la membrana de 10 kDa, puesto que al igual que el pH, la composición química de la membrana afecta considerablemente la tasa de flujo de permeado, debido a que una membrana hidrofóbica es más sensible al fouling en efluentes de celulosa que una membrana cuyo material de fabricación es más hidrofílico (Puro et al., 2010); es decir, una membrana más hidrofóbica presentará mayor formación de fouling y por ende menor flujo de permeado que una membrana hidrofílica. Dentro de este contexto, las membranas constituidas por polietersulfona y polisulfona, como es el caso de la membrana de 10kDa utilizada en este estudio, presentan una baja y similar hidrofobicidad (Weis et al., 2005; Puro et al., 2010); de este modo, las membranas de 10 kDa de polisulfona son altamente hidrofílicas, lo que también puede corroborarse por el menor ángulo de contacto contra agua de dichas membranas (Tabla 1), ya que, una membrana con un menor ángulo de contacto le confiere características más hidrofílicas provocando una menor formación de fouling y una mayor producción de permeado (Mänttäre et al., 2004). Todos estos factores pueden ser los responsables de las mayores densidades de flujo de permeado que se obtuvieron durante los experimentos en modo recirculación en la etapa de UF de 10 kDa, para ambos efluentes de blanqueo, en comparación con la etapa de UF de 20 kDa. Cabe destacar, que al igual que en el caso de la filtración de los efluentes de blanqueo utilizando la membrana de 20 kDa, el efecto del pH sobre la tasa de flujo de permeado fue despreciable.

Las membranas de 1 kDa, compuestas de fluoropolímero al igual que las membranas de 20 kDa, presentaron un similar comportamiento ante ambos efluentes de blanqueo, ya que se registró un similar flujo de permeado durante el tiempo de filtración, demostrando que el pH del efluente no tiene mayor influencia sobre el flujo de permeado en las membranas de 1 kDa; por otro lado, también exhibieron bajos valores de J, en comparación con las membranas de 10 kDa, confirmando de esta forma que el material de la membrana es un parámetro de vital importancia para la filtración de efluentes de blanqueo de celulosa, ya que, a pesar de presentar un similar ángulo de contacto contra agua que las membranas de 10 kDa (Tabla 1), las membranas de fluoropolímero presentan considerablemente menor permeabilidad, debido a su alta hidrofobicidad, en comparación con las membranas de polisulfona, material se ha sido indicado como altamente hidrofílico (Weis et al., 2005; Puro et al., 2010).

El bajo flujo de permeado en las membranas de NF, ha sido indicado como uno de los

principales factores que han limitado la aplicación de estas membranas en el tratamiento de efluentes de celulosa (Mänttari et al., 2002; 2006); sin embargo, en este estudio, dicho comportamiento solo fue registrado en los experimentos con el efluente de blanqueo ácido, demostrando de esta forma, que el pH juega un rol fundamental en la utilización de membranas de NF en efluentes de blanqueo de celulosa, ya que el efluente de blanqueo alcalino, no solo no presentó una disminución de J durante el tiempo de filtración, sino que aumentó su flujo de permeado en un 5 %, a diferencia del efluente de blanqueo ácido, que registró una disminución en J igual al 30 % al alcanzar las 3 horas en modo recirculación.

El pH también parece ser un importante parámetro en la filtración de efluentes de blanqueo de celulosa por membranas de RO, esto, considerando los valores de J para los efluentes de blanqueo utilizados en este estudio, ya que el efluente de blanqueo ácido presentó un 42 % menos de flujo de permeado que el efluente de blanqueo alcalino. Por otro lado, los valores registrados para J durante la filtración de ambos efluentes de blanqueo, son mayores que los reportados para un efluente primario ultrafiltrado, con una membrana RO compuesta de poliamida y una presión igual a 20 bar, los cuales variaron entre 20 y 25 $L m^{-2} h^{-1}$ (Pizzichini et al., 2005).

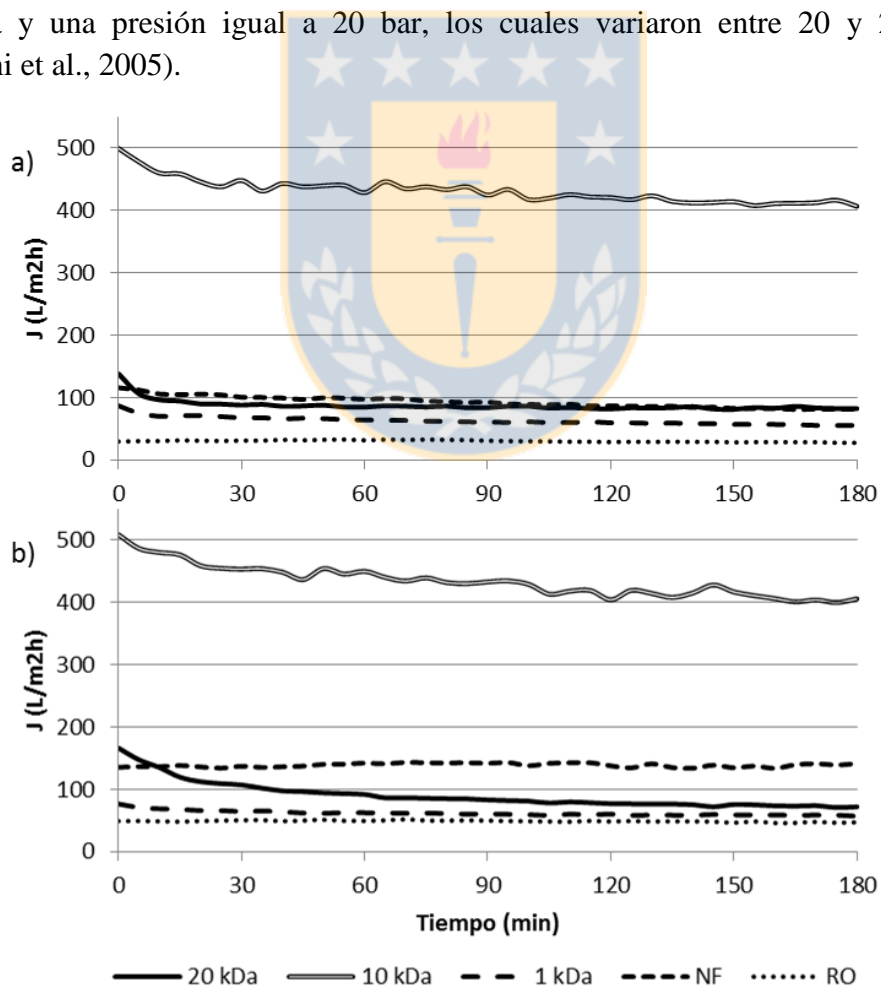


Figura 3: Densidad de flujo de permeado (J) en función del tiempo de filtración para el efluente de blanqueo ácido (a) y alcalino (b).

4.2.2 Influencia del factor de reducción de volumen sobre la densidad de flujo de permeado para los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.

Los experimentos de filtración en serie de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino fueron realizadas en modo concentración, utilizando el Factor de Reducción de Volumen (Ec. 4), con el objeto de estudiar el efecto de la concentración de carga contaminante sobre el flujo de permeado, formación de fouling y remoción de DQO en cada etapa de filtración. La densidad de flujo de permeado para ambos efluentes de blanqueo, utilizando las membranas y condiciones de operación descritas en la Tabla 2, pueden ser observadas en la Figura 4. La primera etapa de filtración fue la realizada con la membrana de 20 kDa, en donde el efluente de blanqueo ácido presentó un J igual a $110 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ con un VRF 1, mientras que en el mismo VRF, el efluente de blanqueo alcalino registró un flujo de permeado de $138 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; sin embargo, J disminuyó hasta $44 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ con un VRF 18.9 para el efluente de blanqueo ácido, en cambio, en el efluente de blanqueo alcalino el mismo VRF permitió alcanzar un flujo de permeado igual a $28 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Los mayores valores de J fueron registrados con la membrana de 10 kDa, al igual que en los experimentos realizados en modo recirculación, de este modo, J disminuyó desde 442 (VRF 1) hasta $317 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (VRF 16.4) para el efluente de blanqueo ácido, mientras que para el efluente de blanqueo alcalino, J varió desde 471 (VRF 1) hasta $213 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (VRF 17.1). En el caso de la membrana de 1 kDa, los valores de J presentaron variaciones desde 70 (VRF 1) hasta $51 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (VRF 14.8) para el efluente de blanqueo ácido y desde 76 (VRF 1) hasta $47 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (VRF 12) para el efluente de blanqueo alcalino. Por otro lado, los flujos de permeado registrados en la etapa de NF correspondieron a 106 y $140 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (VRF 1), para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente; los que disminuyeron a $16 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (VRF 7.9) para el efluente de blanqueo ácido y a $35 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para el efluente de blanqueo alcalino con VRF 8.4. Finalmente, la última etapa de filtración en modo concentración correspondió a la etapa de RO, en donde J presentó valores desde 31 (VRF 1) hasta $20 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (VRF 5) en el efluente de blanqueo ácido, mientras que en el efluente de blanqueo alcalino se registraron valores de flujo de permeado con variaciones desde 48 (VRF 1) hasta $14 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (VRF 6).

Como lo demuestran los resultados obtenidos, el incremento del VRF tiene un considerable efecto negativo sobre el flujo de permeado para todas las membranas de filtración utilizadas con ambos efluentes de blanqueo, esto se debe al aumento de la concentración de solutos en la alimentación, producto de que el permeado no es recirculado al estanque de alimentación, sino que es derivado a un estanque de recolección; de este modo, la concentración de solutos en la alimentación aumenta constantemente provocando una mayor depositación de solutos sobre la membrana, con la consecuente alteración en los coeficientes de difusión (Nordin & Jönsson, 2006). Este efecto se aprecia claramente en la membrana de 20 kDa, ya que, a pesar de que el efluente de blanqueo ácido presentó un flujo de permeado menor que el efluente de blanqueo alcalino en un VRF 1, en dicho

efluente se registró un decrecimiento en J tan solo de 60 % con VRF 18.9, en cambio, con el mismo valor de VRF, el efluente de blanqueo alcalino presentó una reducción en J de 80 %, producto de la mayor concentración de solutos en la alimentación (Puro et al., 2010).

En el caso de la etapa de UF con una membrana de 10 kDa, es posible notar que el flujo de permeado del efluente de blanqueo alcalino decayó rápidamente durante los primeros valores de VRF, registrando una disminución igual al 55 % con un VRF 17.1, en comparación con el efluente de blanqueo ácido que solamente presentó una reducción en J del 28 % con un similar valor de VRF (16.4); este comportamiento puede estar relacionado con una mayor formación de fouling en la filtración del efluente alcalino (producto de la mayor concentración de solutos con alto peso molecular) como lo indicó Puro et al. (2010), quienes señalaron que una mayor formación de fouling sobre la superficie de la membrana genera un aumento de la hidrofobicidad de ésta y, de esta forma, se produce una reducción en el flujo de permeado durante la experimentación.

Los valores de flujo de permeado para ambos efluentes de blanqueo, en la etapa de filtración de 1 kDa, fueron los que presentaron menor variación en la UF, a pesar de que el efluente de blanqueo alcalino registró una mayor disminución en el flujo de permeado (38 %) que el efluente de blanqueo ácido (27 %), esto puede ser efecto del mismo fenómeno ocurrido en las membranas de 10 kDa, ya que, como se ha indicado anteriormente, la disminución del flujo de permeado está directamente relacionada con la mayor formación de fouling durante el proceso, el que a su vez es producto de la adsorción de los solutos sobre la superficie de la membrana (Maartens et al., 2002), provocando un aumento de la hidrofobicidad y, de esta forma, una disminución de la producción de permeado durante el proceso de filtración (Puro et al., 2010).

Con respecto a las etapa de NF, se registró una disminución en J igual a 85 % (VRF 7.9) para el efluente de blanqueo ácido y de un 75 % (VRF 8.4) para el efluente de blanqueo alcalino; sin embargo, se debe notar que para un mismo VRF, el efluente de blanqueo alcalino presenta mayor flujo de permeado que el efluente de blanqueo ácido, por lo que la mayor reducción en J registrada por el efluente de blanqueo ácido no es producto del VRF alcanzado, lo que habría provocado una mayor concentración de solutos en la alimentación (Nordin & Jönsson, 2006), sino que es producto de la presencia de fuerzas electrostáticas de repulsión entre la superficie de la membrana y la alimentación en condiciones ácidas (Mänttari et al., 2006), las que afectan directamente el desempeño de las membranas de NF.

Por último, los efluentes registraron una considerable disminución en J en la etapa de RO, alcanzando una reducción del 35 % para el efluente de blanqueo ácido con VRF 5 y 71 % para el efluente de blanqueo alcalino con VRF 6. Pizzichini et al. (2005) reportó una variación de la densidad de flujo de permeado entre 20 y 25 L m⁻² h⁻¹, utilizando una membrana con 99 – 99.4 % de retención de NaCl, valores que son similares a los

registrados en este estudio, principalmente para el efluente de blanqueo ácido. La mayor disminución en J en la filtración del efluente de blanqueo alcalino puede estar relacionada, al igual que en etapas anteriores, con la mayor interacción de los solutos presentes en la alimentación con la superficie de la membrana, por lo que, a pesar de que se ha indicado que el fouling es más severo en las etapas de UF (Pizzichini et al., 2005), también es un factor clave en el desempeño de membranas de RO, incluso cuando la alimentación ha sido tratada previamente con membranas de UF y NF.

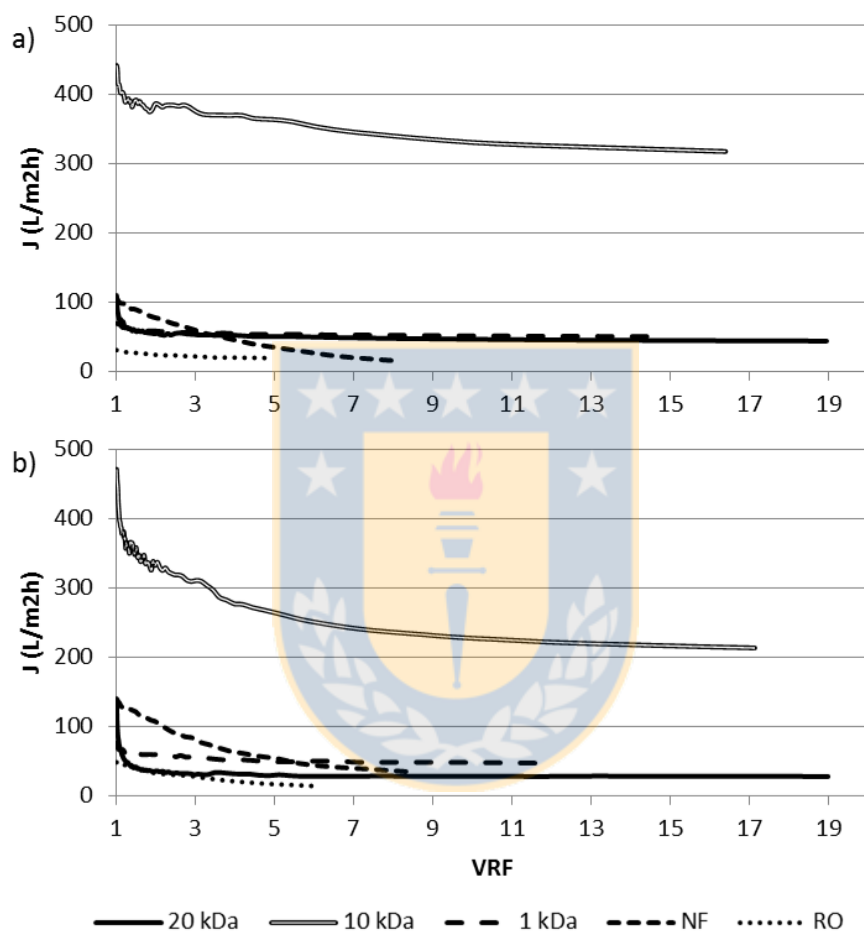


Figura 4: Densidad de flujo de permeado (J) en función el Factor de Reducción de Volumen (VRF) para el efluente de blanqueo ácido (a) y alcalino (b).

4.3 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LA APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS PARA LA RECUPERACIÓN DE AGUA DESDE LOS EFLUENTES DE BLANQUEO ÁCIDO Y ALCALINO.

Para evaluar el desempeño de los sistemas de tecnología de membranas como alternativa para la recuperación de agua desde los efluentes de blanqueo ácido y alcalino de una planta de celulosa de madera dura, se estudió, además del efecto del tiempo y VRF reportados y discutidos anteriormente, la formación de fouling en cada etapa de filtración, los

porcentajes de retención de carga contaminante y la concentración de dicha carga contaminante en las corrientes de permeado y retentando obtenidas en cada etapa de filtración.

4.3.1 Fouling

La Tabla 5 muestra los porcentajes de fouling registrados en cada etapa de UF, NF y RO, para los efluentes de blanqueo ácido y alcalino, los cuales fueron calculados mediante la (Ec. 6). Como es posible observar en la tabla, los mayores porcentajes de fouling fueron registrados en la etapa de UF de 20 kDa, esto concuerda con lo reportado en estudios anteriores, en donde se ha señalado que las membranas con mayor MWCO son más sensibles y presentan una mayor formación de fouling durante la filtración de efluentes de la industria celulósica (Nuortila-Jokinen et al., 2003; Puro et al., 2010), debido a que dichos efluentes presentan una alta concentración de solutos con un alto peso molecular.

En el caso de las membranas de UF de 10 kDa, el fouling disminuyó considerablemente en relación con la membrana de 20 kDa, esto puede ser efecto de la ausencia de solutos con alto peso molecular en la alimentación, los cuales fueron los responsables del fouling en la etapa de filtración anterior; pero también ha sido señalado en un estudio anterior que las membranas hidrofílicas, como es el caso de la membrana de 10 kDa, presentan menor formación de fouling que las membranas hidrofóbicas (Mänttari et al., 2004), fenómeno que también sería responsable del menor fouling en la membrana de UF de 10 kDa. Para la etapa de UF con las membranas de 1 kDa, la formación de fouling aumento para ambos efluentes de blanqueo en comparación con la etapa de UF anterior (10 kDa), este comportamiento puede ser producto del fenómeno descrito anteriormente, ya que las membranas de 1 kDa utilizadas, al estar fabricadas un material más hidrofóbico que la polisulfona (fluoropolímero), registran una mayor formación de fouling irreversible que las membranas de 10 kDa.

Con respecto a las membranas de NF, y en comparación con las membranas de UF y RO, se registraron los menores porcentajes de fouling en la etapa de NF para ambos efluentes de blanqueo en toda la secuencia de filtración, esto concuerda con lo señalado anteriormente por Mänttari et al. (2004), quienes indicaron que se esperan menores valores de fouling en las membranas de NF comparadas con las membranas de UF, durante la filtración de efluentes de la industria celulósica, probablemente, debido a la alta concentración de solutos con un alto peso molecular, los que son removidos en un gran porcentaje en las etapas de UF; por otro lado, también se ha indicado que las membranas de NF son menos susceptibles al fouling que las membranas de RO, durante la filtración de efluentes de celulosa (Negaresh et al., 2012). Por último, los porcentajes de fouling registrados en la etapa de RO, confirman que a pesar de que ambos efluentes de blanqueo han sido filtrados previamente por membranas de UF y NR, aún presentan compuestos de baja masa molar,

los que fueron los responsables del fouling en las membranas de RO, principalmente en la filtración del efluente de blanqueo alcalino.

Cabe señalar que, a pesar de que se ha indicado que el fouling aumenta cuando el pH de la alimentación es menor a 10.3, que corresponde al pKa de los grupos ácidos fenólicos presentes en la lignina (Nordin & Jönsson, 2006), en este estudio se registró una mayor formación de fouling en los efluentes de blanqueo alcalino, lo que podría estar relacionado con la mayor concentración de solutos de alto peso molecular en dicho efluente, en comparación con el efluente de blanqueo ácido. Por otro lado, el mayor porcentaje de fouling registrado en las etapas de UF del efluente de blanqueo alcalino, sería también el responsable de la mayor disminución en J que presentó dicho efluente durante la filtración en modo concentración, en comparación con el efluente de blanqueo ácido, según lo reportado en la Figura 4.

Tabla 5: Fouling (%) de las membranas de filtración utilizadas, para los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.

Membrana (MWCO)	Fouling (%)	
	Efluente de blanqueo ácido	Efluente de blanqueo alcalino
20 kDa	39.7	46.0
10 kDa	20.4	24.4
1 kDa	23.7	28.4
NF	2.2	4.5
RO	19.0	33.5

4.3.2 Retención

Los porcentajes de retención, calculados utilizando la Ec. 6, en cada etapa de filtración para los efluentes de blanqueo ácido y alcalino son reportados en la Tabla 6. Como es posible notar, en la etapa de UF de 20 kDa, el efluente de blanqueo alcalino presentó un mayor porcentaje de remoción que el efluente de blanqueo ácido, demostrando, de esta forma, que dicho efluente presenta una mayor concentración de solutos con un alto peso molecular (≥ 20 kDa) en comparación con el efluente de blanqueo ácido. Esta mayor retención registrada en el efluente de blanqueo alcalino también puede estar relacionada con la mayor formación de fouling registrada en la etapa de UF de 20 kDa (Tabla 5), ya que, como se ha indicado anteriormente, un aumento del fouling incrementa la retención de solutos en efluentes celulósicos (Mänttari et al., 2002); por otro lado, la mayor retención registrada por el efluente de blanqueo alcalino en dicha etapa de filtración, también puede ser efecto del menor flujo de permeado en comparación con el efluente de blanqueo ácido (Mänttari et al., 2002), según Figura 4. En el mismo estudio realizado por Mänttari et al. (2002) se señaló

que la retención de sustancias aromáticas como derivados de lignina aumentó en pH mayor, indicando la existencia de moléculas cargadas en la ultrafiltración de los efluentes de celulosa.

Las membranas de UF de 10 kDa fueron las que presentaron los menores porcentajes de retención para ambos efluentes de blanqueo, demostrando la existencia de una baja concentración de solutos con peso molecular entre 20 y 10 kDa en dichos efluentes de blanqueo. Esto también podría tener relación con las características químicas del material de fabricación de dichas membranas, ya que, al estar fabricadas de un material hidrofílico son menos sensibles al fouling que las membranas fabricadas con un material más hidrofóbico, como es el caso de las membranas de 20 y 1 kDa, lo que disminuye considerablemente la formación de fouling (Mänttari et al., 2004) y por ende la capacidad de estas membranas para retener los solutos presentes en los efluentes de blanqueo.

En el caso de la retención de DQO en la etapa de UF de 1 kDa, ésta fue aproximadamente 6 veces mayor en el efluente de blanqueo alcalino comparada con la retención del efluente de blanqueo ácido, lo que confirma lo indicado en un estudio anterior, en donde se señaló que aproximadamente el 85 % de los compuestos organoclorados contenidos en el efluente de blanqueo ácido presentan masas molares menores a 1 kDa (Shukla et al., 2013); además, los ácidos orgánicos y/o moléculas con grupos carboxílicos son muy sensibles al pH y son retenidos en mayor porcentaje en altos valores de pH (Mänttari et al., 2002), efecto que también puede ser el responsable de la mayor retención de solutos en la etapa de UF de 1 kDa registrada por el efluente de blanqueo alcalino, lo que dificulta el tratamiento del efluente de blanqueo ácido por UF, debido a los bajos porcentajes de remoción obtenidos.

Por otro lado, se ha indicado anteriormente que la UF es capaz de retener aproximadamente un 30 % (Mänttari et al., 2008), 50 % (Nordin & Jönsson, 2006), 80 % (Shukla et al., 2010) y 87 % (Maartens et al., 2002) de la DQO presente en la alimentación inicial, debido a la alta concentración de sustancias contaminantes con alta masa molar, lo que concuerda con los resultados obtenidos en este estudio para el efluente de blanqueo alcalino, en donde el permeado de la etapa de UF de 1 kDa presentó un 35 % menos de DQO que la alimentación de la etapa de UF de 20 kDa; mientras que el permeado de UF de 1 kDa del efluente de blanqueo ácido solamente registró un 15 % menos de DQO que la alimentación utilizada en la etapa de UF de 20 kDa.

Mänttari et al. (2002) indicaron en su estudio que la retención de solutos no fue buena en condiciones ácidas al utilizar membranas de NF, sin embargo en este estudio la etapa de NF presentó una de las mayores retenciones para ambos efluentes de blanqueo, por lo que dicho comportamiento estaría directamente relacionado con la naturaleza química del efluente celulósico utilizado como alimentación, además de la naturaleza química de la membrana utilizada. Finalmente, la etapa de RO presentó los mayores porcentajes de

retención de DQO de toda la secuencia de filtración, para ambos efluentes de blanqueo, lo que confirma que el permeado de NF aún presenta una alta concentración de carga contaminante.

Cabe señalar que, a raíz de que en este estudio se utilizaron efluentes industriales, la naturaleza compleja de éstos deriva en un mecanismo de retención altamente complejo, en comparación con estudios realizados con efluentes modelos o sintéticos, los que son utilizados para validar los mecanismos de retención de compuestos orgánicos y sales; consecuentemente, el desempeño de las membranas depende de sus propiedades superficiales y de la naturaleza de los compuestos orgánicos presentes en la alimentación (Negareh et al., 2012).

Tabla 6: Retención (%) registrada durante las etapas de filtración por membrana de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.

Membrana (MWCO)	Retención (%)	
	Efluente de blanqueo ácido	Efluente de blanqueo alcalino
20 kDa	10.0	18.9
10 kDa	2.6	4.8
1 kDa	2.7	16.2
NF	41.3	43.0
RO	51.1	66.3

4.4 BALANCE DE AGUA Y DQO

El principal objetivo de la aplicación de la tecnología de membranas en el tratamiento de los efluentes de blanqueo de celulosa utilizados en este estudio, es la recuperación del agua presente en dichos efluentes, a través de la remoción de los compuestos orgánicos e inorgánicos contenidos en los efluentes de blanqueo y, de este modo, permitir la reutilización del agua dentro del proceso productivo, puesto que la presencia de material suspendido, disuelto y/o coloidal puede afectar la calidad del producto además de provocar problemas operacionales, por lo que es necesario que el agua a reutilizar se encuentre dentro de los límites aceptables para compuestos orgánicos, metales y químicos (Shukla et al., 2009; 2010). Para esto, se realizó un balance de agua y DQO en cada etapa de filtración, para ambos efluentes de blanqueo, con el objeto de conocer los volúmenes de agua que son obtenidos como permeado y retentado en cada etapa y sus correspondientes cargas orgánicas. Dentro de este contexto, la Figura 5 muestra el diagrama de flujo con el balance de agua y DQO para las corrientes de alimentación, permeado y retentado en cada etapa durante la filtración del efluente de blanqueo ácido (Figura 5a) y alcalino (Figura 5b). Cabe señalar que se obtuvieron los mismos volúmenes de retentado en cada etapa de filtración

para ambos efluentes de blanqueo (3 L), por lo que el volumen de permeado obtenido está estrictamente restringido al volumen de alimentación utilizado en cada etapa de filtración.

Como es posible observar en la Figura 5, las membranas de UF de 20, 10 y 1 kDa permitieron recuperar el 56 y 61 % del agua contenida en la alimentación de 20 kDa, para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente; por otro lado, también permitieron la remoción de un 52 % de la carga orgánica contenida en el efluente de blanqueo ácido y 60 % de la carga orgánica presente en el efluente de blanqueo alcalino. Pizzichini et al. (2005) han indicado anteriormente que un permeado con una concentración de DQO igual a $25 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$, con una concentración de TOC de $1.08 \text{ mg C dm}^{-3}$ y una conductividad de $70.7 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ reúne las condiciones óptimas para ser reutilizado dentro del proceso productivo; sin embargo, la concentración de DQO en los permeados de 1 kDa de ambos de efluentes de blanqueo aún es extremadamente alta ($1066.7 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ en el efluente de blanqueo ácido y $970.8 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ en el efluente de blanqueo alcalino), lo que impide su reutilización dentro del proceso productivo.

Mänttari et al. (2004) indicaron anteriormente que si el objetivo del estudio es reutilizar el agua tratada en el proceso, es necesaria la aplicación de NF, ya que la UF no es suficiente para remover los compuestos orgánicos contenidos en el efluente, con el objeto de obtener una adecuada calidad fisicoquímica del agua para su reúso dentro del proceso productivo. En este estudio los permeados de NF corresponden al 39 % (efluente de blanqueo ácido) y 44 % (efluente de blanqueo alcalino) del volumen de alimentación utilizado en la etapa de UF de 20 kDa, además las cargas de DQO contenidas en dichos permeados son un 81 % menor en el caso del efluente de blanqueo ácido y 84 % para el efluente de blanqueo alcalino; esto convierte a los permeados de NF en adecuadas alternativas para la reutilización del agua en el proceso productivo.

No obstante, si se requiere mejorar la calidad fisicoquímica del agua para reutilizarla dentro del proceso, es necesaria la aplicación de la etapa de RO, puesto que los permeados de NF aún presentan una carga orgánica que puede generar una disminución de la calidad del producto además de problemas operacionales; de este modo, los permeados de RO constituyen el 20 y el 26 % del volumen del efluente utilizado como alimentación en la etapa de UF de 20 kDa, para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente, pero con una considerablemente menor carga orgánica, la que disminuye en un 95 % en el caso del efluente de blanqueo ácido ($306 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$) y 97 % para el efluente de blanqueo alcalino ($180 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$). Resultados similares han sido reportados anteriormente por Pizzichini et al. (2005), quienes alcanzaron una DQO igual a $250 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ en el permeado de RO, señalando que dicha DQO puede ser efecto de la presencia de restos de bacterias u otros compuestos orgánicos, tales como proteínas y ácidos grasos.

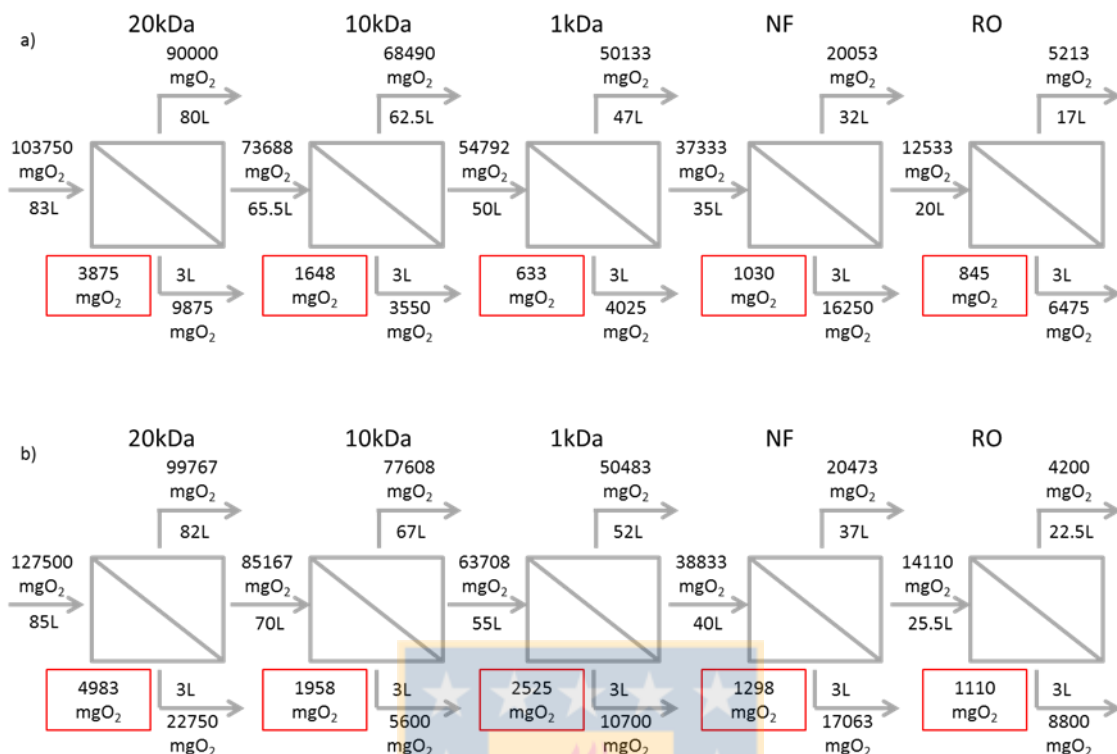


Figura 5: Balance de agua en cada etapa de filtración, con las cargas de DQO (mgO₂) de las corrientes de alimentación, permeado y retentado, para el efluente de blanqueo ácido (a) y alcalino (b). Los cuadros representan la diferencia de DQO entre las concentraciones de entrada (alimentación) y salida (permeado y retentado) en cada etapa de filtración.

4.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE PERMEADOS Y RETENTADOS

La Tabla 7 muestra la caracterización fisicoquímica de los permeados y retentados de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino obtenidos en cada etapa de filtración. Según lo presentado en dicha tabla, el pH de los permeados del efluente de blanqueo ácido permanece relativamente constante a través de la secuencia de filtración por membranas, lo que demuestra que no existe remoción de ácidos orgánicos y/o inorgánicos por las distintas membranas de filtración utilizadas en este estudio, posiblemente debido a las características superficiales de las membranas o a los pesos moleculares de dichos compuestos ácidos; en cambio, el pH de los permeados del efluente de blanqueo alcalino disminuye considerablemente a través de la secuencia de blanqueo, hasta alcanzar un valor igual a 6.87 en el permeado de RO, esto indica que las características superficiales de las membranas utilizadas permiten la remoción de iones OH⁻ desde el efluente de blanqueo alcalino. En relación a la conductividad de los permeados durante la secuencia de filtración, ésta fue disminuyendo considerablemente hasta alcanzar un valor igual 1.06 mS cm⁻¹ (82 % de remoción) en el permeado de RO del efluente de blanqueo ácido y 0.12 mS cm⁻¹ (97 %

de remoción) para el permeado de RO del efluente de blanqueo alcalino; éstos valores son mayores a los reportados por Pizzichini et al. (2005), en donde se obtuvo un permeado de RO con una conductividad de $70.7 \mu\text{S cm}^{-1}$, pero en el caso del efluente de blanqueo alcalino, la conductividad conseguida en este trabajo es menor a la obtenida por Zhang et al. (2009) quienes registraron una conductividad igual a $200 \mu\text{S cm}^{-1}$ en el permeado de RO, correspondiente a un 98.4% de remoción.

La disminución de la conductividad registrada para ambos efluentes de blanqueo durante la secuencia de filtración está directamente relacionada con las concentraciones de iones cloruros presentes en los permeados, ya que, como es posible notar en la Tabla 7, la concentración de cloruros registra una disminución con el aumento del tratamiento, hasta alcanzar un valor de 179 y 13 ppm en los permeados de RO del efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente, por lo que la remoción de los iones Cl^- influye significativamente en la remoción de la conductividad en ambos efluentes de blanqueo. Además, la concentración de iones Cl^- en el permeado de RO del efluente de blanqueo alcalino es similar a la concentración reportada por Pizzichini et al. (2005), en cuyo trabajo se obtuvo una concentración de Cl^- igual a 8.23 ppm, correspondiente a un 98.8 % de remoción y en este estudio la remoción de iones Cl^- alcanza un 96.8 % en el efluente de blanqueo alcalino. Cabe señalar que la concentración de iones Cl^- , además de tener un efecto sobre la conductividad, también puede contribuir a la DQO (Mänttari et al., 2008) registrada en los permeados de RO de ambos efluentes de blanqueo (Tabla 7). Por otro lado, los altos porcentajes de retención de iones cloruros registrados por la etapa de NF, principalmente durante la filtración de efluente de blanqueo ácido, en donde el retentado de NF registró una concentración de iones Cl^- igual a 905 ppm, producto de la alta capacidad de las membranas de NF para concentrar especies químicas orgánicas e inorgánicas presentes en efluentes celulósicos, por sobre la capacidad demostrada por las membranas de UF, lo cual es posible corroborar por los porcentajes de retención reportados en la Tabla 6.

Además, es posible destacar que las concentraciones de color de ambos efluentes de blanqueo a través de la secuencia de filtración por membranas, no sufren una considerable disminución en las etapas de UF (Tabla 7), a pesar de que se ha descrito anteriormente que la UF del efluente de blanqueo alcalino puede alcanzar hasta un 98 % de remoción (Maartens et al., 2002) y solamente se obtuvo una reducción de color igual al 15 %, para el efluente de blanqueo ácido, y 48 %, para el efluente de blanqueo alcalino; esto indica que los efluentes de blanqueo estudiados en este trabajo presentan una baja concentración de compuestos orgánicos de alta masa molar ($\geq 1 \text{ kDa}$) que posean grupos cromóforos en su estructura, los cuales le confieren el característico color a los efluentes de blanqueo de celulosa. Sin embargo, la etapa de NF fue la que presentó las mayores remociones de color a través de la secuencia de blanqueo, ya que permitió una remoción del 66 y 90 % de color en el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente, en relación a las concentraciones de color presentes en los efluentes de blanqueo utilizados como

alimentación en la primera etapa de UF de 20 kDa.

En relación a la carga orgánica de los efluentes de blanqueo a través de la secuencia de filtración, las concentraciones de DQO ya han sido discutidas anteriormente a través de los porcentajes de retención (Tabla 6) y el balance de agua y DQO (Figura 5) y las concentraciones de DBO₅ fueron utilizadas para calcular el Índice de Biodegradabilidad (IB), el cual presenta los valores más bajos en el retentado de 20 kDa para ambos efluentes de blanqueo (0.28 para el efluente de blanqueo ácido y 0.21 para el efluente de blanqueo alcalino), indicando, de esta forma, que los compuestos de mayor masa molar presentes en los efluentes de blanqueo son los que registran la menor biodegradabilidad. Por otro lado, la biodegradabilidad de los permeados aumentó considerablemente en comparación con los efluentes industriales, ya que, en el caso del efluente de blanqueo ácido, se registró un aumento en el IB desde 0.45 (en la alimentación de 20 kDa) a 0.77 (en el permeado de la misma etapa de filtración), y en el efluente de blanqueo alcalino, el aumento en el IB fue desde 0.40 a 0.57 en la alimentación y permeado de la etapa de filtración de 20 kDa, respectivamente. El IB se mantuvo relativamente constante en todos los permeados en las distintas etapas de filtración del efluente de blanqueo ácido, hasta registrar un valor de 0.78 en el permeado de RO, lo que indica que compuestos no biodegradables de baja masa molar se encuentran presentes en dicho permeado del efluente de blanqueo ácido; en cambio, los permeados del efluente de blanqueo alcalino, mostraron un aumento en la biodegradabilidad hasta alcanzar un valor de IB igual a 0.98 en el permeado de UF 1 kDa, el que se mantuvo relativamente constante en los permeados de NF (0.99) y RO (0.96). Esto demuestra que la UF es capaz de remover los compuestos orgánicos no biodegradables desde el efluente de blanqueo alcalino, ya que éstos presentan masas molares mayores a 1 kDa; sin embargo, el efluente de blanqueo ácido presenta un mayor rango de masas molares de compuestos no biodegradables, lo que imposibilita su total remoción con UF, incluso la etapa de RO tampoco genera un permeado del efluente de blanqueo ácido altamente biodegradable.

Con respecto a las concentraciones de TOC, éstas no sufren considerables variaciones en las etapas de UF de ambos efluentes de blanqueo (Tabla 7); sin embargo, en la etapa de NF se registra una considerable disminución de la concentración de carbono orgánico en el permeado, especialmente en el efluente de blanqueo alcalino, el que muestra una concentración de 164.1 mg C dm⁻³ y en el efluente de blanqueo ácido, la concentración de carbono orgánico alcanza un valor de 247.5 mg C dm⁻³. Esto confirma la presencia de compuestos orgánicos de baja masa molar en los efluentes de blanqueo, los cuales también son responsables de la DQO y DBO₅ registrada en los permeados de NF para ambos efluentes de blanqueo. En el caso de la concentración de TOC en los permeados de RO, a pesar de que se registra una considerable disminución en comparación con los efluentes de blanqueo industriales (77 y 91 % menos de carbono orgánico en los permeados de RO con respecto a las concentraciones de TOC registradas en los efluentes de blanqueo ácido y

alcalino, respectivamente), aún existen compuestos orgánicos de baja masa molar, principalmente en permeado de RO del efluente de blanqueo ácido, los que son responsables de la alta concentración de DQO y baja biodegradabilidad de dicho efluente de blanqueo, en comparación con el efluente de blanqueo alcalino.

En la Tabla 8 se reporta la concentración de los ácidos carboxílicos identificados en los permeados de RO del efluente de blanqueo ácido y alcalino. En la tabla es posible notar que el efluente de blanqueo ácido presenta una mayor concentración de ácidos carboxílicos en el permeado de RO que el efluente de blanqueo alcalino, esto puede ser efecto de que el efluente de blanqueo ácido constituye una etapa de oxidación de la lignina contenida en la pulpa kraft, lo que implica la oxidación de los grupos fenólicos con la subsecuente formación de los subproductos de degradación de éstos, tales como los ácidos carboxílicos; en cambio, el efluente de blanqueo alcalino consiste solamente en una etapa de extracción de los compuestos orgánicos que han sido removidos mediante oxidación desde la pulpa kraft por acción del ClO_2 , por lo que las condiciones de dicho efluente de blanqueo no favorecerían la extracción completa de ácidos carboxílicos. De este modo, la mayor concentración de ácidos carboxílicos en el permeado de RO del efluente de blanqueo ácido con respecto al efluente de blanqueo alcalino, es responsable de la mayor concentración de TOC registrada en dicho permeado, además de la mayor concentración de DQO y la considerablemente menor biodegradabilidad exhibida por el efluente de blanqueo ácido.

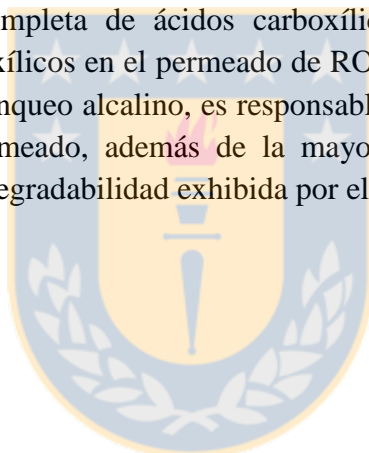


Tabla 7: Caracterización fisicoquímica de los permeados y retentados obtenidos durante los experimentos de filtración por membranas, para los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.

Membrana (MWCO)	Efluente de blanqueo ácido									
	pH	Conductividad (mS cm ⁻¹)	Cl ⁻ (ppm)	Color (C.U.)	DQO (mgO ₂ dm ⁻³)	DBO ₅ (mgO ₂ dm ⁻³)	IB	TOC (mg C dm ⁻³)	AOX (mg dm ⁻³)	
20 kDa	P	2.57	3.27	742 ± 3	466 ± 6	1125.0 ± 11.8	863 ± 12	0.77	473.6 ± 1.3	17.2 ± 0.1
	R	2.51	7.54	750 ± 4	993 ± 8	3291.7 ± 58.9	938 ± 53	0.28	712.4 ± 2.3	216.9 ± 0.4
10 kDa	P	2.56	3.25	728 ± 2	448 ± 5	1095.8 ± 5.9	775 ± 17	0.71	460.8 ± 1.4	13.1 ± 0.1
	R	2.53	3.28	745 ± 4	453 ± 6	1183.3 ± 23.6	660 ± 53	0.56	426.7 ± 0.1	93.2 ± 0.2
1 kDa	P	2.48	3.21	707 ± 2	421 ± 4	1066.7 ± 11.8	732 ± 8	0.69	432.0 ± 0.1	9.9 ± 0.1
	R	2.52	3.26	732 ± 3	459 ± 3	1341.7 ± 11.8	702 ± 17	0.52	550.3 ± 2.7	54.6 ± 0.2
NF	P	2.52	1.98	471 ± 3	167 ± 3	626.7 ± 4.7	408 ± 11	0.65	247.5 ± 2.9	4.2 ± 0.1
	R	2.49	3.25	905 ± 5	1532 ± 5	5416.7 ± 0.5	2938 ± 18	0.54	1968.7 ± 3.2	65.1 ± 0.1
RO	P	2.68	1.05	179 ± 3	38 ± 1	306.7 ± 4.7	240 ± 17	0.78	112.7 ± 0.6	0.8 ± 0.1
	R	2.48	1.50	678 ± 2	224 ± 3	2158.3 ± 11.8	1405 ± 21	0.65	731.5 ± 2.8	21.1 ± 0.2
Membrana (MWCO)	Efluente de blanqueo alcalino									
	pH	Conductividad (mS cm ⁻¹)	Cl ⁻ (ppm)	Color (C.U.)	DQO (mgO ₂ dm ⁻³)	DBO ₅ (mgO ₂ dm ⁻³)	IB	TOC (mg C dm ⁻³)	AOX (mg dm ⁻³)	
20 kDa	P	8.35	4.16	391 ± 4	835 ± 4	1216.7 ± 0.5	690 ± 4	0.57	573.8 ± 0.1	12.6 ± 0.1
	R	10.73	4.59	415 ± 3	5108 ± 6	7583.3 ± 58.9	1611 ± 21	0.21	1243.4 ± 4.2	178.2 ± 0.3
10 kDa	P	8.03	4.09	347 ± 2	750 ± 3	1158.3 ± 11.8	750 ± 10	0.65	556.6 ± 1.0	10.8 ± 0.1
	R	8.43	4.17	398 ± 2	1237 ± 3	1866.7 ± 23.6	983 ± 33	0.53	672.2 ± 7.6	38.6 ± 0.2
1 kDa	P	7.85	3.64	284 ± 1	563 ± 2	970.8 ± 17.7	950 ± 8	0.98	511.6 ± 1.0	8.2 ± 0.1
	R	7.99	3.98	354 ± 3	2122 ± 3	3566.7 ± 0.5	1440 ± 28	0.40	1335.2 ± 3.2	44.6 ± 0.1
NF	P	7.22	1.29	116 ± 2	108 ± 1	553.3 ± 0.5	550 ± 4	0.99	164.1 ± 0.3	2.9 ± 0.1
	R	7.70	5.61	302 ± 4	2816 ± 3	5687.5 ± 29.5	3567 ± 47	0.63	3028.5 ± 6.6	57.2 ± 0.2
RO	P	6.87	0.12	13 ± 1	9 ± 1	186.7 ± 0.5	180 ± 8	0.96	52.2 ± 0.5	0.5 ± 0.1
	R	6.98	2.33	238 ± 3	1688 ± 4	2933.3 ± 0.5	1150 ± 35	0.39	1321.5 ± 4.9	20.2 ± 0.1

*P: Permeado; R: Retentado; IB: Índice de biodegradabilidad.

Tabla 8: Concentración de ácidos carboxílicos identificados en el permeado de RO de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.

Ácido carboxílico	Fórmula molecular	Concentración (ppm)	
		Efluente de blanqueo ácido	Efluente de blanqueo alcalino
Ác. fórmico	CH ₂ O ₂	105.2	16.8
Ác. acético	C ₂ H ₄ O ₂	443.7	-
Ác. oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	10.0	2.3
Ác. malónico	C ₃ H ₄ O ₄	4.9	-
Ác. maleico	C ₄ H ₄ O ₄	7.9	0.1
Ác. fumárico	C ₄ H ₄ O ₄	2.8	-
Ác. málico	C ₄ H ₆ O ₅	382.5	-

4.6 REQUERIMIENTO ENERGÉTICO

La energía eléctrica requerida para cada etapa de filtración por membranas es mostrada en la Tabla 9, para ambos efluentes de blanqueo. Esta energía eléctrica es utilizada principalmente para el bombeo de la alimentación al módulo de filtración por membranas. Se calculó el consumo energético utilizando los flujos de permeado obtenidos en los experimentos realizados en modo concentración, a través de la evaluación del efecto del VRF sobre la densidad de flujo de permeado generado en cada etapa de filtración (Figura 4). De este modo, es posible observar en la tabla que, incrementando la TMP se genera un aumento en los requerimientos de energía eléctrica (Nordin & Jönsson, 2006), es decir, debido a la necesidad de aumentar la TMP con el aumento de la secuencia de filtración, se genera un aumento en los requerimiento de energía eléctrica en la secuencia de filtración UF < NF < RO, para ambos efluentes de blanqueo. La etapa de UF 10 kDa presentó los menores requerimientos de energía eléctrica, debido a la alta densidad de flujo de permeado que presentó para los efluentes de blanqueo ácido y alcalino; por el contrario, las etapas de NF y principalmente la etapa de RO registraron los mayores requerimientos de energía eléctrica, debido a las mayores TMP utilizadas en estas etapas de filtración (Tabla 2) y los considerablemente bajos valores de flujo de permeado obtenidos en dichas etapas. Los consumos de energía eléctrica requeridos en las etapas de UF evaluadas en este estudio son menores a los reportados en un estudio anterior para la UF de efluentes de blanqueo, en donde se registraron consumos de energía eléctrica de 1.9 y 3.8 kWh m⁻³ de permeado en experimentos realizados con distintas condiciones operacionales (Nordin & Jönsson, 2006).

Tabla 9: Consumo energético requerido en cada etapa de filtración por membranas de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino, de acuerdo a Ec. 7, con $\eta = 0.85$.

Membrana (MWCO)	Consumo energético (kWh m ⁻³ permeado)	
	Efluente de blanqueo ácido	Efluente de blanqueo alcalino
20 kDa	0.2	0.3
10 kDa	0.1	0.1
1 kDa	0.2	0.2
NF	1.6	0.7
RO	2.7	3.7

5. CONCLUSIONES

A pesar de presentar los mayores valores de densidad de flujo de permeado, la depuración de los efluentes de blanqueo no es posible mediante la aplicación de membranas de UF, debido a la presencia de compuestos orgánicos con baja masa molar ($< 1\text{kDa}$) en dichos efluentes. El principal factor que limita la aplicación de membranas de NF en el tratamiento de efluentes de blanqueo es la considerable disminución en la producción de permeado cuando son evaluadas en modo concentración. Si se requiere alcanzar altas tasas de remoción de compuestos orgánicos en ambos efluentes de blanqueo, las membranas de RO constituyen la mejor alternativa; sin embargo, la completa depuración de los permeados de filtración de RO de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino no es posible debido a la alta presencia de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena corta en los efluentes de blanqueo industriales. El alto consumo de energía eléctrica que presentaron los sistemas de filtración por membrana, pueden ser compensados por los altos volúmenes de agua que pueden ser recuperados en cada etapa de filtración, dependiendo de las condiciones operacionales y las propiedades fisicoquímicas del efluente de blanqueo y de las membranas utilizadas.

6. REFERENCIAS

- A.P.H.A. 2005. "Standard methods for the Examination of Water and Wastewater". Washington, USA 21th edition. A. P. H. Association. 1325.
- Ahmad, A. L., S. Ismail & S. Bhatia. 2005. "Membrane treatment for palm oil mill effluent: Effect of transmembrane pressure and crossflow velocity." *Desalination* 179(1-3): 245-255.
- Allègre, C., P. Moulin, M. Maisseu & F. Charbit. 2006. "Treatment and reuse of reactive dyeing effluents." *Journal of Membrane Science* 269(1-2): 15-34.
- Aouni, A., C. Fersi, M. Ben Sik Ali & M. Dhahbi. 2009. "Treatment of textile wastewater

by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process." *Journal of Hazardous Materials* 168(2-3): 868-874.

Asghar, M. N., S. Khan & S. Mushtaq. 2008. "Management of treated pulp and paper mill effluent to achieve zero discharge." *Journal of Environmental Management* 88(4): 1285-1299.

Bodalo, A., E. Gomez, A. M. Hidalgo, M. Gomez, M. D. Murcia & I. Lopez. 2009. "Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater." *Desalination* 246(1-3): 307-313.

Catalkaya, E. C. & F. Kargi. 2007. "Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study." *Journal of Hazardous Materials* 139(2): 244-253.

Catalkaya, E. C. & F. Kargi. 2008. "Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals." *Journal of Environmental Management* 87(3): 396-404.

Calvo, L., M. A. Gilarranz, J. A. Casas, A. F. Mohedano & J. J. Rodríguez. 2007. "Detoxification of Kraft pulp ECF bleaching effluents by catalytic hydrotreatment." *Water Research* 41(4): 915-923.

Ciputra, S., A. Antony, R. Phillips, D. Richardson & G. Leslie. 2010. "Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent." *Chemosphere* 81(1): 86-91.

de Moraes Coutinho, C., M. C. Chiu, R. C. Basso, A. P. B. Ribeiro, L. A. G. Gonçalves & L. A. Viotto. 2009. "State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review." *Food Research International* 42(5-6): 536-550.

Fontanier, V., V. Farines, J. Albet, S. Baig & J. Molinier. 2006. "Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents." *Water Research* 40(2): 303-310.

Jönsson, A.-S., A.-K. Nordin & O. Wallberg. 2008. "Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration." *Chemical Engineering Research and Design* 86(11): 1271-1280.

Karthik, M., R. Dhodapkar, P. Manekar, P. Aswale & T. Nandy. 2011. "Closing water loop in a paper mill section for water conservation and reuse." *Desalination* 281(0): 172-178.

Khansorthong, S. & M. Hunsom. 2009. "Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique." *Chemical Engineering Journal* 151(1-3): 228-234.

Ma, H., B. Wang & Y. Wang. 2007. "Application of molybdenum and phosphate modified kaolin in electrochemical treatment of paper mill wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 145(3): 417-423.

Maartens, A., E. P. Jacobs & P. Swart. 2002. "UF of pulp and paper effluent: membrane fouling-prevention and cleaning." *Journal of Membrane Science* 209(1): 81-92.

Mahesh Kumar, S., G. M. Madhu & S. Roy. 2007. "Fouling behaviour, regeneration options and on-line control of biomass-based power plant effluents using microporous ceramic membranes." *Separation and Purification Technology* 57(1): 25-36.

Mänttari, M., A. Pihlajamäki & M. Nyström. 2002. "Comparison of nanofiltration and tight ultrafiltration membranes in the filtration of paper mill process water." *Desalination* 149(1-3): 131-136.

Mänttari, M., T. Pekuri & M. Nyström. 2004. "NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry." *Journal of Membrane Science* 242(1-2): 107-116.

Mänttari, M., K. Viitikko & M. Nyström. 2006. "Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry." *Journal of Membrane Science* 272(1-2): 152-160.

Mänttari, M., M. Kuosa, J. Kallas & M. Nyström. 2008. "Membrane filtration and ozone treatment of biologically treated effluents from the pulp and paper industry." *Journal of Membrane Science* 309(1-2): 112-119.

Nataraj, S. K., S. Sridhar, I. N. Shaikha, D. S. Reddy & T. M. Aminabhavi. 2007. "Membrane-based microfiltration/electrodialysis hybrid process for the treatment of paper industry wastewater." *Separation and Purification Technology* 57(1): 185-192.

Negaresh, E., A. Antony, M. Bassandeh, D. E. Richardson & G. Leslie. 2012. "Selective separation of contaminants from paper mill effluent using nanofiltration." *Chemical Engineering Research and Design* 90(4): 576-583.

Nordin, A. K. & A. S. Jönsson. 2006. "Case study of an ultrafiltration plant treating bleach plant effluent from a pulp and paper mill." *Desalination* 201(1-3): 277-289.

Nuortila-Jokinen, J., T. Huuhilo & M. Nystrom. 2003. Closing pulp and paper mill water circuits with membrane filtration. *Advanced Membrane Technology*. N. N. Li, E. Drioli, W. S. W. Ho and G. G. Lipscomb. New York, New York Acad Sciences. 984: 39-52.

Pizzichini, M., C. Russo & C. D. Meo. 2005. "Purification of pulp and paper wastewater, with membrane technology, for water reuse in a closed loop." *Desalination* 178(1-3): 351-359.

Pokhrel, D. & T. Viraraghavan. 2004. "Treatment of pulp and paper mill wastewater--a review." *Science of The Total Environment* 333(1-3): 37-58.

Puro, L., M. Kallioinen, M. Manttari, G. Natarajan, D. C. Cameron & M. Nystrom. 2010. "Performance of RC and PES ultrafiltration membranes in filtration of pulp mill process waters." *Desalination* 264(3): 249-255.

Rodrigues, A. C., M. Boroski, N. S. Shimada, J. C. Garcia, J. Nozaki & N. Hioka. 2008. "Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation-flocculation followed by heterogeneous photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 194(1): 1-10.

Shukla, S., V. Kumar & M. C. Bansal. 2009. "Application of ultrafiltration and nanofiltration treatment for the closure of E-stage bleaching plant effluent." *India Pulp and Paper Technical Association Journal* 21(1): 159-163.

Shukla, S. K., V. Kumar & M. C. Bansal. 2010. "Treatment of combined bleaching effluent by membrane filtration technology for system closure in paper industry (vol 13, pg 464, 2009)." *Desalination and Water Treatment* 14(1-3): 273-273.

Shukla, S., V. Kumar, T. Kim & M. C. Bansal. 2013. "Membrane filtration of chlorination and extraction stage bleach plant effluent in Indian paper Industry." *Clean Technologies and Environmental Policy* 15(2): 235-243.

Weis, A., M. R. Bird, M. Nystrom & C. Wright. 2005. "The influence of morphology, hydrophobicity and charge upon the long-term performance of ultrafiltration membranes fouled with spent sulphite liquor." *Desalination* 175(1): 73-85.

Zhang, Y., C. Ma, F. Ye, Y. Kong & H. Li. 2009. "The treatment of wastewater of paper mill with integrated membrane process." *Desalination* 236(1-3): 349-356.

CAPÍTULO V: TREATMENT OF A MIXTURE OF CHLOROMETHOXYPHENOLS IN HYPOCHLORITE MEDIUM BY ELECTROCHEMICAL AOPs AS AN ALTERNATIVE FOR THE REMEDIATION OF PULP AND PAPER MILL PROCESS WATERS

Claudio Salazar ^a, Ignasi Sirés ^b, Claudio A. Zaror ^a, Enric Brillas ^{b,*}

^a Laboratorio de Productos Forestales, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas s/n, Concepción, Chile.

^b Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient, Departament de Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain.

Corresponding author: E-mail: brillas@ub.edu

Salazar, C., I. Sirés, C.A. Zaror & E. Brillas. 2013. "Treatment of a Mixture of Chloromethoxyphenols in Hypochlorite Medium by Electrochemical AOPs as an Alternative for the Remediation of Pulp and Paper Mill Process Waters." *Electrocatalysis* 4(4): 212-223.

1. ABSTRACT

Here, 100 mg L⁻¹ of dissolved organic carbon of aromatics including chloromethoxyphenols were prepared by exposition of a mixture of guaiacol, syringol and vanillin in 200 mM NaClO at pH 3.0 and 25 °C for 14 h and further degraded by electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) like anodic oxidation with electrogenerated H₂O₂ (AO-H₂O₂), electro-Fenton (EF) and photoelectro-Fenton (PEF). Electrolyses were performed with a cell containing either a Pt or boron-doped diamond (BDD) anode and an air-diffusion cathode at constant current density. Oxidants were hydroxyl radicals ([•]OH) formed at the anode surface from water oxidation and in the bulk from Fenton's reaction between added Fe²⁺ and H₂O₂ generate at the cathode, as well as active chlorine species produced from the anodic oxidation of HClO. Oxychlorine ions like ClO₃⁻ using Pt and ClO₃⁻ + ClO₄⁻ using BDD were detected in the electrolyzed solutions. A poor mineralization was found using the Pt/air-diffusion cell, with increasing relative oxidation ability in the sequence AO-H₂O₂ < EF < PEF. In contrast, overall mineralization was achieved in all EAOPs using the BDD/air-diffusion cell due to the larger amounts of highly oxidizing [•]OH generated at BDD. For this latter system, the effect of UVA light, current density and NaClO and/or Fe²⁺ concentration on the mineralization rate was examined. Up to 11 chloroderivatives of the parent molecules including four chlorophenols,

six chloromethoxyphenols and one chloromethoxynaphthalene were identified by GC-MS. The removal of these aromatics in AO-H₂O₂ with Pt or BDD was monitored by UV-Vis spectrometry, HPLC and GC-MS.

Keywords: Anodic oxidation, BDD anode, Chloromethoxyphenols, Electro-Fenton, Hypochlorite medium, Photoelectro-Fenton.

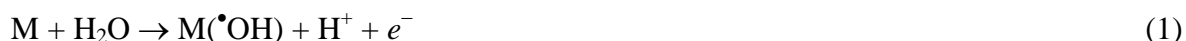
2. INTRODUCTION

The use of hypochlorite and chlorine dioxide as bleaching chemical in the pulp and paper industry yields organochlorinated pollutants in the spent liquors, which are known to be very harmful for the ecosystems and potentially genotoxic, mutagenic and carcinogenic [1]. There is also large evidence of the adverse effects of such xenobiotics in view of their ability to act as endocrine disruptors [2]. They include chlorophenols, chloromethoxybenzenes such as chloroanisoles and chloroveratroles, as well as chloromethoxyphenols [3]. While several papers have investigated the performance of electrochemical technologies to degrade the two first kinds of pollutants [4-9], scarce data are known about the removal of chloromethoxyphenols like chloroguaiacols, chlorosyringols and chlorovanillins from synthetic aqueous solutions [10]. This is mainly due to the fact that only some chloromethoxyphenols are available, usually as fine chemicals being commercialized at high prices. However, they are considered as important water pollutants, as confirmed from the inclusion of some of them in regulatory lists such as The Pulp and Paper Cluster Rule by the EPA [11].

To clarify whether the electrochemical technology can be useful for removing chloromethoxyphenols contained in wastewaters from the pulp and paper industry, we have undertaken a study using NaClO as oxidant and background electrolyte with a dual purpose: (a) synthesize a complex mixture of pollutants including chloromethoxyphenols, taking guaiacol (2-methoxyphenol), syringol (2,6-dimethoxyphenol) and vanillin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) as source reactants; and (b) check the decontamination of such a mixture in ClO⁻ media by electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs), thus mimicking a real pulp and paper mill process water matrix.

EAOPs are powerful oxidation methods because of their ability to electrogenerate reactive oxygen species (ROS) like hydroxyl radical ([•]OH), which has so high standard reduction potential [$E^{\circ}(\text{•OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2.80 \text{ V/SHE}$ at 25 °C] that it non-selectively reacts with most organic pollutants up to their complete mineralization to carbon dioxide, water and inorganic ions [8,12-14]. The simplest and most common EAOP for water remediation is anodic oxidation (AO) [8,12]. In this method, organics contained in a non-chloride contaminated solution are oxidized by direct charge transfer at the anode (M); but, at high

current density, they are preeminently destroyed with physisorbed hydroxyl radical [M(\bullet OH)] formed as intermediate of O₂ evolution from water oxidation as follows:



Boron-doped diamond (BDD) electrodes are the best anodes for AO because they produce large amount of reactive BDD(\bullet OH), much higher than that formed at the surface of traditional anodes like Pt and PbO₂ [5,6,12,15,16]. The BDD anode is potent enough to mineralize aromatic pollutants [12-19] and generated carboxylic acids [20,21]. When the solution contains chloride ions, the AO process is much more complex because active chlorine species like Cl₂, HClO and/or ClO⁻ produced from Cl⁻ oxidation at Pt and BDD anodes compete with M(\bullet OH) radicals to attack organics [12,22-25]. Worth noting, no previous work using AO in ClO⁻ media has been reported so far.

EAOPs based on H₂O₂ generation have also received great attention for water treatment. These processes involve the continuous supply of H₂O₂ to a contaminated solution from the two-electron reduction of O₂ gas, mainly at carbon-polytetrafluoroethylene (PTFE) gas (O₂ or air) diffusion [26-32] and carbon felt [33-37] cathodes:



When an undivided cell is used, the anodic oxidation treatment is called AO with electrogenerated H₂O₂ (AO-H₂O₂), in which organics are degraded by M(\bullet OH) and other ROS like H₂O₂ and hydroperoxyl radical (HO₂ \bullet) formed from its oxidation at the anode [8]:



The efficiency of AO-H₂O₂ can be enhanced using electro-Fenton (EF) [7,8,26-39], where a catalytic amount of Fe²⁺ ion is added to an acidic solution to react with generated H₂O₂ giving \bullet OH and Fe³⁺ ion from Fenton's reaction (4), with optimum pH 2.8.



Reaction (4) is electrocatalytic and can be propagated by the cathodic reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ ion [8,33]. Thus, the EF process in a non-chloride medium using an undivided cell with a BDD anode involves the main attack onto organics by heterogeneous BDD(\bullet OH) formed from reaction (1) and by homogeneous \bullet OH produced in the bulk from Fenton's reaction (4).

An alternative EAOP is photoelectro-Fenton (PEF) in which the contaminated solution

treated under EF conditions is irradiated with an UVA light of $\lambda_{\max} = 360$ nm [26-29,31,32,40-42]. The enhancement of the mineralization process by this radiation can be explained by: (1) the photolysis of $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, which is the predominant Fe(III) species within the pH range 2.5-5.0, thus regenerating Fe^{2+} and producing more $\bullet\text{OH}$ according to reaction (5); and (2) the photolysis of complexes of Fe(III) with generated carboxylic acids by reaction (6):



Note that although some chloro-organics have been degraded by EF and PEF [8,43], less is known about the influence of active chlorine species formed in both EAOPs from Cl^- or ClO^- media.

This paper presents a study on the degradation of synthetic aromatics mixtures containing chloromethoxyphenols (so-called simply as chloromethoxyphenols solutions), firstly prepared from the attack of NaClO on a mixture of guaiacol, syringol and vanillin, and then treated by AO- H_2O_2 , EF and PEF. The experiments were performed in Pt/air-diffusion and BDD/air-diffusion cells under comparable conditions to check the influence of Pt($\bullet\text{OH}$) and BDD($\bullet\text{OH}$) radicals on organic removal. The effect of UVA radiation, current density, NaClO content, and/or Fe^{2+} concentration on the mineralization rate using a BDD anode was also examined to clarify the role of ROS and active chlorine species. For AO- H_2O_2 the aromatics present in the initial and final solutions were identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and their removal during this treatment was checked by UV-vis spectrometry. The evolution of oxychlorine ions in the treated solutions was monitored by ion chromatography.

3. EXPERIMENTAL

3.1 CHEMICALS

Guaiacol (> 98% purity), syringol (99% purity) and vanillin (> 97% purity) were supplied by Sigma-Aldrich. Sodium hypochlorite solution (14 % active chlorine), heptahydrate ferrous sulfate, potassium chlorate and lithium perchlorate were of analytical grade supplied by Prolabo, Fluka and Panreac. Solutions were prepared with high-purity water from a Millipore Milli-Q system with resistivity > 18 M Ω cm at 25 °C and their pH was adjusted to 3.0 with analytical grade phosphoric acid purchased from Panreac. All the other chemicals used were either of HPLC or analytical grade purchased from Panreac, Merck and Avocado.

3.2 PREPARATION OF THE MIXTURE OF CHLORINATED POLLUTANTS

Based on the work of Michalowicz et al. [44], who analyzed the efficiency of chlorination of several aromatic compounds exposed to sodium hypochlorite, the following procedure was used to obtain the chloromethoxyphenols solutions. Guaiacol, syringol and vanillin were weighted and gently mixed with 100 mL of 200 mM NaClO at pH 3.0 and 25 °C for 14 h using a magnetic stirrer. At the beginning the solution became dark brown, but pH adjustment with H₃PO₄ left them pale yellow. Once completed the reaction, the resulting solution with 100 mg L⁻¹ of initial dissolved organic carbon (DOC) was used for the electrolytic treatments. A freshly synthesized mixture was prepared for each new experiment. Synthetic solutions from 100 and 400 mM NaClO were prepared in a similar way.

3.3 ELECTROLYTIC SYSTEMS

All the electrolytic trials were conducted in an open and undivided cylindrical glass cell of 150 mL capacity with a double jacket for circulation of external thermostated water to regulate the solution temperature at 25 °C. The anode was either a 3 cm² Pt sheet of 99.99 % purity supplied by SEMPSA (Barcelona, Spain) or a 3 cm² BDD thin-film electrode supplied by NeoCoat (La-Chaux-de-Fonds, Switzerland); the latter one was synthesized by the HFCVD technique on *p*-type polycrystalline Si wafers (0.1 Ω cm; Siltronix), being the BDD coating 2.5-3.5-μm thick and having 700 mg L⁻¹ boron. The cathode was a 3 cm² carbon-PTFE air-diffusion electrode supplied by E-TEK (Somerset, NJ, USA), mounted as described elsewhere [27] and fed with air pumped at 1 L min⁻¹ for continuous H₂O₂ generation from reaction (2). The interelectrode gap was about 1 cm. All the experiments were performed at constant current density (*j*) provided by an Amel 2053 potentiostat-galvanostat. The solution was always vigorously stirred with a magnetic bar at 800 rpm to ensure mixing and the transport of reactants towards/from the electrodes. A preliminary polarization in 100 mL of 0.05 M Na₂SO₄ at 100 mA cm⁻² for 180 min allowed the removal of the impurities of the BDD anode surface and the activation of the O₂-diffusion cathode.

Comparative degradations of 100 mL of 100 mg L⁻¹ DOC of chloromethoxyphenols solutions of pH 3.0 were performed by AO-H₂O₂, EF and PEF using Pt/air-diffusion and BDD/air-diffusion cells at 100 mA cm⁻², with addition of 0.5 mM Fe²⁺ as catalyst in the two latter EAOPs. This solution pH was chosen because it was found as optimal for the application of EF and PEF processes to other aromatics [8,28,40]. The effect of *j* in the range 33.3-150 mA cm⁻², NaClO concentration between 100 and 400 mM and Fe²⁺ content between 0.15 and 5.0 mM on the degradation rate for each EAOP was also examined. For the PEF process, a Philips TL/6W/08 fluorescent black light blue tube was placed at 7 cm above the solution. This tube emitted UVA light in the wavelength region 320-400 nm with

$\lambda_{\max} = 360$ nm, yielding a photoionization energy of 5 W m^{-2} as detected with a Kipp & Zonen CUV 5 radiometer.

3.4 APPARATUS AND ANALYTICAL PROCEDURES

The solution pH was measured with a Crison 2000 pH meter. The initial ClO^- ion concentration was determined by standard iodometric titration using KI and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Samples were withdrawn at regular time intervals from the treated solutions and microfiltered with $0.45 \mu\text{m}$ PTFE Whatman filters before analysis. The concentration of accumulated H_2O_2 was determined from the light absorption of its Ti(IV) colored complex at $\lambda = 409$ nm [45], using a Shimadzu 1800 UV-vis spectrophotometer thermostated at 25°C . In some electrolyses, this equipment was also employed to record the UV-vis spectra of solutions between 200 and 800 nm. The mineralization of solutions was monitored from their DOC abatement using a Shimadzu VCSN TOC analyzer. Reproducible DOC values with ± 1 % precision were found by injecting samples of $50 \mu\text{L}$ into the analyzer.

The evolution of aromatic compounds was followed by reversed-phase HPLC using a Waters 600 LC fitted with a Spherisorb ODS2 $5 \mu\text{m}$ [$150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ (i.d.)] column at 35°C and coupled with a Waters 996 photodiode array detector. These measurements were made by injecting $20 \mu\text{L}$ aliquots into the LC and with 50:50 (v/v) acetonitrile/water mixture at 0.4 mL min^{-1} as mobile phase. Oxychlorine ions were quantified by ion chromatography under injection of $25 \mu\text{L}$ aliquots into a Shimadzu 10 Avp HPLC fitted with a Shim-Pack IC-A1S [$100 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ (i.d.)] anion column at 40°C and coupled with a Shimadzu CDD 10 Avp conductivity detector. ClO^- , ClO_3^- and ClO_4^- ions were detected at retention times (t_r) of 2.5, 3.4 and 14.9 min, respectively, under circulation of a 2.4 mM tris(hydroxymethyl)aminomethane and 2.5 mM phthalic acid solution of pH 4.0 at 1.5 mL min^{-1} as mobile phase.

The organics contained in some initial and final treated solutions were detected by GC-MS. The organic components of 15 mL of each solution were extracted with CH_2Cl_2 in three times of 15 mL each. The resulting organic solution was dried over anhydrous Na_2SO_4 , filtered and concentrated up to ca. 1 mL . This sample was analyzed by GC-MS using an Agilent Technologies system composed of a gas chromatograph type 6890N fitted with a nonpolar Agilent J&W DB-5 $0.25 \mu\text{m}$ [$30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ (i.d.)] column and equipped with a 7683B series injector and a quadrupole mass spectrometer type 5975 in EI mode at 70 eV . The temperature ramp was 36°C for 1 min, 5°C min^{-1} up to 320°C and hold time 10 min, and the temperature of the inlet, source and transfer line was 250, 230 and 300°C , respectively. The mass spectra were identified with a NIST05 MS library.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1 BEHAVIOR OF INORGANIC CHLORINATED SPECIES IN EAOPS

A first series of AO-H₂O₂ assays were made aiming to determine the ability of the BDD/air-diffusion cell for electrogenerating H₂O₂ from reaction (2). With such purpose, 100 mL of a 0.05 M Na₂SO₄ solution were electrolyzed at different *j* values and 25 °C for 360 min. In all cases, H₂O₂ was gradually accumulated until attaining a plateau at about 180 min of electrolysis, with concentrations of 18, 24 and 32 mM at 33.3, 66.7 and 100 mA cm⁻², respectively. The plateau was just reached when the rate for H₂O₂ generation from reaction (2) became equal to its destruction one, mainly from reaction (3) [8]. Conversely, when the 0.05 M Na₂SO₄ solution was electrolyzed at 100 mA cm⁻² after adding either 5 or 10 mM NaClO, no H₂O₂ was detected. The same result was found operating in AO-H₂O₂ and EF with 0.5 mM Fe²⁺ at 100 mA cm⁻² and 25 °C, electrolyzing a 200 mM NaClO solution at pH 3.0 previously sitred for 14 h.

It is well known [24,25] that in aqueous medium hypochlorous acid and hypochlorite ion are in equilibrium by reaction (7) with $pK_a = 7.55$:



At pH 3.0 HClO is then the predominant species in the bulk and the fact that generated H₂O₂ is not accumulated in this electrolyte under AO-H₂O₂ and EF conditions can be accounted for by the reaction between HClO and H₂O₂ to form Cl⁻ ion and O₂ gas as follows [46]:



Since the continuous destruction of H₂O₂ while it is electrogenerated at the air-diffusion electrode is not instantaneous, it is expected that in EF and PEF this species can react near the cathode with Fe²⁺ to produce •OH to a certain extent from Fenton's reaction (4), as will be discussed below.

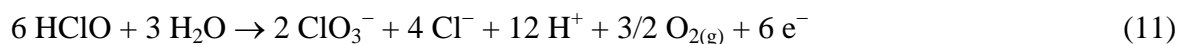
All the initial colorless chloromethoxyphenols solutions prepared for 14 h at pH 3.0 with 200 mM NaClO acquired rapidly a pale yellow color when treated by all the EAOPs tested at 100 mA cm⁻², becoming colorless again after ca. 15 min of electrolysis except during the EF and PEF treatments, in which a slight turbidity was always detected. In these assays, the solution pH was continuously adjusted to pH 3.0 by adding small volumes of H₃PO₄. To know the fate of ClO⁻ (or HClO) in AO-H₂O₂ and EF processes, the evolution of this ion and other generated oxychlorine species was followed by ion chromatography. These

chromatograms revealed the formation of ClO_3^- ion when a Pt anode was used, whereas a mixture of ClO_3^- and ClO_4^- was accumulated upon use of a BDD anode, which agrees with the higher oxidation ability of the latter anode compared with the former one [22-25,43].

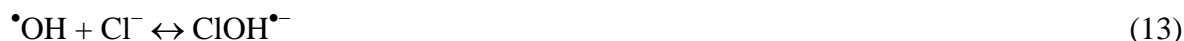
Fig. 1a-c depicts the evolution of ClO^- , ClO_3^- and/or ClO_4^- ions in AO- H_2O_2 in the absence of organic matter, as well as in AO- H_2O_2 and EF with 0.5 mM Fe^{2+} in the presence of 100 mg L^{-1} DOC from the mixture of chloromethoxyphenols in 200 mM NaClO in both Pt/air-diffusion cathode and BDD/air-diffusion cathode at 100 mA cm^{-2} and 25 °C. As can be seen, all the media contained 141-157 mM ClO^- and 12-21 mM ClO_3^- before electrolysis. This presupposes a loss of 25-42 mM of initial chlorine during the 14 h of the solution preparation, which cannot be related to the chlorination of organics since they only present a concentration of about 1.2 mM. This phenomenon can then be explained by the slow dismutation of HClO into ClO_3^- and Cl^- ions by the Foerster and Dolch's mechanism, according to the general reaction (9) [47], followed by the release of $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ originated from reaction (10) between HClO and Cl^- ion in acidic medium [12,25]:



The use of a Pt/air-diffusion cell led to a similar evolution of oxychlorine ions in all electrolyses. Fig. 1a-c evidences that the ClO^- concentration dropped to a final value 30-34 mM, the ClO_3^- content rose to 41-53 mM and their sum varied between 75 and 83 mM at 540 min, suggesting a large release of $\text{Cl}_{2(\text{g})}$. In addition to the contribution of reactions (9) and (10), the continuous fall in ClO^- concentration can be associated with the reduction of its protonated form (HClO) in the bulk to Cl^- ion by generated H_2O_2 from reaction (8) and its parallel oxidation at the anode to yield ClO_3^- and Cl^- ions as follows [22]:



The poor ClO_3^- accumulation from reaction (11) could be due to the low oxidation ability of Pt and the partial regeneration of HClO by reaction (9). On the other hand, the large loss of chlorine gas during electrolyses can be accounted for by reaction (10) and different reactions of Cl^- ion formed from reactions (8), (9) and (11) involving: (a) its anodic oxidation to $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ from reaction (12) [12] and (b) its oxidation with generated $\bullet\text{OH}$ at the Pt surface in AO- H_2O_2 and also in the bulk in EF, yielding weak active chlorine species like $\text{ClOH}\bullet^-$, $\text{Cl}\bullet$, $\text{Cl}_2\bullet^-$ and Cl_2 via reactions (13), (14), (15), (16) and (17) [46,48]. The little influence of the latter reactions on the evolution of oxychlorine ions under EF conditions compared with AO- H_2O_2 suggests a low $\bullet\text{OH}$ generation from Fenton's reaction (4).



A different behavior was found for the BDD/air-diffusion cell. In the case of AO-H₂O₂ without organic pollutants, Fig. 1a shows that the higher oxidation ability of BDD compared to Pt causes (a) a larger disappearance of ClO⁻ up to 6.6 mM, (b) a significant removal of generated ClO₃⁻ ending 9.2 mM and (c) the generation of 84 mM of inert ClO₄⁻, which predominates at the end of electrolysis. This latter ion is expected to be formed from ClO₃⁻ oxidation at the BDD anode as follows [23]:



Fig. 1b evidences that the addition of 100 mg L⁻¹ DOC to the NaClO solution enhanced the destruction of both ClO⁻ and ClO₃⁻ ions in AO-H₂O₂, practically disappearing at 540 min, but surprisingly, only 58 mM ClO₄⁻ was accumulated, a value much lower than 84 mM determined without organic matter (see Fig. 1a). This behavior suggests that organic pollutants are oxidized by active chlorine species produced during ClO⁻ (or HClO) and ClO₃⁻ oxidation at the anode, thus accelerating the removal of both ions, whereas simultaneous the destruction of organics with BDD(•OH) leads to a lower production of ClO₄⁻ from reaction (18). A similar time course of ClO⁻ and ClO₄⁻ ions to that found in AO-H₂O₂ was also obtained under EF conditions, but the ClO₃⁻ destruction was strongly inhibited, remaining a concentration of 31 mM at 540 min (see Fig. 1c), probably because of the simultaneous attack of •OH formed from Fenton's reaction (4) on pollutants. In any case, chlorine-mediated electrolyses are rather complex and additional reaction pathways cannot be discarded.

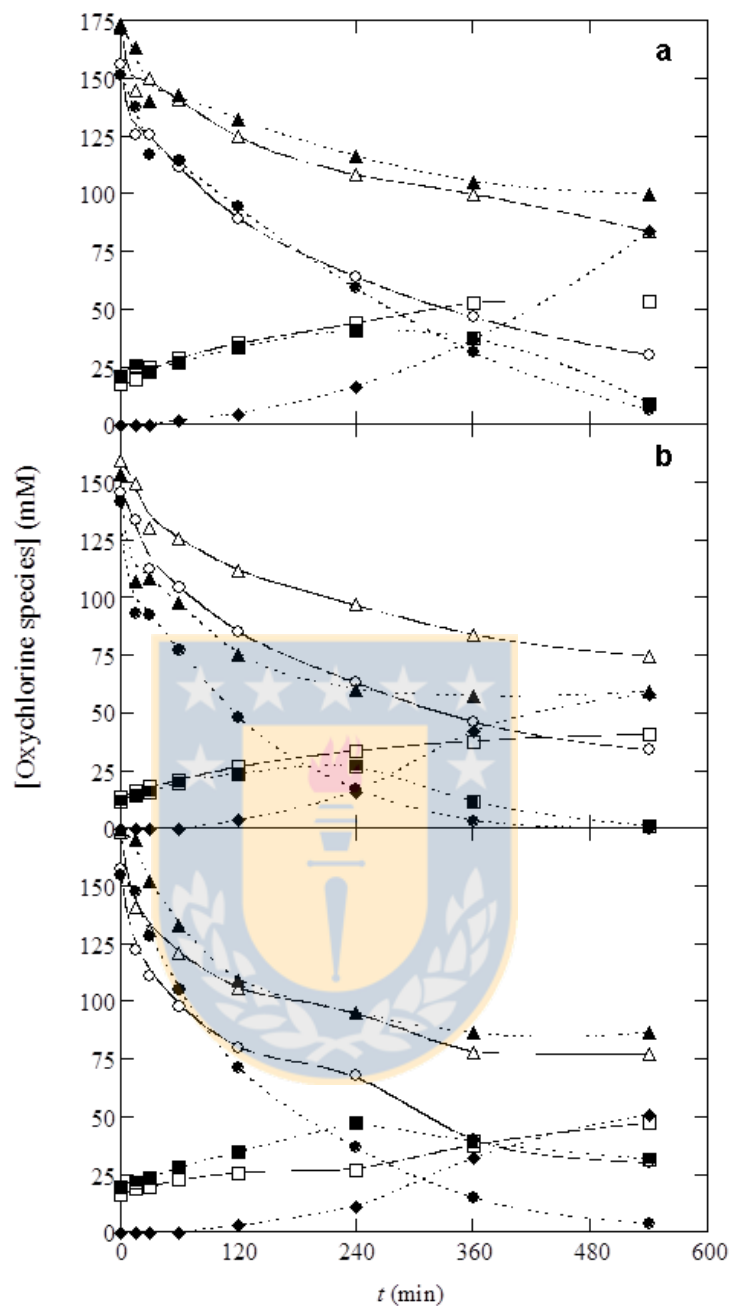


Fig. 1 Evolution of oxychlorine species detected during the electrolysis of 100 mL of solutions at 100 mA cm^{-2} , which were previously prepared in 200 mM NaClO for 14 h at pH 3.0 and $25 \text{ }^\circ\text{C}$. In the absence of organic matter: **a** anodic oxidation with electrogenerated H_2O_2 (AO- H_2O_2). In the presence of 100 mg L^{-1} DOC from the synthetic chloromethoxyphenols mixture: **b** AO- H_2O_2 and **c** electro-Fenton (EF) with 0.5 mM Fe^{2+} . Anode: 3 cm^2 Pt (*hollow symbols*) and 3 cm^2 BDD (*filled symbols*). Cathode: 3 cm^2 carbon-PTFE air-diffusion electrode. *Hollow and filled circles*, ClO^- ion; *hollow and filled squares*, ClO_3^- ion; *filled diamonds*, ClO_4^- ion; *hollow and filled triangles*, sum of oxychlorine ions.

4.2 DEGRADATION OF CHLOROMETHOXYPHENOLS SOLUTIONS IN A Pt/AIR-DIFFUSION CELL

The DOC abatement with electrolysis time for the treatment by different methods of chloromethoxyphenols solutions prepared with 200 mM NaOCl at pH 3.0 in a Pt/air-diffusion cell at 100 mA cm⁻² and 25 °C is depicted in Fig. 2. A continuous, but very slow mineralization can be observed in the case of EAOPs, which present an increasing relative oxidation ability in the sequence AO-H₂O₂ < EF < PEF. After 540 min of electrolysis, DOC was only reduced by 27 %, 42 % and 54 % in these processes, respectively. The poor mineralization of organic pollutants reached in AO-H₂O₂ can be ascribed to the action of small amounts of Pt([•]OH) formed from reaction (1) as well as the role of active chlorine species produced from reactions (10) and (12), (13), (14), (15), (16) and (17), which are generated in small extent due to the low oxidation ability of the Pt anode. Only a small contribution to organics degradation is expected for ClO₃⁻ ion produced extensively under these conditions (see Fig. 1a and b) since it is much less reactive oxidant than HClO [22]. The higher mineralization rate found for EF can then be related to the additional oxidation by [•]OH formed from Fenton's reaction (4), thus corroborating that H₂O₂ generated at the air-diffusion cathode can react with added Fe²⁺ to some extent, competing with its complete destruction by HClO from reaction (8). The quickest DOC decay achieved for PEF arises from a more complex mechanism. In principle, it may be attributed to the formation of more [•]OH from photolytic reaction (5) and the photodecomposition of several generated Fe(III)-carboxylate species according to reaction (6), as it is usual in this technique. However, a blank experiment performed under UVA irradiation without current passage highlighted a gradual loss of DOC, up to a 37 % after 540 min of illumination (see Fig. 2). Since HClO is very stable to the UVA light [49], this significant loss of organic matter from the solution suggests the release of volatile products formed from the photolytic action of this radiation on some organic pollutants. Consequently, one can expect that the PEF process also involves the release of photocatalytically generated volatile products, apart from the enhanced mineralization promoted by reactions (5) and (6).

The aforementioned findings indicate that the use of a Pt/air-diffusion cell in EAOPs is not useful for the remediation of solutions containing chloromethoxyphenols in acidic NaClO medium because of the low mineralization degree attained. Better results were obtained when these treatments were carried out in a BDD/air-diffusion cell, as described in subsection below.

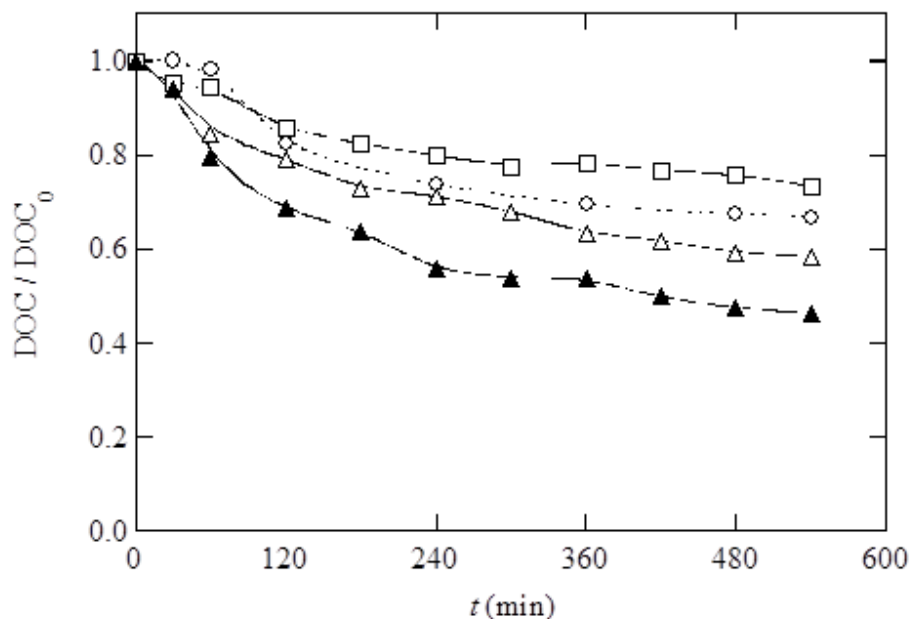


Fig. 2 Normalized DOC removal vs. time for the degradation of 100 mL of 100 mg L⁻¹ DOC of synthetic chloromethoxyphenols solution at pH 3.0 and 25 °C using a Pt/air-diffusion cell. Method: photolysis with a 6 W UVA light of $\lambda_{\max} = 360$ nm (without current passage) (*hollow circles*); electrolysis at 100 mA cm⁻² by AO-H₂O₂ (*hollow squares*), EF with 0.5 mM Fe²⁺ (*hollow triangles*) and photoelectro-Fenton (PEF) with 0.5 mM Fe²⁺ (*filled triangles*) using the previous lamp.

4.3 DEGRADATION OF CHLOROMETHOXYPHENOLS SOLUTIONS IN A BDD/AIR-DIFFUSION CELL: EFFECT OF EXPERIMENTAL VARIABLES

Fig. 3a illustrates that the chloromethoxyphenols solution prepared with 200 mM NaClO at pH 3.0 was quickly and largely mineralized by AO-H₂O₂ using a BDD/air-diffusion cell at 100 mA cm⁻² and 25 °C. DOC was reduced by 92 % in 540 min, a much higher mineralization than 27 % obtained in a Pt/air-diffusion cell under comparable conditions (see Fig. 2). This agrees with the expected higher oxidation ability of the BDD anode that produces much greater quantities of M([•]OH) from reaction (1) as well as of active chlorine species from reactions (12), (13), (14), (15), (16) and (17), therefore destroying more rapidly the organic pollutants [5,6,12,22,24,25]. This behavior results from the higher O₂-overpotential of BDD, which was confirmed from the fact that the average potential difference of the cell rose from 8.2 V using Pt to 11.1 V using BDD. Fig. 3a also reveals an enhancement of DOC abatement in the above AO-H₂O₂ treatment at 100 mA cm⁻² when the solution was exposed to UVA radiation, yielding 98 % mineralization after 480 min of electrolysis. This phenomenon suggests the photolysis of some organics giving products that are either more quickly mineralized by BDD([•]OH) and/or active chlorine species or released to the atmosphere from the solution.

The applied j is a key parameter of EAOPs because it controls the amounts of oxidants formed. The influence of this parameter on the AO-H₂O₂ treatment of the above chloromethoxyphenols solution was studied in the j range 33.3-150 mA cm⁻². As can be seen in Fig. 3a, the increase in j strongly accelerated the DOC removal, and so total mineralization (>99 % DOC decay) was already achieved in 480 min at 150 mA cm⁻². The large enhancement of the mineralization process when j rises can be explained by the concomitant production of more BDD([•]OH) and active chlorine species from the acceleration of reactions (1) and (12), (13), (14), (15), (16) and (17). However, a notable percentage of the applied j is expected to be consumed in parasitic reactions, mainly the anodic oxidation of BDD([•]OH) to O₂ from reaction (19), which is strongly accelerated with increasing j [12,20].



The role of active chlorine species in AO-H₂O₂ was clarified by electrolyzing 100 mg L⁻¹ DOC solutions prepared with NaClO contents between 100 and 400 mM at pH 3.0 and 100 mA cm⁻². Fig. 3b shows that increasing the amount of NaClO decelerated the mineralization process, primordially when changing from 100 to 200 mM. For 100 mM NaClO, 98 % DOC removal was attained in 540 min, which was reduced to 92 % for 200 and 400 mM NaClO. This behavior suggests either a gradually smaller production of BDD([•]OH) or their lower availability for organics, with larger generation of the less reactive active chlorine species due to the increase in rate of reaction (12) and the competitive reaction (11) from the larger quantities of HClO present in the medium. Consequently, one can infer that BDD([•]OH) is the main oxidizing agent in AO-H₂O₂.

The EF and PEF treatments of the chloromethoxyphenols solution prepared with 200 mM NaClO at pH 3.0 did not lead to significant changes of the previous DOC abatement profile obtained by AO-H₂O₂ without and with UVA radiation. This can be easily deduced by comparing the results of the two latter processes at 100 mA cm⁻² shown in Fig. 3a with those of the EF and PEF ones with 0.5 mM Fe²⁺ depicted in Fig. 4a and b, respectively. For example, at 240 min of electrolysis, 64 % - 66 % mineralization was reached by AO-H₂O₂ and EF, whereas about 76 % DOC decay was found for AO-H₂O₂ with UVA radiation and PEF. Besides, the solution undergone a mineralization of 97 % after 540 min of EF and 99 % after 480 min of PEF, which are very similar values to those determined for AO-H₂O₂ without and with UVA radiation, respectively. The above results indicate that in EF and PEF, organics react largely with BDD([•]OH), but very poorly with [•]OH formed from Fenton's reaction (4) as a consequence of the disappearance of generated H₂O₂ with HClO by reaction (8). The higher oxidation ability of PEF can then be associated with the same photolytic action of UVA radiation in AO-H₂O₂, thereby involving a small contribution of reactions (5) and (6) in the degradation process.

The scarce oxidant role of $\bullet\text{OH}$ in the bulk was confirmed by studying the influence of Fe^{2+} concentration in both EF and PEF treatments at 100 mA cm^{-2} . As can be seen in Fig. 4a and b, in the range $0.15\text{-}5.0 \text{ mM Fe}^{2+}$, DOC decay profile remained practically unaltered. This is an anomalous behavior in these EAOPs where a 0.5 mM Fe^{2+} is usually optimal [8,28,40-42], which can be explained by the presence of a very small H_2O_2 content near the vicinity of the cathode to react with Fe^{2+} giving low amounts of oxidant $\bullet\text{OH}$, as also found in the Pt/air-diffusion cell (see Fig. 2). On the other hand, the predominance of BDD($\bullet\text{OH}$) over active chlorine species as oxidizing agent was corroborated from the influence of NaClO concentration in the PEF process with 0.5 mM Fe^{2+} at 100 mA cm^{-2} . Fig. 4c shows a deceleration of DOC removal when NaClO rose from 100 to 400 mA, as expected if the enhancement of reactions (11), (12), (13), (14), (15), (16) and (17) to yield more active chlorine species was detrimental for the competitive production/availability of BDD($\bullet\text{OH}$), thus destroying smaller quantities of organics.

All these findings allow concluding that the AO- H_2O_2 treatment in a BDD/air-diffusion cell can mineralize completely all the organic pollutants contained in the synthetic chloromethoxyphenols solution in NaClO media of pH 3.0 owing to the efficient action of BDD($\bullet\text{OH}$) as main oxidizing agent. Simultaneous irradiation with UVA light enhances the mineralization process. This EAOP is then useful for the remediation of these polluted waters. The alternative use of other EAOPs like EF and PEF seems unnecessary in view of the scarce generation of $\bullet\text{OH}$ in the bulk compared to the very high production of BDD($\bullet\text{OH}$) at the BDD anode.

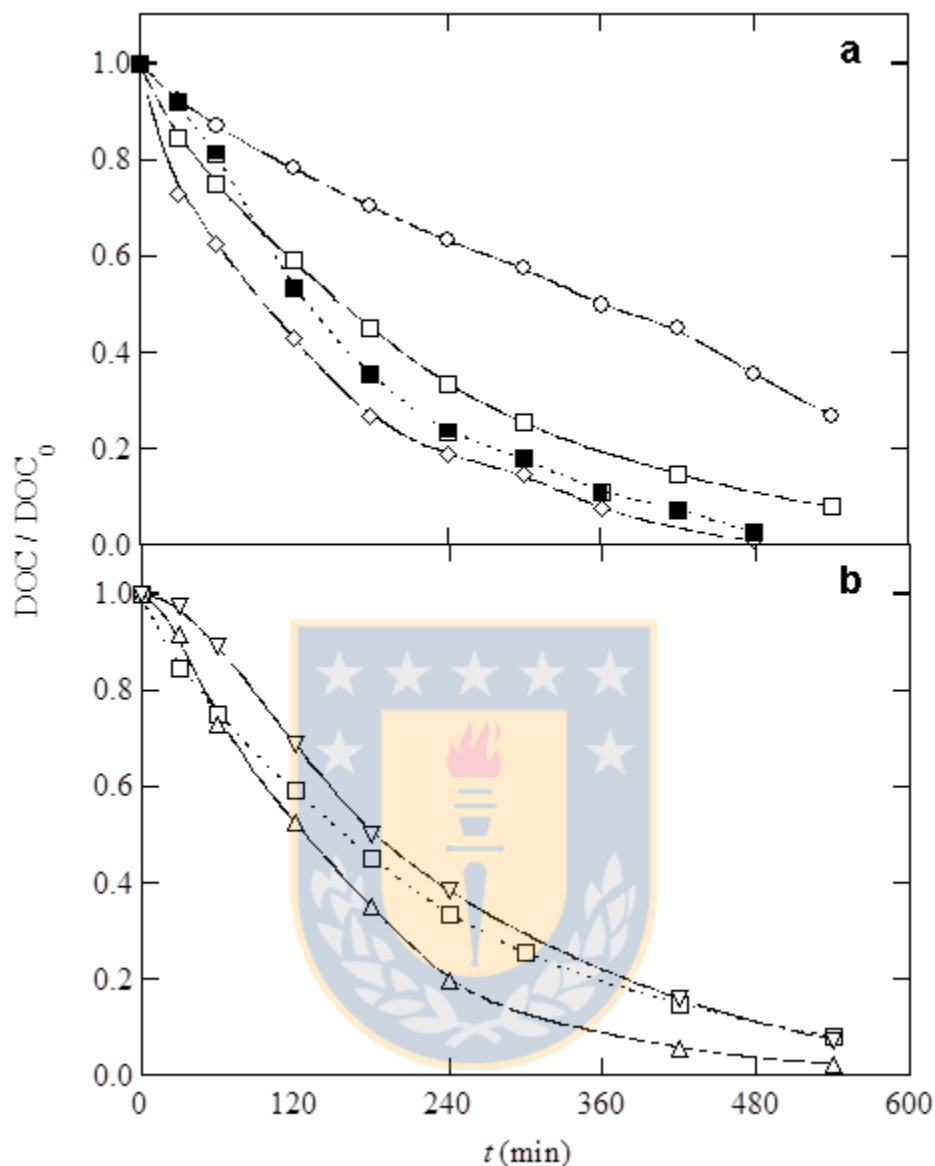


Fig. 3 Effect of UVA light, current density and ClO^- concentration on normalized DOC removal with time for the AO- H_2O_2 treatment of 100 mL of 100 mg L^{-1} DOC of chloromethoxyphenols solutions at pH 3.0 and 25°C using a BDD/air-diffusion cell. In plot (a), 200 mM NaClO was used to prepare the initial solution, being the applied j : 33.3 (hollow circles), 100 (hollow squares) and 150 mA cm^{-2} (hollow diamonds); the solution was treated at 100 mA cm^{-2} and irradiated with a 6 W UVA lamp of $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ (filled squares). In plot (b), $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ was applied, being the NaClO concentration to prepare the initial solutions 100 (hollow triangles), 200 (hollow squares) and 400 mM (hollow down-pointing triangles).

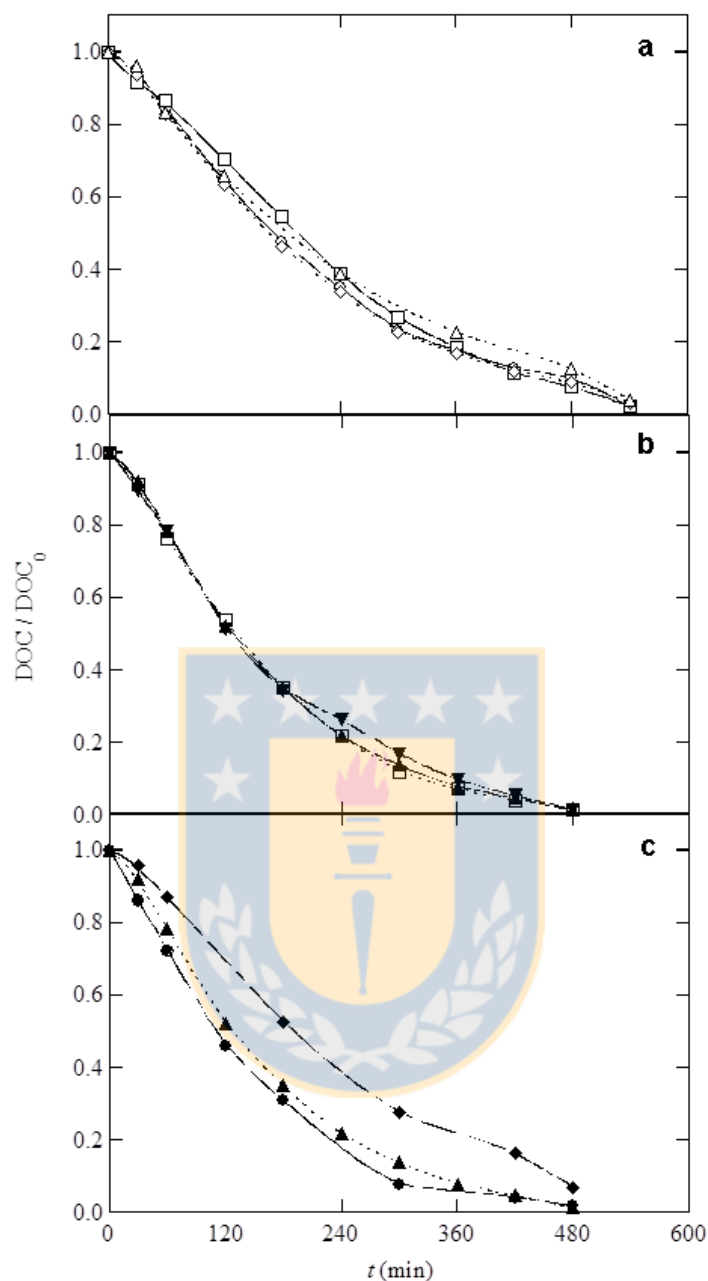


Fig. 4 Influence of Fe^{2+} and ClO^- concentrations on normalized DOC removal with time for the EF and PEF degradations of 100 mL of 100 mg L^{-1} DOC of chloromethoxyphenols solutions of pH 3.0 using a BDD/air-diffusion cell at 100 mA cm^{-2} and $25 \text{ }^\circ\text{C}$. **a** EF, for a mixture prepared with 200 mM NaClO , by adding: 0.15 (*hollow circles*), 0.5 (*hollow squares*), 1.0 (*hollow diamonds*) and 5.0 mM Fe^{2+} (*hollow triangles*). **b** PEF, for a mixture prepared with 200 mM NaClO , by adding: 0.15 (*hollow squares*), 0.5 (*filled triangles*) and 1.0 mM Fe^{2+} (*filled down-pointing triangles*). **c** PEF with addition of 0.5 mM Fe^{2+} for solutions prepared with: 100 (*filled circles*), 200 (*filled triangles*) and 400 mM NaClO (*filled diamonds*).

4.4 IDENTIFICATION AND EVOLUTION OF BY-PRODUCTS IN AO-H₂O₂

The effectiveness of oxidants to remove the aromatic pollutants by AO-H₂O₂ in both Pt/air-diffusion and BDD/air-diffusion cells was firstly analyzed by UV-Vis spectrophotometry. The absorbance of the initial chloromethoxyphenols mixture in NaClO of pH 3.0 was very strong at $\lambda < 260$ nm, whereupon it decayed rapidly to zero at 400 nm with a weak shoulder at $\lambda = 292$ nm, as can be seen in the spectra of Fig. 5a and 5b. In the case of a solution electrolyzed in a Pt/air-diffusion cell at 100 mA cm⁻² for 540 min, Fig. 5a shows the existence of a gradual fall of the absorbance in the UV region with the appearance of another shoulder at about 230 nm after 180 min of electrolysis. At the end of this treatment, the two bands at 230 and 292 nm persisted, but with very weak intensity, meaning that most aromatics were removed. For the comparative treatment with a BDD/air-diffusion cell, Fig. 5b reveals a quicker and total disappearance of the absorbance in the UV region, with the presence of the shoulder at 230 nm after 60 min of electrolysis. From these findings, one can infer that aromatic pollutants can be destroyed by Pt([•]OH) and BDD([•]OH) in both cells, although more rapidly by the latter oxidant. The fact that only 27 % mineralization was achieved with Pt (see Fig. 2) in contrast to 92 % mineralization attained with BDD (see Fig. 3a) can then be ascribed to the ability of BDD([•]OH) to rapidly remove the aliphatic products formed from the cleavage of aromatics. This can only be hardly achieve by the lower amounts of the less oxidizing Pt([•]OH) formed [12].

A more precise study on the evolution of the aromatics contained in the solution as the electrolyses proceed was carried out by reversed-phase HPLC for the same two kinds of systems. For the Pt cell, the chromatogram before the electrolysis exhibited a band at 4.6 min that included a small peak with $\lambda_{\text{max}} = 263$ nm and larger peak with $\lambda_{\text{max}} = 239$ nm, as well as a clear peak at 5.7 min ($\lambda_{\text{max}} = 273.5$ nm), apart from some other peaks that did not allow an accurate integration. Peaks at 6.4 min ($\lambda_{\text{max}} = 285$ nm) and 7.4 min ($\lambda_{\text{max}} = 298$ nm) appeared during the electrolysis. At 540 min, all the peaks had disappeared except small quantities of the mentioned peaks with $\lambda_{\text{max}} = 239$, 273.5 and 285 nm, which then justifies the remaining absorbance shown in the UV-vis spectrum of Fig. 5a. For the BDD cell, just some traces of the previous peaks still remained at 540 min, which agrees with the low absorbance value in the UV region in Fig. 5b.

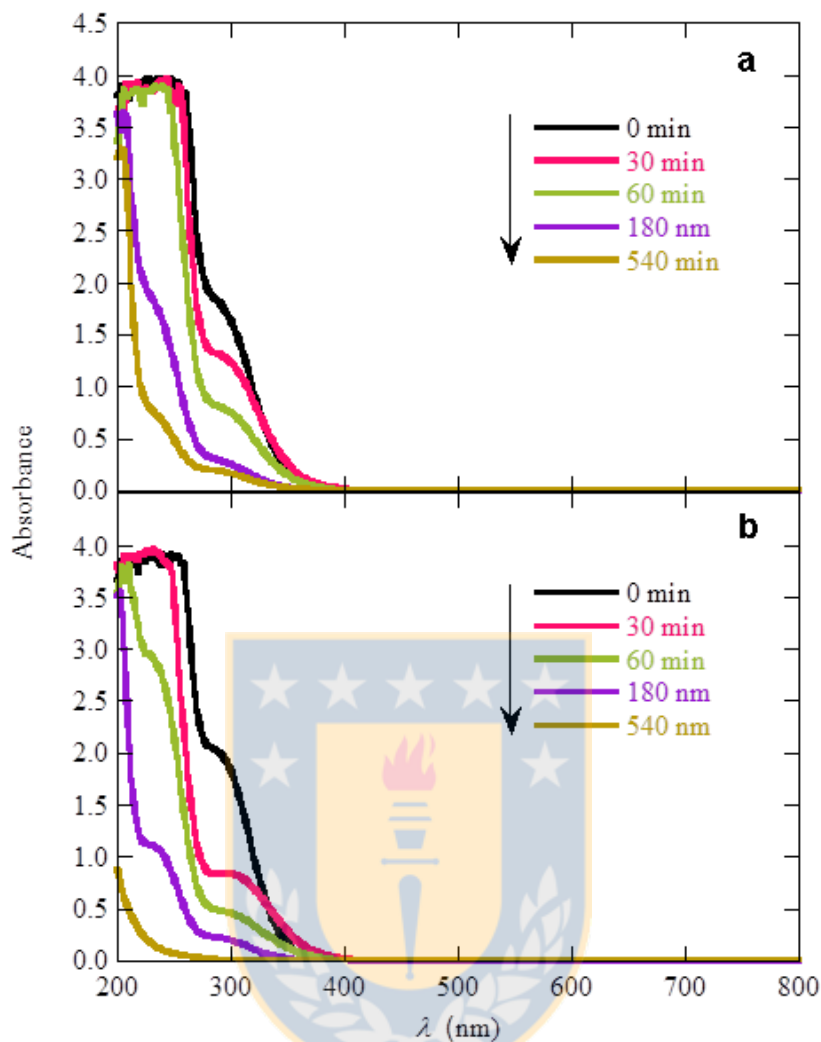


Fig. 5 UV-Vis spectra recorded during the AO-H₂O₂ treatment of 100 mL of 100 mg L⁻¹ DOC of chloromethoxyphenols solutions (prepared with 200 mM NaClO) at pH 3.0 by applying 100 mA cm⁻² at 25 °C. Anode: **a** Pt and **b** BDD.

The aromatic derivatives produced by chlorination of a mixture of guaiacol, syringol and vanillin after 14 h of exposition to 200 mM NaClO at pH 3.0 and 25 °C were identified by GC-MS. Fig. 6a shows the identification of up to 14 compounds in the GC chromatogram of such a solution. Table 1 summarizes the chemical name, molecular formula, and relevant data of these compounds, which were identified from comparison of their MS spectra with those of the MS library. Apart from the unreacted amounts corresponding to the parent molecules guaiacol (1), syringol (2) and vanillin (5), four chlorophenols (6, 8, 12 and 13) and seven chloromethoxycompounds were found. These latter by-products corresponded to four chloroderivatives of 1 (3, 4, 7, 11), two chloroderivatives of 5 (9 and 10) and one condensed molecule of the chloromethoxynaphthalene 14. Surprisingly, no chloroderivatives of 2 were found, probably because the attack of HClO on it yielded

chlorophenols and/or the direct cleavage of its benzenic moiety to form aliphatic by-products. Fig. 6b highlights that most of these initial compounds disappeared after 540 min of AO-H₂O₂ with BDD at 100 mA cm⁻², only remaining traces of 13 and 14 as well as of a new product, 4,5,6-trichloro-3-methoxybenzoic acid (15), coming from 5. This drastic removal of the aromatics content agrees with the disappearance of the absorbance in the UV region during this treatment, as depicted in Fig. 5b, as well as with the trends observed by HPLC, and confirms the effectiveness of this EAOP to treat these kinds of pollutants.

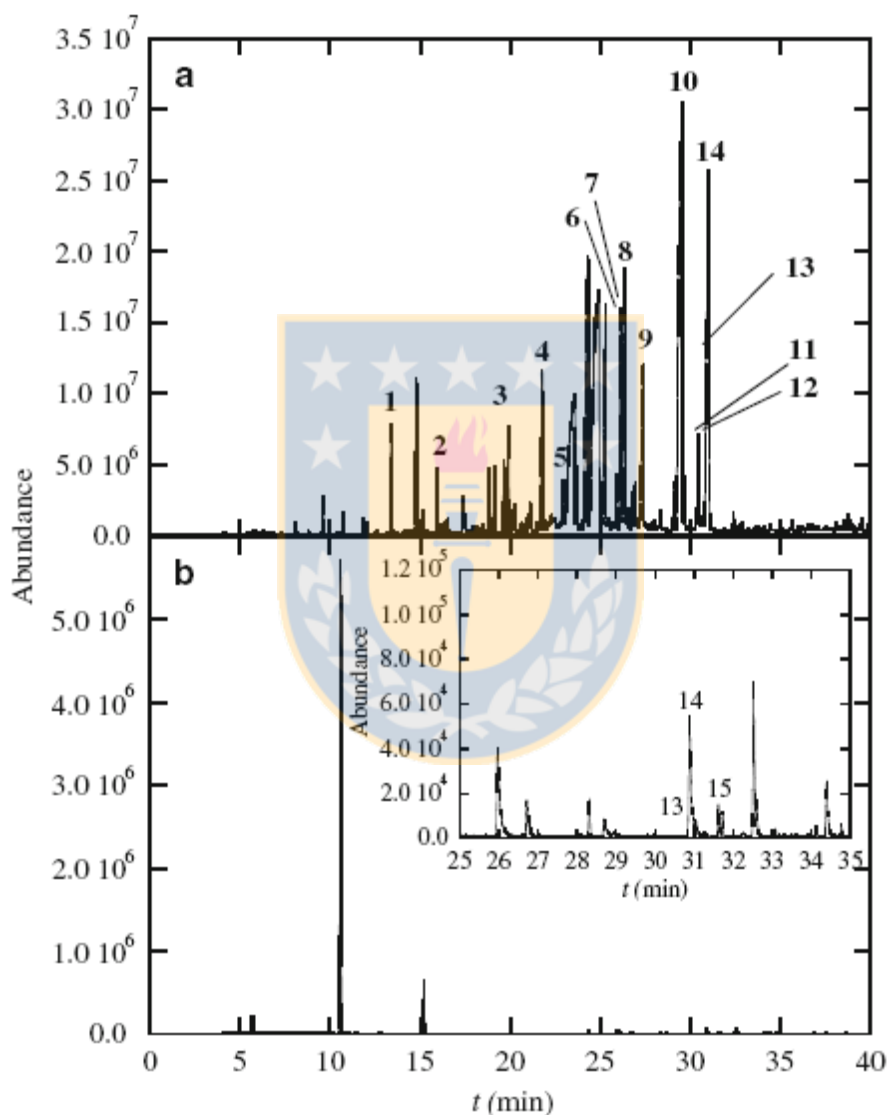
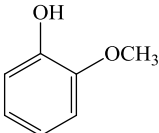
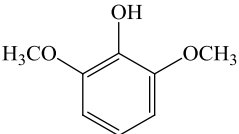
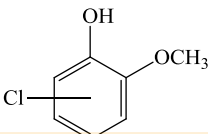
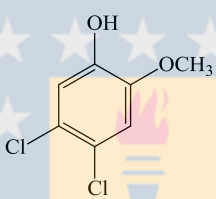
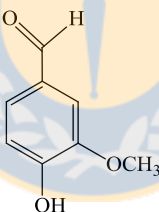
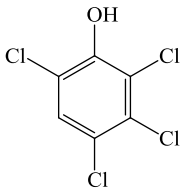
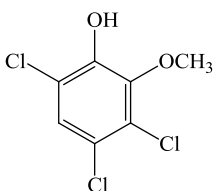
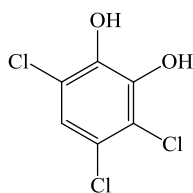


Fig. 6 **a** GC chromatogram for the mixture obtained upon transformation of a solution of guaiacol, syringol and vanillin with 100 mg L⁻¹ DOC after exposition to 200 mM NaClO at pH 3.0 and 25 °C for 14 h. **b** GC chromatogram for the above solution after 540 min of AO-H₂O₂ treatment with a BDD/air-diffusion cell at 100 mA cm⁻² and 25 °C; the inset panel shows a magnification of the region related to identified species. The compounds identified by MS in both chromatograms are summarized in Table 1.

Table 1 Aromatic compounds, along with their molecular formula, retention time and molecular peak, detected by GC-MS under the conditions of Fig. 6.

Compound	Molecular formula	t_r (min)	M^+
Guaiacol (1)		13.405 4	124
Syringol (2)		16.130	154
Monochloroguaiacols (3)		18.830–19.890	158
4,5-Dichloroguaiacol (4)		21.782	192
Vanillin (5)		22.937	152
2,3,4,6-Tetrachlorophenol (6)		25.921	232
3,4,6-Trichloroguaiacol (7)		26.135 min	226

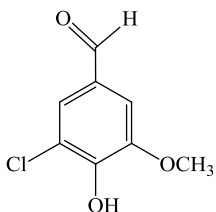
3,4,6-Trichlorocatechol (**8**)



26.741

212

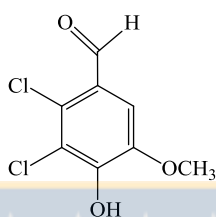
5-Chlorovanillin (**9**)



27.359

186

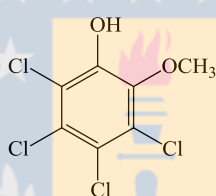
5,6-Dichlorovanillin (**10**)



29.094

220

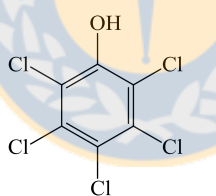
Tetrachloroguaiacol (**11**)



30.331

262

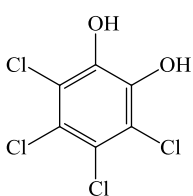
Pentachlorophenol (**12**)



30.432

266

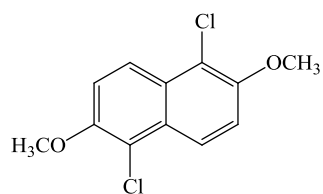
Tetrachlorocatechol (**13**)



30.602

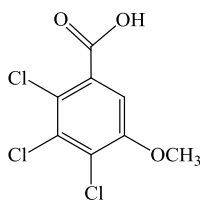
248

1,5-Dichloro-2,6-dimethoxynaphthalene (**14**)



30.854

256



5. CONCLUSIONS

It has been demonstrated that AO-H₂O₂ with a BDD/air-diffusion cell was able to completely mineralize solutions of 100 mg L⁻¹ DOC of a synthetic chloromethoxyphenols prepared after 14 h of exposition to 200 mM NaClO at pH 3.0 and 25 °C. The mineralization rate increased with increasing *j*. This is feasible by the high oxidation ability of generated BDD([•]OH) since comparable treatment with a Pt anode gave a very poor mineralization due to the much lower production of less oxidizing Pt([•]OH). EF with BDD did not improved the mineralization rate of AO-H₂O₂ because of the small generation of [•]OH from Fenton's reaction (4) owe to the disappearance of generated H₂O₂ upon reaction with HClO. The low oxidation action of [•]OH in the bulk was observed for EF with Pt. The direct irradiation of the solution with UVA light caused a certain loss of organic matter, suggesting the release of volatile products. This phenomenon was also observed when the solution treated by AO-H₂O₂ with BDD was exposed to UVA light, thus accelerating DOC abatement. Similar higher mineralization rates were determined by AO-H₂O₂ with UVA radiation and PEF using a BDD anode, as expected if this light promotes the photolysis of some organics that can be mineralized or released to the atmosphere. AO-H₂O₂ with BDD is then the best EAOP for the remediation of the chloromethoxyphenols solutions in acidic NaClO media. Inorganic oxychlorine ions like ClO₃⁻ using Pt and ClO₃⁻ + ClO₄⁻ using BDD were detected in the electrolyzed solutions. A large proportion of initial chlorine was also lost, indicating the formation of Cl_{2(g)} and other active chlorine species. However, these species yielded a poor oxidation, particularly in a BDD/air-diffusion cell where BDD([•]OH) is the main oxidizing agent. UV-vis spectra and HPLC analyses revealed that aromatic compounds were effectively removed when the solution was degraded by AO-H₂O₂ with Pt, but much more quickly using BDD. Up to 11 chloroaromatic derivatives of the parent molecules including four chlorophenols, six chloromethoxyphenols and one chloromethoxynaphtalene were detected by GC-MS. Only traces of some of these compounds and of a chloromethoxybenzoic acid were found in the final solution treated by AO-H₂O₂ with BDD, thus confirming the effectiveness of this EAOP and its potential for the treatment of pulp and paper mill process waters.

Acknowledgments The authors are grateful to MICINN (Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain) for financial support under project CTQ2010-16164/BQU, co-financed with FEDER funds, and are also grateful to Becas-CHILE for financial support to carry out

the doctoral internship with the scholarship 75120060.

6. REFERENCES

1. M. Hoovield, D. Heendrick, M. Kogeninvas, P. Boffetta, L. Needham, D. Patterson, J. Bas Bueno-de-Mesquita, H. Bas Bueno-de-Mesquita, *Am J Epidemiol* **147**, 891 (1998)
2. K.R. Munkittrick, M.E. McMaster, L.H. McCarthy, M.R. Servos, G.J. Van Der Kraak, *J Toxicol Environ Health B Crit Rev* **1**, 347 (1998)
3. S. Lacorte, A. Latorre, D. Barceló, A. Rigol, A. Malmqvist, T. Welander, *Trends Anal Chem* **22**, 725 (2003)
4. J.D. Rodgers, W. Jedral, N.J. Bunce, *Environ Sci Technol* **33**, 1453 (1999)
5. M.A. Rodrigo, P.A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola, Ch. Comninellis, *J Electrochem Soc* **148**, D60 (2001)
6. L. Gherardini, P.A. Michaud, M. Panizza, Ch. Comninellis, N. Vatistas, *J Electrochem Soc* **148**, D78 (2001)
7. E. Brillas, M.A. Baños, M. Skoumal, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, *Chemosphere* **68**, 199 (2007)
8. E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, *Chem Rev* **109**, 6570 (2009)
9. K. Eskelinen, H. Särkkä, T.A. Kurniawan, M.E.T. Sillanpää, *Desalination* **255**, 179 (2010)
10. Y. Samet, S. Chaabane Elaoud, S. Ammar, R. Abdelhedi, *J Hazard Mater* **138**, 614 (2006)
11. A.B. McKague, D.R. Taylor, *Chemosphere* **45**, 261 (2001)
12. M. Panizza, G. Cerisola, *Chem Rev* **109**, 6541 (2009)
13. C. Flox, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, F. Centellas, P.L. Cabot, C. Arias, E. Brillas, *Electrochim Acta* **50**, 3685 (2005)
14. A. Özcan, Y. Şahin, A.S. Kopalal, M.A. Oturan, *Water Res* **42**, 2889 (2008)
15. M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, I. Sirés, *J Electroanal Chem* **627**, 41 (2009)
16. C. Flox, C. Arias, E. Brillas, A. Savall, K. Groenen-Serrano, *Chemosphere* **74**, 1340 (2009)
17. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Environ Int* **35**, 402 (2009)
18. V. Santos, J. Diogo, M.J.A. Pacheco, L. Ciríaco, A. Morão, A. Lopes, *Chemosphere* **79**, 637 (2010)
19. A.M. Sales Solano, C.K. Costa de Araújo, J. Vieira de Melo, J.M. Peralta-Hernández, D. Ribeiro da Silva, C.A. Martínez-Huitle, *Appl. Catal. B: Environ.* **130-131**, 112 (2013)
20. P. Cañizares, R. Paz, C. Sáez, M.A. Rodrigo, *Electrochim Acta* **53**, 2144 (2008)
21. S. Garcia-Segura, E. Brillas, *Water Res* **45**, 2975 (2011)
22. O. Scialdone, S. Randazzo, A. Galia, G. Silvestri, *Water Res* **43**, 2260 (2009)

23. M.E.H. Bergmann, J. Rollin, T. Iourtchouk, *Electrochim Acta* **54**, 2102 (2009)
24. J. Boudreau, D. Bejan, N.J. Bunce, *Can J Chem* **88**, 418 (2010)
25. M. Mascia, A. Vacca, A.M. Polcaro, S. Palmas, J. Rodriguez Ruiz, A. Da Pozzo, *J Hazard Mater* **174**, 314 (2010)
26. B. Boye, M.M. Dieng, E. Brillas, *Electrochim Acta* **48**, 781 (2003)
27. E. Brillas, M.A. Baños, S. Camps, C. Arias, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, *New J Chem* **28**, 314 (2004)
28. I. Sirés, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, P.L. Cabot, E. Brillas, *Appl Catal B: Environ* **72**, 373 (2007)
29. C. Flox, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, E. Brillas, *Catal Today* **129**, 29 (2007)
30. M. Panizza, G. Cerisola, *Water Res* **43**, 339 (2009)
31. R. Salazar, S. Garcia-Segura, M.S. Ureta-Zañartu, E. Brillas, *Electrochim Acta* **56**, 6371 (2011).
32. R. Salazar, E. Brillas, I. Sirés, *Appl Catal B: Environ* **115-116**, 107-116 (2012).
33. S. Hammami, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, M.A. Oturan, *J Electroanal Chem* **610**, 75 (2007)
34. N. Oturan, M. Panizza, M.A. Oturan, *J Phys Chem A* **113**, 10988 (2009).
35. I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan, *Water Res* **44**, 3109 (2010)
36. M.A. Oturan, N. Oturan, M.C. Edelahy, F.I. Podvorica, K. El Kacemi, *Chem Eng J* **171**, 127 (2011)
37. N. Oturan, E. Brillas, M.A. Oturan, *Environ Chem Lett* **10**, 165 (2012)
38. K. Cruz-González, O. Torres-López, A. García-León, J.L. Guzmán-Mar, L.H. Reyes, A. Hernández-Ramírez, J.M. Peralta-Hernández, *Chem Eng J* **160**, 199 (2010)
39. K. Cruz-González, O. Torres-López, A. García-León, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, J.M. Peralta-Hernández, *Desalination* **286**, 63 (2012)
40. E. Isarain-Chávez, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, J.A. Garrido, E. Brillas, *Appl Catal B: Environ* **96**, 361 (2010)
41. E.J. Ruiz, C. Arias, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, J.M. Peralta-Hernández, *Chemosphere* **82**, 495 (2011)
42. L.C. Almeida, S. Garcia-Segura, N. Bocchi, E. Brillas, *Appl Catal B: Environ* **103**, 21 (2011)
43. S. Randazzo, O. Scialdone, E. Brillas, I. Sirés, *J. Hazard. Mater.* **192**, 1555 (2011)
44. J. Michalowicz, W. Duda, J. Stufka-Olczyk, *Chemosphere* **66**, 657 (2007)
45. F.J. Welcher (Ed.), *Standard Methods of Chemical Analysis*, Vol. 2, Part B, 6th edn. (R.E. Krieger Publishers Co., Huntington, New York, 1975) p. 1827
46. J. De Laat, G.T. Le, B. Legube, *Chemosphere* **55**, 715 (2004)
47. M.W. Lister, *Can J Chem* **34**, 465 (1956)
48. J.E. Grebel J.J. Pignatello W.A. Mitch, *Environ Sci Technol* **44**, 6822 (2010)
49. Y. Feng, D.W. Smith, J.R. Botton, *J Environ Eng Sci* **6**, 277 (2007)

CAPÍTULO VI: ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF SEGREGATED EFFLUENTS FROM THE D-STAGE IN ECF KRAFT CELLULOSE BLEACHING

Claudio A. Zaror^{a*}, Claudio Salazar^a, Esteban A. Araneda^a, María A. Mondaca^b, Héctor D. Mansilla^c and Carlos Peña^d.

^a Laboratorio de Productos Forestales, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Chile.

^b Laboratorio de Microbiología Ambiental, Departamento de Microbiología, Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad de Concepción, Chile.

^c Laboratorio de Química Orgánica Ambiental, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Química, Universidad de Concepción, Chile.

^d Laboratorio de Biosensores y Electroanálisis, Departamento de Análisis Instrumental, Facultad de Farmacia, Universidad de Concepción, Chile.

Corresponding author: E-mail: czaror@udec.cl

Zaror, C. A., C. Salazar, E. A. Araneda, M. A. Mondaca, H. D. Mansilla & C. Pena. 2011. "Electrochemical Treatment of Segregated Effluents from the D-Stage in ECF Kraft Cellulose Bleaching." *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 14(1): 47-53.

1. ABSTRACT

Experimental results of electrochemical treatment of acid filtrate effluents from the first ClO₂ stage (D₀) of kraft cellulose ECF bleaching are presented here. Real industrial effluents from an eucalyptus based cellulose mill, with no additional supporting electrolytes, were used here. Stainless steel cathode, and graphite, and DSA-Ti/RuO₂ anodes were tested, at current densities in the range 1-50 A m⁻². In all cases, COD, AOX, and chloride concentrations decreased with electrochemical treatment, reaching 40-50 % removal after 20 min treatment. The rate of COD removal significantly increased at greater pH. Significant active chlorine formation from chloride anodic oxidation was also observed, and no further formation of organic-chlorinated by products was detected. Experiments conducted with p-chlorobenzoic acid show that significant hydroxyl free radicals were generated in all tested anodes, with slightly greater effect in the case of graphite anode. Finally, both mutagenic and genotoxic activity was totally removed by electrochemical treatment, although toxic intermediates were detected within the first 2 min, at high current densities.

Keywords: electrochemical treatment, cellulose bleaching effluents, DSA anode, graphite

anode, mutagenic activity, genotoxic activity.

2. INTRODUCTION

Most technological development in cellulose production has been driven by environmental concerns due to potential impacts on water resources. In particular, pulp bleaching is carried out to remove residual lignin and impart brightness and whiteness to the pulp, featuring high water consumption, and colored and toxic organic chlorinated pollutants. Process modifications, such as oxygen predelignification and elementary chlorine free bleaching sequences have led to significant reductions in chemical requirements, and in the toxicity and organic loads in raw effluents.

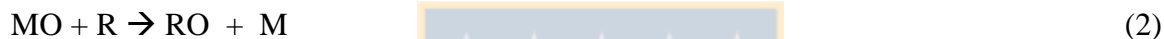
Additionally, water management and circuit closure have reduced fresh water demand in cellulose mills from 150 m³/ton to current 30 m³/ton in modern bleached kraft pulp mills. In Chile, cellulose production has doubled in the last decade, reaching 5 million tons per year. About half of cellulose production takes place within the Biobio River Basin, located in southern Chile, with over 300.000 m³/day effluent discharges, together with around 400 ton chemical oxygen demand (COD), and 1.2 ton organic chlorinated compounds (collectively called adsorbable organic halogens, AOX) daily loads. Such intensive industrial production represents a significant risk for water quality and water availability, posing potential impacts on aquatic ecosystems and public health [1-3]. As a result, local mill plants are under pressure to implement further measures to reduce fresh water consumption and toxic organic pollutant discharges. Currently bleaching operations contribute with most of heavily contaminated effluents, and these have been targeted for segregated treatment with view to reducing organic loads and enabling water recycling. Those effluents feature high organic load, chronic toxicity, and significant concentrations of colored and organic chlorinated compounds. Those organic contaminants are difficult to remove by conventional treatment and advanced oxidation processes have been identified as interesting options to treat segregated effluents. Various advanced oxidation process (AOP) alternatives have been researched including ozone, hydrogen peroxide, Fenton and photo-Fenton, photo catalysis, and electrochemical oxidation [4-14]. The latter is particularly attractive since little additional chemicals are required, secondary wastes are minimized, and could benefit from electrical energy surplus in modern cellulose mills.

The mechanism of electrochemical oxidation is rather complex involving the coupling of electron transfer and chemisorption processes [15]. Basically, direct and indirect oxidation mechanisms may occur at the anode [16, 17]. Anodes with high electro-catalytic activity feature direct electrolysis and, oxidation reactions occur on the electrode surface by direct electron transfer to the anode. In this case, the rate of oxidation depends on electrode activity, diffusion rate of pollutants and current density. On the other hand, indirect

oxidation occurs via chemical reactions with electro-generated species [14, 15]. Such species could be generated from water discharge at the anode such as physically adsorbed ‘active oxygen’ (physisorbed hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$)) or chemisorbed ‘‘active oxygen’’ (oxygen in the lattice of a metal oxide (MO) anode). It has been suggested that the initial reaction corresponds to the oxidation of water molecules on the anode surface (denoted here as M), leading to the formation of physisorbed hydroxyl radical ($\text{M}(\bullet\text{OH})$). The surface of active anodes interacts strongly with ($\bullet\text{OH}$), and then, a so called higher oxide or superoxide (MO) may be formed:



The redox couple MO/M acts as a mediator in the oxidation of organic molecules (R):



Both the electrochemical and chemical reactivity of heterogeneous $\text{M}(\bullet\text{OH})$ are dependent on the nature of the electrode material.

When chloride ions are present in solutions, active chlorine species (mainly Cl_2 , HOCl and/or ClO^-) could be formed from anodic oxidation:



Oxidation of dissolved organic pollutant would take place at the bulk solution or near the anode surface, after reactive oxidant species diffuse out:



The rate of bulk organic oxidation reactions is expected to be faster at higher pH, where more reactive OCl^- ions are present ($\text{pK}_a = 7.44$). Then, in this indirect electrolysis

mechanism, the organic pollutant decomposition rate is controlled by the rate of diffusion through the stagnant film around the anodes [18].

Hypochlorite could be lost in cathodic reactions, as follows [17] :



Electrochemical treatment of pulp and paper wastewater has been reported by few researchers. Most of these studies focused on electro-coagulation/flotation [19-22], and many electrochemical oxidation works have been conducted on whole effluents, either raw or after biological treatment. Recently, the application of electrooxidation to treat general effluents from a pulp and paper plant using a Ti/RuO_x-IrO_x-TiO_x anode and a stainless steel cathode was reported [18]. Over 70% COD removal was achieved. Nearly 100 % colour removal from a rice straw paper mill using Pb anodes and steel cathodes has been recently reported [17]. Also, extensive mineralization of lignosulphonates from synthetic pulp and paper effluents has been reported using BDD electrodes [34-35].

However, no applications have been reported on segregated bleaching effluents from elementary chlorine free (ECF) kraft pulp. Segregated effluents could be treated in order to allow water recycling/reuse in the cellulose production process. In particular, the filtrate from ClO₂ acid stage contains high organic pollutant load, organic chlorinated compounds and, also, chloride ions. The latter could be oxidized in anodic reactions generating active chlorine species, thus enhancing the degradation of organic matter. Experimental results of electrochemical treatment of D₀ filtrate effluents from bleaching predelignified eucalyptus pulps using different anodic materials are presented here. Graphite, and dimensionally stable anode (DSA)-Ti/RuO₂, have been assessed as possible cost-effective anodes for industrial applications. The main contribution of this paper relates to experimental results using real industrial effluents, without addition of extra supporting electrolytes, and determination of the effect of electrooxidation on mutagenic activity and toxicity.

3. EXPERIMENTALS AND METHODS

3.1 CHARACTERIZATION OF ACID BLEACHING EFFLUENTS

Effluents from the first stage of ClO₂ acid bleaching (D₀) were collected from a local kraft pulp mills located at the Biobio Region, Chile. This mill featured elementary chlorine free bleaching sequence, based on two ClO₂ (D₀ and D₁, respectively), and one intermediate alkaline oxidative extraction (E_{OP}) stages. The kappa number of unbleached eucalyptus pulp reaching the first acid (D₀) stage was 10 (the kappa number is a direct measure of the lignin content, and one kappa unit corresponds to 0.13 % w/w). Effluents were sampled at

the outlet of D₀ washing, where high water consumption (viz. 40-50 m³/ton) was observed. It must be mentioned that both mills were built more than 40 years ago and, despite significant upgrading in technology since then, water consumption is still much above modern standards. After collection, effluents were filtered using 0.45 μm polypropylene membranes [23], and kept refrigerated at temperature below 4 °C. Then, effluent composition was characterized for BOD₅, COD, AOX, TOC, pH, sulphate, chloride, active chlorine and nitrogen, using standard methods [23]. All chemicals used in the study were analytical grade.

3.2 ELECTROCHEMICAL SYSTEM

Experiments were conducted in batch mode were conducted using two electrochemical systems. One consisted of three undivided glass electrochemical cells, 0.4 L each, with flat rectangular electrodes (34 cm²), and mechanical stirring (300 rpm). The other was a high shear 1 L electro-reactor equipped with cylindrical concentric electrodes (90-120 cm²), and mechanical stirring (500 rpm). Both electrochemical reactors featured temperature control by means of a thermostatic bath.

Stainless steel AISI-316 cathodes were used in all runs, whereas graphite, and DSA-Ti/RuO₂ (from Tiaano Ltd) were used as anodes. In all cases, an Ag/AgCl electrode was used as a reference electrode. Power supply was provided by a Potentiostat/Galvanostat (±26 V, ±2 A) CH Instruments model 1100 A, featuring digital function generator and data acquisition software. Coulometric bulk electrolysis technique was used, maintaining constant potential and recording current as a function of time. A Hanna Instrument HI9321PT pH meter was used to monitor pH evolution during runs. Temperature was set at 20 °C, with 1-30 min treatment time, and 1-55 A m⁻² current density. Tested industrial effluents used here contained 300-500 (mg L⁻¹) chloride ions, and no other supporting electrolyte or buffer was added. Moreover, most experiments were conducted at the raw effluent pH, although the effect of neutralization was also assessed. After each run, a reverse polarity voltage was applied over 5 min, in presence of dilute untreated effluent solution, to recover any loss of electrode active area during electrooxidation experiments. Electrodes were thoroughly washed with distilled water before each run. All experiments were performed in triplicate runs.

Anodic generation of chlorine-related oxidant species was determined as total Cl₂ equivalent, using the N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) colorimetric method [23].

In order to assess the effect of anode materials on electrogeneration of hydroxyl radicals, additional experiments were conducted using p-chlorobenzoic acid (pCBA), a widely used compound that rapidly reacts with hydroxyl radicals. A model aqueous solution containing 3×10⁻³ mM pCBA initial concentration, and 0.05 M Na₂SO₄ as supporting electrolyte was

used in those experiments; NaOH 0.1 M was added to adjust pH. pCBA was assayed following procedures reported elsewhere [24].

3.3 TOXICITY MEASUREMENTS

3.3.1 Genotoxic effects

This assay is suitable to detect genotoxicity in environmental samples [25]. *B. subtilis* 1652 rec(+) and *B. subtilis* 1791 rec(-), cultivated by 18 h, were selected as reference strains. Tubes with 2 ml of soft agar (2 parts of nutritive broth per 1 part of nutritive agar) were maintained at 45 °C with 100 µl for each culture. A sample of 100 µl was tested in agitated solutions and poured on the nutritive agar dishes, and later incubated at 37 °C for 24 h. The diameter of inhibition holes were measured, and genotoxic activity was determined establishing the ratio between the survival DNA-repair-recombination proficient strain rec(+) and the deficient strain rec(-).

3.3.2 Mutagenic effects

Mutagenicity analyses were conducted using *Salmonella typhimurium* (TA-98 and TA-100 strains) microsomal test, according to the method proposed by Ames [26, 27]. *Salmonella typhimurium* TA-98 and TA-100 strains were kindly supplied by Dr. P. Sánchez, (CETEBS, Sao Paulo, Brazil), and all tester strains were routinely checked for confirmation of genotypes. Simultaneous tests for spontaneous reversion, positive control reversion (ie. the reversion ratio by the action of a known mutagenic agent), and tester strain viability were performed with each experiment. Viability counts averaged 9×10^{11} colony forming units (CFU) dm⁻³. All assays were performed with and without metabolic activation, using an exogenous metabolic system consisting of a tissue homogenate of rat liver supernatant (S9), provided by Molecular Toxicology Inc (Moltox, Boone, NC). Assays were conducted in triplicate plates per dose level. A minimum of five doses per sample were tested. After 72 h incubation at 37 °C the number of revertants was determined. Mutagenicity was expressed in terms of the number of revertants per litre. The sample Mutagenicity Ratio (MR) was estimated as the ratio between the number of revertants in the sample and the number of spontaneous natural revertants. A positive response was considered when MR was greater than 2, and a clear dose-response trend over three or more doses. A sample was classified as negative if neither criterion was satisfied and marginal if only one criterion was met.

3.4 EFFLUENTS CHARACTERIZATION

Table 1 summarizes the chemical composition of sampled raw eucalyptus D₀ bleaching effluents. These values correspond to composite samples obtained over a two weeks period,

and could be regarded as representative of normal operating conditions. In general, concentrations correspond to typical levels found in raw acid effluents from hardwood species, except in the case of COD that is above reported values [28]. This could be attributed to the relatively high lignin content of unbleached predelignified pulps obtained in this particular mill. The kappa number of unbleached pulp fed to the D₀ stage was around 12, and 10-20 kg lignin / ton of treated pulp were oxidized and dissolved from eucalyptus as a result of the oxidizing action of ClO₂, pulp at the D₀ stage. During the sampling period, ClO₂ loads to acid bleaching reactors ranged 20-30 kg / ton pulp, measured as active chlorine equivalent. In bleaching reactions, most chlorine atoms were reduced to chloride ions, and some bound to organic molecules (measured as AOX). Finally, the BOD₅/COD ratio averaged 0.22, reflecting the poor biodegradability of those effluents.

Table 1: Chemical composition of D₀ stage bleaching raw effluents eucalyptus pulp.

Parameter	g m ⁻³	kg / ton (air dry)
AOX	10 ± 3	0.15
COD	1,370 ± 180	21.0
BOD5	290 ± 69	4.5
N-total	1.1 ± 0.2	0.02
Sulphate	1.1 ± 0.1	0.02
TOC	820 ± 160	12.3
Chloride	404 ± 20	6.1
Total phenols	8 ± 1	0.12
Conductivity, μS cm ⁻¹	2,200 ± 300	-
pH	3.0 ± 0.4	-

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1 COD REMOVAL BY ELECTROCHEMICAL OXIDATION

Figure 1 illustrates the effect of anode material on the removal of COD by electrochemical treatment of D₀ eucalyptus bleaching effluents. Under conditions used here, 27 – 36 % COD was oxidized after 12 min treatment at pH 3, with graphite anodes achieving slightly greater removal. It must be emphasized that no pH adjustment was made, allowing electrochemical treatment to proceed at the original raw effluent pH. Interestingly, pH remained fairly constant during all runs despite significant evolution of H₂ gas from cathodic H⁺ reduction reaction. This finding suggests that the rate of cathodic H⁺ consumption equals the rate of H⁺ generation from anodic reactions (see equations (1) to (8), above). Moreover, when electrooxidation runs were conducted setting initial pH at around 6.8, COD conversion showed greater extent than at pH 3, reaching up to 50 – 55 %

removal, probably due to the presence of highly reactive hypochlorite, as discussed below.

In all cases, the COD removal rate decreased after 8 min treatment. Anode fouling due to formation of polymeric compounds could be responsible for the observed reduction in COD removal rates. As reported elsewhere, formation of polymeric substances resulting from electrooxidation of highly substituted phenols are thought to reduce the anodic surface reactivity [36]. In this respect, lignin derived phenols show a high degree of substitution and are likely to lead to passivating effects. These effects could be more pronounced under conditions of low current densities, as used in this study.

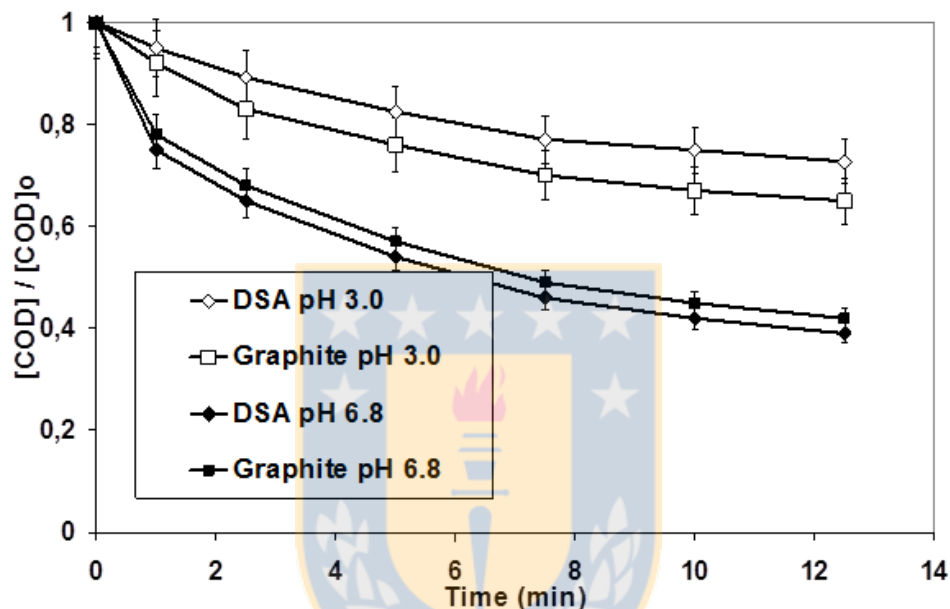


Figure 1: Removal of COD from D₀ eucalyptus pulp bleaching effluents. Stainless steel cathode. Current density 2-40 A m⁻², 20 °C, pH 3.0 and 6.8, [COD]₀= 1040 mg dm⁻³.

As seen in Table 2 below, 42% COD removal was attained after 20 min treatment, accompanied by a slight increase in BOD₅. However, differences between observed BOD₅ values were not statistically significant. Increases in biodegradability after oxidation of complex effluents have been reported elsewhere [32], due to the generation of low molecular weight fatty acids from extensive electrooxidation of complex molecules. It seems that greater treatment times would be required to achieve such levels of oxidation under conditions used here.

Similarly, observed TOC reductions were not statistically significant, indicating that no mineralization occurred under conditions used here. Extensive TOC reduction during electrooxidation of synthetic lignosulphonate effluents using BDD electrodes has been reported [34-35]. Such experiments were conducted using 2.5-5 g dm⁻³ Na₂SO₄/NaCl as supporting electrolyte, and current densities in the range 300-600 A m⁻², as compared with 0.7 g dm⁻³ Na₂SO₄/NaCl, and 1-55 A m⁻² used here. It must be mentioned that treated

segregated bleaching effluents are intended to be recycled to the pulp production process; therefore, no additional supporting electrolyte was added to the influent, because increased concentration of inorganic ions could affect product quality.

In order to shed some light on the mechanism of COD removal by anodic electrooxidation, possible mass transfer limitations were experimentally assessed using graphite anode. Figure 2 shows COD removal under different stirring condition (50-500 rpm). Clearly, COD removal increased from 11 % to 36 % as the impeller rotational speed increased from 50 to 500 rpm, confirming that the process was controlled by diffusion through the interfacial layer around the electrodes. The diffusion layer thickness decreased as a result of improved mixing conditions promoted by greater impeller rotational speed. This enhanced the transfer rate of organic pollutants and active chlorine molecules to and from the anode surface [17]. Above 350 rpm, that effect became less pronounced.



Table 2: Effect of electrochemical treatment on genotoxic and mutagenic activity of acid (D₀) bleaching effluent. Electrolysis at 20 °C, pH 4.9, and 50 A m⁻². Stainless Steel cathode, and DSA-Ti/RuO₂ anode

	COD (g m ⁻³)	BOD ₅ (g m ⁻³)	TOC (g m ⁻³)	AOX (g m ⁻³)	Genotoxic Activity Rec(+) : Rec(-) ratio	Mutagenicity Ratio			
						T98	T98+S9	T100	T100+S9
Raw Effluent	1370 ± 91	290 ± 52	820 ± 160	10 ± 1	1.51	1.9	1.9	2.8	2.6
2 min treat.	1300 ± 68	275 ± 35	818 ± 162	10 ± 1	1.42	1.9	1.9	3.4	2.7
5 min treat.	930 ± 65	303 ± 38	814 ± 171	9 ± 1	1.13	1.4	1.6	1.9	1.9
10 min treat.	890 ± 67	318 ± 49	810 ± 145	8 ± 1	1.11	0.9	1.0	1.9	1.8
15 min treat.	850 ± 61	322 ± 44	730 ± 115	7 ± 1	1.05	0.7	0.8	1.7	1.8
20 min treat.	790 ± 52	327 ± 42	720 ± 123	6 ± 1	1.03	0.7	0.7	1.8	1.7

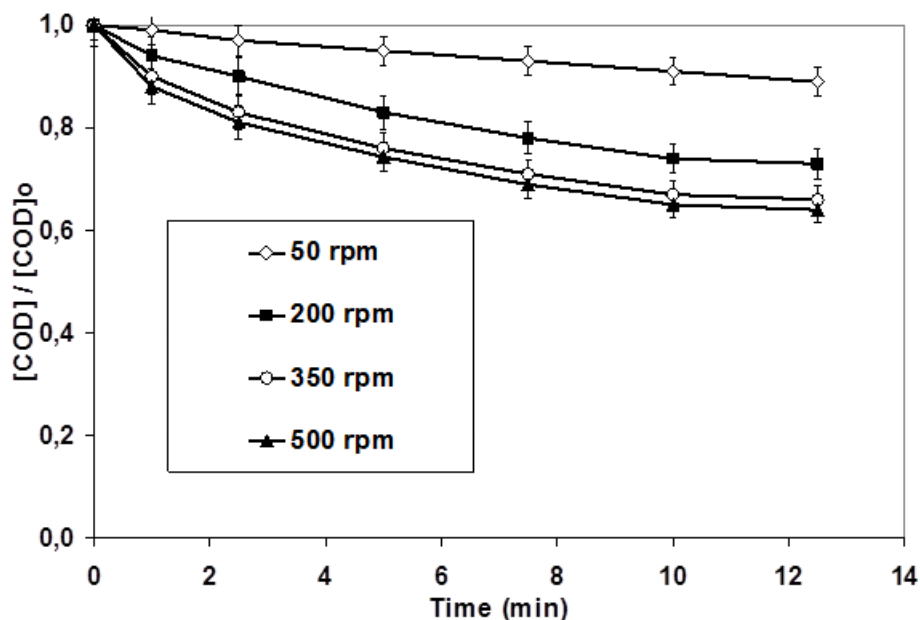


Figure 2: Effect of impeller rotational speed on COD removal from D₀ eucalyptus pulp bleaching effluents. Stainless steel cathode. Graphite anode. Current density 20-40 A m⁻². 20 °C, [COD]₀= 1040 mg dm⁻³.

Since acid bleaching effluents contained around 400 (g m⁻³) chloride, anodic oxidation may generate active chlorine species (eg. chlorine, hypochlorite, chlorate) [29]. As shown in Figure 3, both DSA and graphite anodes were able to oxidise chloride ions, and concentrations rapidly decreased to around 50 % within the first 2 min of electrochemical treatment in both cases. DSA and graphite anodes yielded similar results, indicating that chloride oxidation to active chlorine species would proceed via direct oxidation mechanism, and anodes act as electron sink in those reactions. As chloride ions disappeared, active chlorine species were formed.

Mass balances indicate that 24 % initial chloride is not accounted for by active chlorine measurements. This is due to unavoidable losses of chlorine gas during electrolysis. No dissolved chlorate was detected in assayed samples. Formation of active chlorine from chloride electrooxidation has been associated with mechanisms shown in equations (4) and (6) and the distribution of Cl₂, HClO and ClO⁻ depends on pH. At pH <4, Cl₂ and HClO predominates, whereas at alkaline pH ClO⁻ will be the main active chlorine specie. The increase in the rate of COD removal at pH 6.8 measured here could be directly associated to indirect oxidation of organic pollutant involving HClO, that is more reactive than Cl₂. Electrooxidation of chloride ions on graphite anodes has been shown to be responsible for the indirect oxidation of dyes [15, 16, 30]. As discussed below, the increase in the rate of COD removal at higher pH could also be associated with greater generation of hydroxyl radicals at the anode surface.

Chloride removal and active chlorine formation rates decreased after a couple of minutes, probably due to hypochlorite cathodic reduction to chloride under acid conditions, as shown in Equation (9).

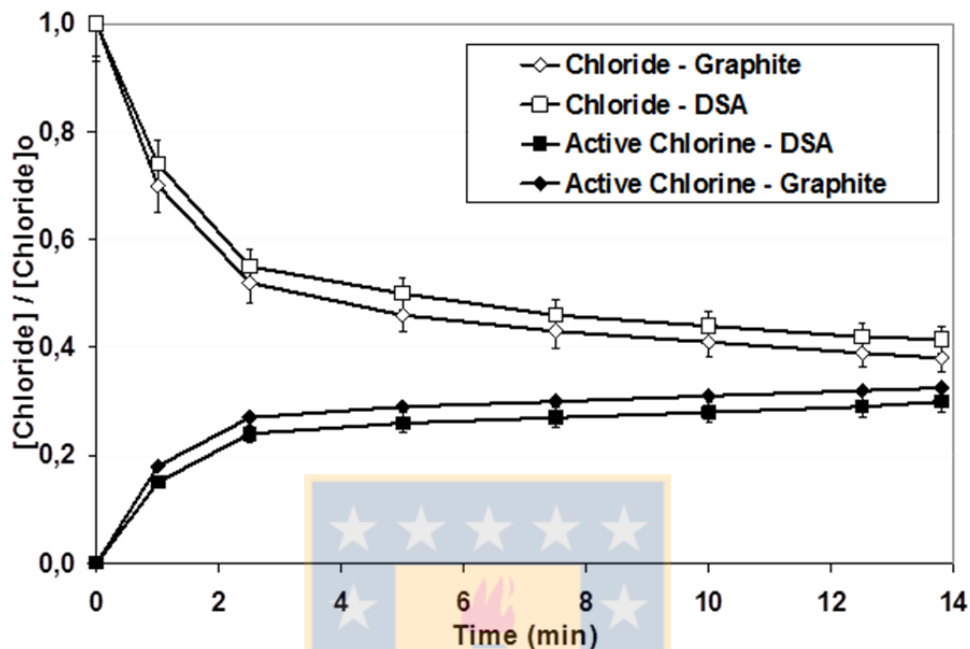


Figure 3: Removal of Chlorine ions from D₀ eucalyptus pulp bleaching effluents. Stainless steel cathode. Current density 20-40 A m⁻². 20 °C, pH 3.0, [Cl⁻]₀ = 13 mM.

Despite the formation of active chlorine species, no increase in AOX was detected. On the contrary, as seen in Table 2, AOX concentration started to decrease after 2 min treatment, with around 40 % removal after 20 min treatment

Additionally, preliminary experiments were carried out in order to identify the involvement of free radical mechanisms. Figure 4 shows results of electrochemical treatment of a model effluent containing dissolved p-chlorobenzoic acid (pCBA), which has been widely employed as a probe compound for •OH production. Both, DSA and graphite anodes were able to oxidize pCBA, although graphite showed greater effect on radical formation than DSA.

These experiments were conducted at pH 6.8 to favor radicals formation. It has been suggested that the reaction pathway of •OH after being produced at the electrode surface (M in reaction (1), above) depends on the chemical interaction between the electrode surface and •OH. In the case of non-active anode, the surface acts as an electron sink and has no interaction with •OH. Thus, the •OH on a non-active electrode preferentially diffuses to the bulk solution to react with any oxidizable species (R) either adsorbed on or in the vicinity of the anode surface (as seen in reaction (2), above) [31]. The finding that the

pCBA degradation was much faster at graphite anode than at DSA would confirm that graphite features non-active characteristic, which allows $\bullet\text{OH}$ to diffuse out and participate in reactions with pCBA in the bulk solution.

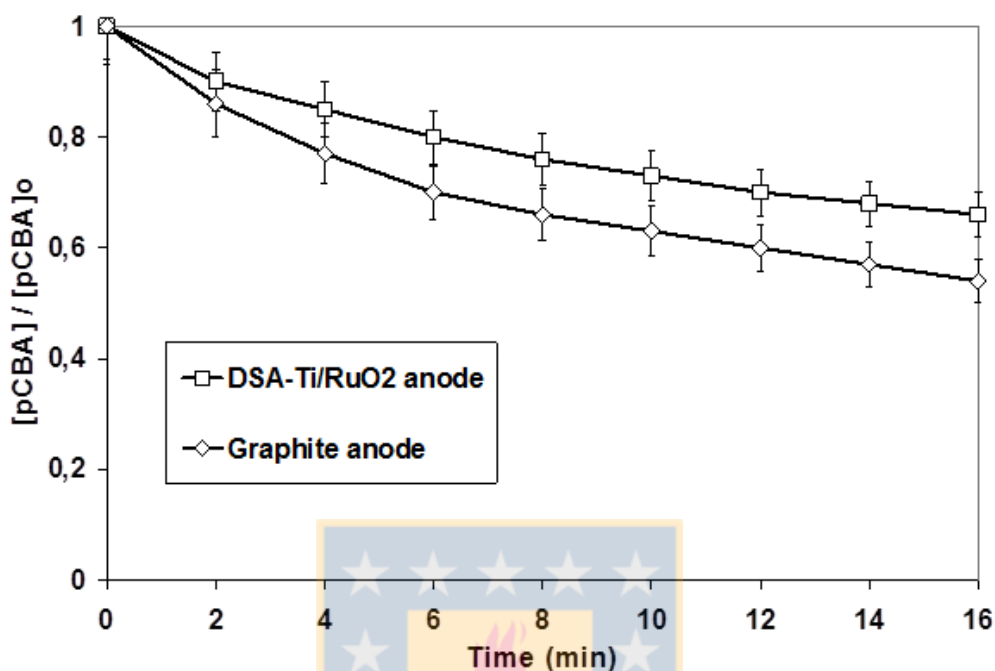


Figure 4: Decomposition of p-chlorobenzoic acid due to hydroxyl free radicals electro-generation. Stainless steel cathode. Current density $50\text{-}58 \text{ A m}^{-2}$. Initial $[\text{pCBA}] = 3 \times 10^{-3} \text{ mM}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6.8$.

4.2 EFFECT ON EFFLUENT TOXICITY

As seen in Table 2, raw acid D_0 bleaching effluent presented genotoxic activity, indicated by a $\text{Rec}(+)/\text{Rec}(-)$ ratio above 1.2, that is considered a clear indication of DNA damage due to the presence of genotoxic agents. Such genotoxic activity disappears after 5 min electro-treatment, when around 30% COD had been removed.

Mutagenic responses were obtained from cultures at 5 different dose levels ($0.2\text{-}2 \text{ cm}^{-3}$), in absence and in presence of S9 homogenate. Results show that the raw D_0 effluent and all treated samples presented a negative mutagenic response (ie. $\text{MR} < 2$) when TA98 strain was used. Therefore, no frame-shift mutation mechanism was induced by contaminants present in those samples. Identical results were obtained when assays were conducted in the presence of S9 metabolic activator, indicating that no pro-mutagenic chemicals were present in any sample tested here.

On the other hand, the raw effluent showed a clear mutagenic response when TA100 strain was used, both in the absence and presence of S9 metabolic activation. Similar results were

observed in the case of samples subjected to 2 min treatment. Such mutagenic response was undetected by TA100 assay in samples obtained at greater treatment times. TA100 strains detect mutagenic activity by a base pair substitution mechanism, and the positive response to S9 homogenate indicates the presence of a direct-acting mutagen. These findings are in agreement with literature reports showing that quinonic and other related aromatic compounds present in bleaching effluents are mutagenic to Salmonella TA104 strain [33].

5. CONCLUSIONS

This study presents novel experimental results showing that electrochemical oxidation could be used to treat acid bleaching cellulose industrial effluents, with view to water reclamation. Real industrial effluents with no additional supporting electrolytes were used here.

Both, graphite and DSA-Ti/RuO₂ anodes could be used with similar results, although graphite achieved slightly better removal rate. Indirect oxidation mediated by reactive anodic hydroxyl radicals and active chlorine species generated from anodic chloride oxidation seems a plausible mechanism. Experimental results show that COD, AOX and chronic toxic activity could be removed by anodic oxidation of organic pollutants. The presence of chloride ions in acid bleaching effluents did not lead to formation of new organic chlorinated molecules; on the contrary, active chlorine oxidants enhanced the rate of COD removal and aromatic ring oxidation without chlorination. Finally, electrodes fouling must be dealt with in order to achieve sustained COD removal rates.

Acknowledgments The authors would like to thank Project Basal PFB-27 and Fondecyt 1100738 for their financial support.

6. REFERENCES

- [1] Karrasch E., O. Parra, H. Cid, M. Mehrens, P. Pacheco, R. Urrutia, C. Valdovinos, C. Zaror. *Science of the Total Environment* 2006, 359, 194– 208.
- [2] Xavier, C; Chamorro, S.; Vidal, G. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2005, 75(4), 670-676.
- [3] Orrego, R.; Burgos, A.; Moraga-Cid, G.; Inzunza, B.; Gonzalez ,M.; Valenzuela, A.; Barra, R; Gavilan, JF. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2006, 25(9), 2280-2287.
- [4] Joss, E.N.; McGrouther, K.G.; Slade, A.H. *Water Science and Technology* 2007, 55 (6), 57-64.
- [5] Baeza C., C. Oviedo, C. Zaror, J. Rodriguez, J. Freer. *Journal Chilean Chemical Society* 2007, 52(1), 1069-1072

- [6] González, P.; Zaror, C.; Carrasco, V.; Mondaca, M.A.; Mansilla, H. *Journal of Environmental Science and Health (Part A)* 2003, 38(10), 2201-2208.
- [7] Yeber, M.C.; Rodríguez, J.; Freer, J.; Durán, N.; Mansilla, H.D. *Chemosphere* 2000, 41(8), 1193-1197.
- [8] Muñoz, I.; Rieradevall, J.; Torrades, F.; Peral, J.; Domenech, X. *Chemosphere* 2006, 62 (1), 9-16.
- [9] Thompson, G.; Swain, J.; Kay, M.; Forster, C.F. *Bioresource Technology* 2001. 77, 275-286.
- [10] Pokhrel, D.; Viraraghavan, T. *Science of the Total Environment* 2004, 333, 37– 58.
- [11] Catalkaya, E.C.; Kargi, F. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 139, 244–253.
- [12] Hsu, Y.-C.; Chen, J.H.; Yang, H.C. *Water Research* 2007, 41, 71 – 78.
- [13] Garg, A.; Mishra, I.M.; Chand, S. *Chemosphere* 2007, 66, 1799–1805.
- [14] Soloman, P.; Basha C.; Velan, M.; Balasubramanian, N.; Marimuthu, P. *Separation and Purification Technology* 2009, 69, 109-117.
- [15] Comninellis, C.; Nerini, A. *Journal of Applied Electrochemistry* 1995, 25, 23-28.
- [16] Martínez-Huitle, C.A.; Brillas, E. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 87 105–145
- [17] El-Ashtouky E.-S.Z., Amin N.K., Abdelwahab O. *Chemical Engineering Journal* 2009, 146, 205–210.
- [18] Soloman, P.; Basha C.; Velan, M.; Balasubramanian, N. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2009, 84, 1303-1313.
- [19] Uğurlu M., Gürses A., Doğarc Ç., Yalçın M. *Journal of Environmental Management* 2008, 87, 420–428.
- [20] Mahesh, S.; Prasad, B.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. *Industrial Engineering Chemistry Research* 2006, 45, 2830–2839
- [21] Ben Mansour, B.L.; Ksentini I.; Elleuch, B. *Desalination* 2007, 208, 34–41.
- [22] Patel, U.D.; Suresh, S. *Separation and Purification Technology* 2008, 61, 115–122.
- [23] APHA-AWWA-WPCF. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21st ed. American Public Health Association. Washington, DC. 2005
- [24] Vanderford, B.J. ; Rosario-Ortiz, F.L ; Snyder, S.A. *Journal of Chromatography A*. 2007, 1164, 219-223
- [25] Mazza, G. *Applied Environmental Microbiology* 1982, 43, 177.
- [26] Ames, B.N.;McCann, J.; Yamasaki, E. *Mutation Research* 1975, 31, 347-374.
- [27] Maron, D.M.; Ames, B.N. *Mutation Research* .1983, 113, 173-215.
- [28] Basta, J.; Wane, G.; Herstad-Svard, S.; Lundgren, P.; Johansson, N.; Edwards, L.; Gu, Y. *TAPPI Journal* 1998, 81(4), 136-140.
- [29] Basha, C.A.; Soloman, P.A.; Velan, M.; Miranda, L.R.; Balasubramanian, N.; Siva, R. *Journal of Hazardous Materials* 2010, 176, 154-164.
- [30] Comeselle, C.;Pazos, M.; Sanroman, M.A. *Chemosphere* 2005, 60, 1080–1086.
- [31] Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.-A., Rodrigo, M.A. and Comninellis, C. *Journal of Electrochemical Society* 2003, 150(3), D79-D83.

- [32] Kurniawan T.A.; Lo, W.H.; Chan, G.Y.S. *Journal of Hazardous Materials* 2006, 137, 443-455
- [33] Chesis, P.L.; Levin, D.E.; Smith, M.T.; Ernster, L.; Ames, B.N. *Proceedings of the National Academy of Science USA* 1984, 81, 1696-1700.
- [34] Dominguez-Ramos, A., Aldaco, R., Irabien, A. *Industrial Engineering Chemistry Research* 2008, 47, 9848-9853.
- [35] Dominguez-Ramos, A., Aldaco, R., Irabien, A. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2010, 85, 821-830.
- [36] Ferreira, M., Varela, H., Torres, R.M., Tremiliosi-Filhoa, G. *Electrochimica Acta* 2006. 52(2), 434-442.



CAPÍTULO VII: ADVANCED ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ULTRAFILTRATION PERMEATES FROM CELLULOSE BLEACHING EFFLUENTS

Claudio Salazar¹, Claudio A. Zaror^{1*}, María A. Mondaca², Patricia Gonzalez³, Héctor D. Mansilla⁴ and Carlos Peña⁵.

¹ Laboratorio de Productos Forestales, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción.

² Laboratorio de Microbiología Ambiental, Departamento de Microbiología, Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad de Concepción.

³ Departamento de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción.

⁴ Laboratorio de Química Orgánica Ambiental, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción.

⁵ Laboratorio de Biosensores y Electroanálisis, Departamento de Análisis Instrumental, Facultad de Farmacia, Universidad de Concepción.

Corresponding author: E-mail: czaror@udec.cl

Salazar, C., C. A. Zaror, M. A. Mondaca, P. Gonzalez, H. Mansilla & C. Pena. 2012. "Advanced Electrochemical Oxidation of Ultrafiltration Permeates from Cellulose Bleaching Effluents." *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 15(2): 254-265.

1. ABSTRACT

This paper reports experimental results on the use of electrochemical oxidation to reduce the organic load in ultrafiltration permeates from cellulose bleaching effluents. Alkaline and acid bleaching effluents from industrial production of ECF bleached kraft cellulose from pinewood were treated by ultrafiltration at 20 kDa, 10 kDa and 1 kDa, using a laboratory scale high performance UF unit. Electrochemical treatment of UF permeated was conducted in a dual cell electro-reactor, featuring stainless steel cathode, and graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Experiments were conducted under potentiostatic conditions, at 2 V with current densities in the range 1-5 A m⁻², and without any additional supporting electrolyte. Depending on process conditions, 32-80 % COD removal was obtained, with specific energy consumption below 3 kWh Kg⁻¹ COD removed; and DSA-RuO₂ showed better performance. It is concluded that electrochemical removal of residual COD present in acid and alkaline permeate streams is technically feasible, without addition of supporting electrolyte. Although no additional supporting electrolyte was added, reasonable COD oxidation was achieved, with low specific energy consumption. Larger

treatment time, and current densities would be necessary to achieve greater COD removal.

Keywords Electrooxidation, cellulose acid and alkaline bleaching effluent, DSA anodes, UF permeate.

2. INTRODUCTION

Cellulose production involves high water consumption, mainly for washing and thermal operations. Environmental pressures have led to process modifications to reduce fresh water requirements. State-of-the-art technologies achieve fresh water demands around 30 m³/ton bleached cellulose, mainly by recovering thermal water and improving washing operations [1, 2]. However, demand in large plants is still too high and there is great concern about negative environmental impacts, particularly in regions affected by water stress. For example, in Chile most bleached cellulose mills are located within the Biobio Region, where climate change has led to serious reductions in hydrological resources. Although modern plants feature oxygen predelignification, elementary chlorine free (ECF) bleaching and improved washing systems, pressures on water quality and availability may reach critical levels in the near future.

Currently, efforts are being made worldwide to further reduce washing wastewater flows from bleaching operations in cellulose manufacturing. These effluents not only account for a significant fraction of total wastewater (viz. 10-40 m³/ton pulp, depending on process efficiency), but also feature high organic, and free chloride loads. On the other hand, bleaching effluents represent a source of organic and inorganic compounds, with a potential to be recycled to the chemical recovery system. However, the presence of chloride ions limits the feasibility of such option, due to potential corrosion problems in the high pressure recovery boiler. In this respect, membrane separation technologies could be used to reclaim water and chemicals from cellulose bleaching effluent streams, as new low cost membranes are being successfully tested in various industrial applications, including sea water desalination [3-11].

Membrane separation techniques have been applied in the pulp and paper industry for more than two decades, in the purification of process water for both recycling and pollution control. Microfiltration (MF), ultrafiltration (UF) and reverse osmosis (RO) have been tested in the treatment of effluents from recycled paper mills [7], and integrated pulp and paper plants [5, 6, 12]. Moreover, membrane processes have also been applied to bleaching effluents from traditional chlorine-based bleaching plants, and modern elementary chlorine free (ECF) and totally chlorine free (TCF) mills [3, 13-18].

However, despite substantial reductions in organic loads, permeates from ultrafiltration still

contain potentially harmful compounds, that could affect product quality and/or pose significant environmental and human health risks [19]. In this respect, the application of advanced oxidation processes has proven to be technically applicable for the removal of toxic materials in bleaching effluents [20, 21]. Particularly, advanced electrochemical oxidation processes (AEOP) is an attractive alternative to remove such contaminants, enhanced by the existence of in-plant low cost surplus electricity in modern cellulose mills [22]. Moreover, little additional chemicals are required, and secondary wastes are minimized.

In particular, acid and alkaline bleaching effluents could be separated at source and subject to membrane filtration and subsequent electrooxidation. Highly concentrated retentate could be recycled to the chemical recovery system, and electro-treated permeates may be suitable for water reuse. The effectiveness of such processes strongly depends on effluent composition, type of electrodes, current density, voltage, exposure time, among other factors.

The mechanism of electrochemical oxidation is rather complex involving the coupling of electron transfer and chemisorption processes [23-25]. Cominellis [23] suggested that the initial step corresponds to the oxidation of water molecules, leading to the formation of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$). In the case of non-active anodes, such as PbO_2 , SnO_2 , and BDD, there is a weak interaction between the hydroxyl radical and the anode surface, allowing a direct reaction with organic molecules (R), leading to extensive oxidation. Alternatively, in the case of active electrodes, a strong interaction occurred between the hydroxyl radical and the anode active sites, forming a so-called higher oxide or superoxide (MO). This reaction is favored when higher oxidation states are available for a metal oxide anode, above the standard potential for oxygen evolution (ie. 1.23V vs SHE), such as RuO_2 and Pt. In presence of organic molecules, the redox couple MO/M acts as a mediator in the oxidation reactions. Reactions described above compete with side reactions leading to oxygen evolution, thus reducing the efficiency of organic matter electrooxidation.

When chloride ions are present in solutions, such as in bleaching effluents, active chlorine species, mainly Cl_2 , HClO and/or ClO^- , may be formed from anodic oxidation, and enhance the oxidation of organic compounds [26]. Oxidation of dissolved organic pollutants would take place at the bulk solution or near the anode surface, after reactive oxidant species diffuse out. The rate of bulk organic oxidation reactions is expected to be faster at higher pH, where more reactive OCl^- ions are present ($\text{pK}_a = 7.44$). On the other hand, hypochlorite could be lost in cathodic reactions [25]. Although active anodes present lower oxygen overpotential than non-active anodes, the former feature lower costs and longer life time, two important attributes for industrial scale applications [28].

Most studies on applications of electrochemical treatment of pulp and paper wastewater have focused on electro-coagulation/flotation [27, 29-33], mostly on whole effluents, either raw or after biological treatment. Recently, the application of electrooxidation to treat general effluents from a pulp and paper plant using RuO₂ coated titanium oxide anode, and stainless steel cathode was reported [26]. Around 64 % COD removal was achieved, with power consumption in the range 5-10 kWh kg⁻¹ COD removed, at 3.6V and 25 mA cm⁻², using 3 g dm⁻³ NaCl as supporting electrolyte. Black liquor rich effluents from a rice straw paper mill was treated using Pb anodes and steel cathodes [25]. Nearly 100% color and 97 % COD removal were achieved, with power consumption around 3 kWh/kg COD, at 7 mA cm⁻² in presence of 2.5 g dm⁻³ NaCl. Also, extensive mineralization of lignosulphonates from synthetic pulp and paper effluents has been reported using BDD electrodes [34, 35]. Similar BDD anodes were used in a kinetic study of synthetic lignin effluents with 2.5-5 g dm⁻³ of bulk electrolyte, at 30-60 mA cm⁻² [34]. Up to 90 % COD removal was achieved when whole effluents from a paper mill were treated using Ti/Co/SnO₂-SB₂O₅ three dimensional electrodes, at 167 mA cm⁻² and 15 g dm⁻³ NaCl [36].

However, no applications have been reported on UF permeate from segregated ECF kraft pulp bleaching effluents. Moreover, in most studies bulk electrolytes are added to increase the solution conductivity, impairing the downstream water recycling/reuse potential in the cellulose production process, due to detrimental effects on product quality.

This paper presents experimental results of electrochemical treatment of acid and alkaline UF filtrate effluents from bleaching of predelignified pine pulps. Untreated effluents, as well as permeates from UF membranes (20 kDa, 10 kDa, and 1 kDa cut-off) were assayed here. No additional supporting electrolyte was added, and electrooxidation experiments were conducted at relatively low current densities. Graphite and dimensionally stable (DSA) anodes coated with RuO₂ and Pt, and steel cathode were assessed here as possible cost-effective electrodes for this particular industrial application.

The main contribution of this paper relates to new experimental results on electrochemical oxidation using real industrial effluents, pretreated with UF membranes, without addition of extra supporting electrolytes, at low current densities.

3. EXPERIMENTALS AND METHODS

3.1 BLEACHING EFFLUENTS

Bleaching effluents were obtained from a kraft pulp mill located at the Biobio Region, Chile, featuring a daily production capacity of 1,200 ton bleached kraft cellulose from pinewood. An elementary chlorine free (ECF) bleaching sequence (Figure 1), based on

three ClO_2 stages (D_0 , D_1 , and D_2 , respectively), and one intermediate alkaline oxidative extraction (E_{OP}) stage, is used to achieve brightness over 90°ISO. Pinewood (*Pinus radiata*) is cropped from industrial plantations with 20 year rotation. Pine wood chips are digested in an extended cooking continuous reactor, and the resulting unbleached pulp is subjected to oxygen predelignification, before entering the bleaching stage. The lignin content of predelignified pine pulp fed to the first acid (D_0) stage is around 1.3 % weight (ie. a kappa number around 10).

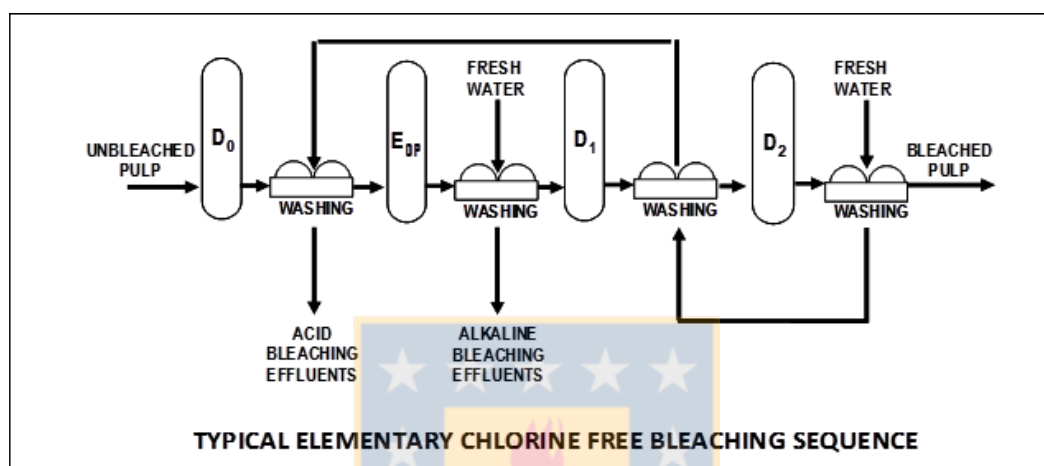


Figure 1: Typical Elementary Chlorine Free (ECF) Bleaching Sequence, featuring three ClO_2 stages (D), and one Alkaline Oxidative Extraction with O_2 and H_2O_2 (E_{OP}). Countercurrent washing of acid stages.

Effluents were sampled from the filtrate lines of D_0 , and E_{OP} rotatory washers, cooled down below 4 °C, and stored for further processing. Previous to ultrafiltration runs, suspended solids were removed by filtration at 1 μm , using an Alfa Laval Mini-Lab 10DDS, with cellulose membranes.

It must be mentioned that the washing of pulps after each ClO_2 stage operates countercurrently to the bleaching line, ie. fresh water is used in the last acid stage (D_2); the corresponding filtrate is used as the washing water in the D_1 stage, and its filtrate is used to wash the D_0 . Therefore, the collected acid effluent accounts for all three acid washing stages.

Both alkaline and acid effluents were filtered in the ultrafiltration unit described below, and the resulting permeate was subjected to electrooxidation under different conditions.

Effluents composition were characterized for BOD_5 , COD, pH, chloride, and color using standard methods [37]. Conductivity and pH were measured using a Meter Hanna Instruments model EC 15, and pH/ORP/SE Meter Hanna Instruments model HI 3221,

respectively. Anodic generation of chlorine-related oxidant species (ie. active chlorine) was determined as total Cl_2 equivalent, using the N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) colorimetric method [37]. All chemicals used in this study were analytical grade from Merck SA.

3.2 MEMBRANE SEPARATION TECHNIQUES

An Alfa Laval DSS LabStak® M20 featuring a stainless steel housing for flat membranes was used here. The following Alfa Laval flat membranes (0.18 m^2 total filtration area) were used to filter bleaching effluents:

Table 1: Ultrafiltration flat membranes used in this study.

Molecular weight Cut-off (kDa)	Membrane Material	Hydraulic permeability at 6 bar ($\text{dm}^3\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}\text{h}^{-1}$)	Volume Reduction Factor (VRF)
20	Fluoropolymer	90	10
10	Hydrophilic Polysulphone	125	6
1	Fluoropolymer	4	4

During UF, a cross-flow of $12 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ was maintained all through the run using a high pressure Hydracel D-10 pump supplied by Wanner Engineering Inc. Volume reduction factors, defined as the ratio between the initial feed volume and the final retentate volume, is also shown in Table 1.

Two different filtration strategies for the alkaline bleaching effluent were tried in this study, as follows:

Case 1: the suspended solids-free alkaline bleaching effluent was filtered through the 20kDa membrane. In turn, the 20 kDa permeate was filtered through the 10 kDa membrane.

Case 2: the alkaline bleaching effluent was directly filtered through the 1 kDa membrane.

On the other hand, acid bleaching effluents were directly filtered through 10 kDa and 1 kDa acid-resistant polyether sulphonate membranes.

3.3 ELECTROCHEMICAL SYSTEM

Electrochemical experiments were conducted in batch mode using two 0.25 dm^3 Pyrex divided cells electro-reactors, with 1 % agarose and 4M KNO_3 solution as a saline bridge (386 mS cm^{-1}). Each cell featured flat rectangular electrodes (around 40 cm^2), temperature

control, and mechanical stirring (300 rpm). Stainless steel AISI-316 cathodes were used in all runs. Graphite, DSA Ti/Pt and DSA-Ti/RuO₂. DSA anodes were purchased from Magneto Special Anodes B.V., The Netherlands. Both DSA-Ti/Pt and DSA-Ti/RuO₂ anodes were made of a Ti substrate, coated with 1 μm thick Pt and RuO₂ layers, respectively. An Ag/AgCl CH Instruments model CHI 111 electrode was used as a reference electrode. Power supply was provided by a computer controlled Potentiostat/Galvanostat (±26 V, ±2 A) CH Instruments model 1100 A, featuring digital function generator and data acquisition software.

Typically, constant potential was kept during each run, and current, temperature and pH were recorded as a function of time. Experiments were conducted at 20 °C, and 2 V, over 1-60 min treatment time, with current densities within the range 1-50 Am⁻². Tested industrial effluents used here contained 60-300 mg dm⁻³ chloride ions, with electrical conductivity in the range 0.9-2.1 mS cm⁻¹. No additional supporting electrolyte was added in bulk electrolysis experiments, and no pH adjustment was made, in order to keep as close as possible to real plant operating conditions.

After each run, a reverse polarity voltage was applied over 5 min, in presence of dilute untreated effluent solution, to recover any loss of electrode active area during electro-oxidation experiments. Electrodes were thoroughly washed with distilled water before each run. All experiments were performed in triplicate runs.

3.4 VOLTAMMETRY EXPERIMENTS

Linear sweep voltammograms were obtained here as standard electrochemical characterization for graphite, and DSA electrodes. The potentiostat was connected to the electrochemical cell, using Ag/AgCl as the reference electrode. Single linear sweep were conducted at 0.1 V s⁻¹, within 0-3 V, at 20 °C. Ultrapure water, untreated acid and alkaline effluents, and 0.5 M Na₂SO₄, 0.5 M H₂SO₄ and 0.5 M NaOH solutions were used in voltammetric experiments.

3.5 CALCULATION OF ELECTRODES EFFECTIVE AREA

The geometrical area may differ from the effective area available for electrochemical reactions. The effective anode area was estimated using the Cottrell equation [38]. Under conditions of mass-transfer controlled current, an instantaneous step change in potential yields a current-time response described by the Cottrell equation for planar electrode, as follows [38-40]:

$$I = n F A C D^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2}$$

where:

I = current intensity (Ampere)

n = number of electrons transferred/molecule

F = Faraday's constant (96,485 C mol⁻¹)

A = electrode area (cm²)

D = diffusion coefficient (cm² s⁻¹)

C = reducible analyte concentration (mol cm⁻³)

A linear plot I vs $t^{-1/2}$ yields a straight line with slope $m = n F A C D^{1/2} \pi^{-1/2}$, and calculation of the effective electrode area is straightforward if the other variables are known:

$$A = m n^{-1} F^{-1} C^{-1} D^{-1/2} \pi^{1/2},$$

Here, potassium ferrocyanide was used as the reducible analyte and one electron was transferred per molecule according to the anodic half reaction:



A 1 mM potassium ferrocyanide dissolved in a 0.1M potassium chloride was subjected to 0.1 V over 60 s, at 25 °C. Diffusion coefficients for potassium ferrocyanide and ferricyanide at 25 °C in a 0.1M potassium chloride solution were set at $6.50 \cdot 10^{-6}$ and $7.62 \cdot 10^{-6}$ cm² s⁻¹, respectively [40]. Experiments were conducted in quadruplicate for each anode.

Experimental results (not shown here) showed a very good linear fitting in the linearized Cottrell equation ($R^2 > 0.999$), yielding the following anodic effective surface areas:

$$\text{Graphite anode} = 43.1 \pm 0.3 \text{ cm}^2$$

$$\text{DSA-RuO}_2 = 38.2 \pm 0.2 \text{ cm}^2$$

$$\text{DSA-Pt} = 40.5 \pm 0.4 \text{ cm}^2$$

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1 EFFLUENTS CHARACTERIZATION

Tables 2 and 3 summarize the chemical composition of untreated and UF filtered effluents for alkaline and acid bleaching lines, respectively. These values correspond to composite samples obtained over four consecutive days, under plant average operating conditions. In general, acid effluents showed much greater concentrations of chloride ions and phenols, and electrical conductivity, whereas the alkaline effluent was highly colored. More than 96

% of such colored material was retained by the 20 kDa membrane, yielding an almost colorless permeate. These results show that large molecular weight compounds are mostly responsible for color in bleaching effluents.

The retentate from the 20 kDa UF membrane accounted for about 67 % of original alkaline effluent COD mass and is a suitable candidate for straight recycle to the plant recovery system. Filtration of the 20kDa permeate stream through the 10 kDa UF membrane further separated larger organic molecules. COD concentration factors of 1.5, 3.3, and 1.4 were obtained for UF filtration through 20 kDa, 10 kDa and 1 kDa, respectively. In the case of acid bleaching effluents, COD concentration factor of 1.8, and 1.5 were found for 10 kDa and 1 kDa UF filtration, and fouling problems prevented greater separation efficiency.

The rest of organic parameters followed similar patterns; however, chloride concentration remained unaffected by those UF filtration processes. As expected, all retentate streams presented lower [BOD₅] to [COD] ratio, reflecting the poor biodegradability of larger organic by-products of lignin oxidation during pulp bleaching.



Table 2: Effluents chemical composition Alkaline Bleaching Effluents

	Untreated	Permeate 20 kDa	Retentate 20 kDa	Permeate 10 kDa	Retentate 10 kDa	Permeate 1 kDa	Retentate 1 kDa
COD (g m ⁻³)	640 ± 70	380 ± 40	4100±510	375 ± 40	622 ± 65	296 ± 31	1156±210
BOD ₅ (g m ⁻³)	290 ± 94	175 ± 30	1120±250	190 ± 37	175 ± 72	150 ± 28	250 ± 78
Total Phenols (g m ⁻³)	6 ± 2	7 ± 3	15 ± 6	5 ± 1	9 ± 2	4 ± 2	8 ± 3
Chloride (g m ⁻³)	72 ± 11	70 ± 10	69 ± 10	68 ± 10	70 ± 12	69 ± 11	68 ± 9
Color (CU)	590 ± 50	11 ± 2	980 ± 66	8 ± 2	12 ± 2	10 ± 2	934 ± 65
pH	10.0 ± 1.2	9.1 ± 1.1	8.9 ± 1.0	8.1 ± 0.8	8.0 ± 0.4	8.4 ± 0.3	8.5 ± 0.4
Conductivity (mS cm ⁻¹)	1.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.8 ± 0.3	1.0 ± 0.2	1.4 ± 0.2	0.9 ± 0.2	1.6 ± 0.5

Table 3: Effluents chemical composition Acid Bleaching Effluents

	Untreated	Permeate 10 kDa	Retentate 10 kDa	Permeate 1 kDa	Retentate 1 kDa
COD (g m ⁻³)	540 ± 45	427 ± 51	680 ± 87	273 ± 34	640 ± 71
BOD ₅ (g m ⁻³)	123 ± 65	205 ± 48	102 ± 45	130 ± 28	140 ± 65
Total Phenols (g m ⁻³)	11 ± 3	5 ± 2	16 ± 4	3 ± 1	14 ± 4
Chloride (g m ⁻³)	264 ± 36	277 ± 28	271 ± 30	279 ± 31	265 ± 28
Colour (CU)	252 ± 21	56 ± 8	350 ± 26	60 ± 11	531 ± 42
pH	2.7 ± 0.8	2.9 ± 0.7	2.7 ± 0.3	3.0 ± 0.7	2.9 ± 0.3
Conductivity (mS cm ⁻¹)	2.1 ± 0.3	1.7 ± 0.2	2.3 ± 0.4	1.7 ± 0.4	2.4 ± 0.5

4.2 VOLTAMMETRY

Figure 2 shows a typical voltammograms resulting from a linear sweep at scan rate of 0.05 V/s, in a 0.5 M Na₂SO₄ aqueous solution. The three tested anodes showed quite different responses to the applied potential. Graphite and, to a lesser extent, DSA-RuO₂ presented electrical activity at low potentials, whereas DSA-Pt remained inactive at potentials below that of oxygen evolution. At very low potential, Ru oxide seems to experience reduction, as shown by the negative current. These results would indicate that graphite is more unstable than DSA anodes and, depending on costs, would not less suited for industrial implementation than DSA anodes. All cyclic voltammograms show significant differences between forward and backward peak potentials, illustrating the highly irreversible nature of the chemical processes occurring during effluents electrolysis.

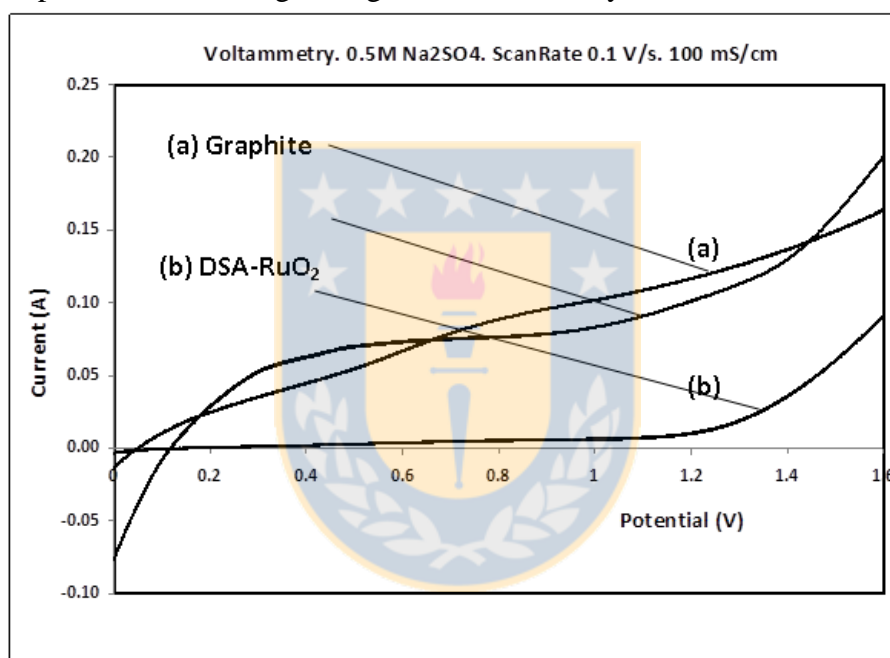


Figure 2: Linear Sweep Voltammetry. 0.5 M Na₂SO₄, at 0.05 V s⁻¹ Scan rate. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode.

4.3 ELECTROOXIDATION OF ALKALINE BLEACHING EFFLUENTS

Results of electrooxidation of alkaline bleaching streams are reported in Table 4 and Figures 3 to 6. Since no additional bulk electrolytes were added to the effluents, conductivities were within 1-2 mS cm⁻¹, mainly due to the presence of chloride, sulphate and sodium ions released to effluents from different operations in cellulose production.

As seen in Table 4, current densities below 5 A m⁻² were obtained here, which are much lower than most reported works on industrial wastewater electrooxidation [26, 32, 35, 41, 42].

Figure 3 shows COD removal from untreated alkaline effluent as a function of electrical charge, using graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Both DSA anodes showed similar performance, with 34-38 % COD removal after 1 h treatment, and a specific energy consumption below 1 kWh kg⁻¹ COD removed. Graphite anode removed less than 30 % COD during the same treatment period. The anodic cell pH showed a sharp reduction during the first 20 min (equivalent to an accumulated electrical charge of 4 Ah/m³), when more than 20 % COD was removed. A similar pattern is seen in Figure 4, where COD in the 20 kDa alkaline permeate is rapidly removed by electrooxidation, accompanied by a sharp decay in pH, during the initial 20 min. In this case, the three anodes showed similar performance and 25-30 % COD was removed after 1 h treatment, with an specific energy consumption below 1 kWh kg⁻¹ COD removed. It must be mentioned that the untreated alkaline effluent had a greater content on large molecular weight compounds than the 20 kDa permeate.



Table 4: Electrochemical Oxidation of Bleaching Effluents. Dual Cells, 2 V, 20 °C. 60 min treatment.

	COD Removal %		Electricity Consumption kW kg ⁻¹ COD		Current density A m ⁻²	
	DSA-RuO ₂	DSA-Pt	DSA-RuO ₂	DSA-Pt	DSA-RuO ₂	DSA-Pt
Untreated Alkaline Bleaching Effluent	38	34	0.8	0.6	1.9	1.5
20 kDa Permeate Alkaline Effluent	39	35	0.8	0.7	1.9	1.6
10 kDa Permeate Alkaline Effluent	58	46	1.2	1.0	1.7	1.1
1 kDa Permeate Alkaline Effluent	55	58	1.2	1.0	1.9	1.3
Untreated Acid Bleaching Effluent	34	32	0.9	0.9	2.0	2.0
10 kDa Permeate Acid Effluent	48	47	1.1	1.0	4.8	3.4
1 kDa Permeate Acid Effluent	66	74	1.5	1.5	2.2	2.2

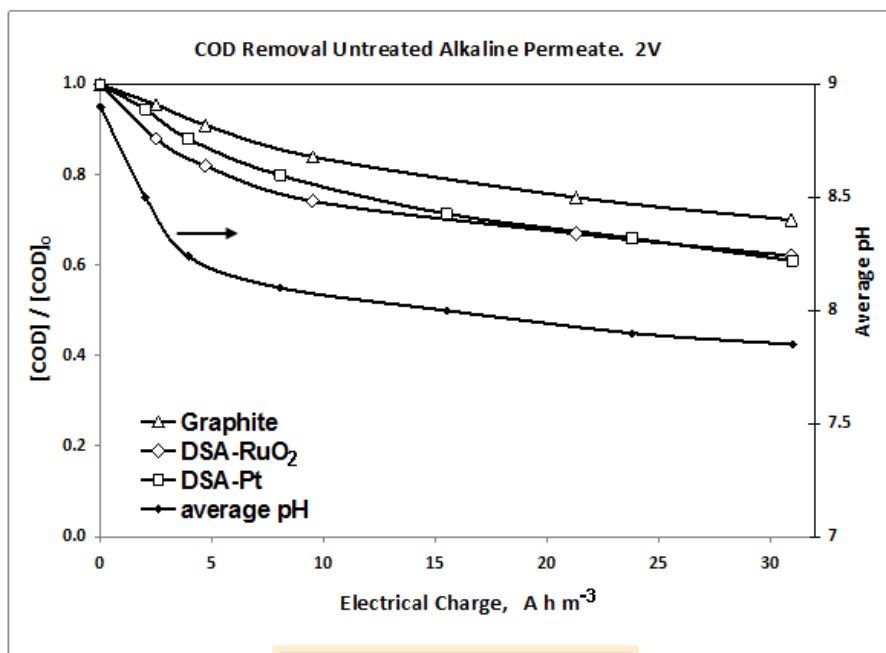


Figure 3: COD Removal and pH evolution from electrolysis of Alkaline Bleaching Effluent. 2 V. 1.2 mS cm^{-1} . $1.5\text{-}1.9 \text{ A m}^{-2}$. Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode.

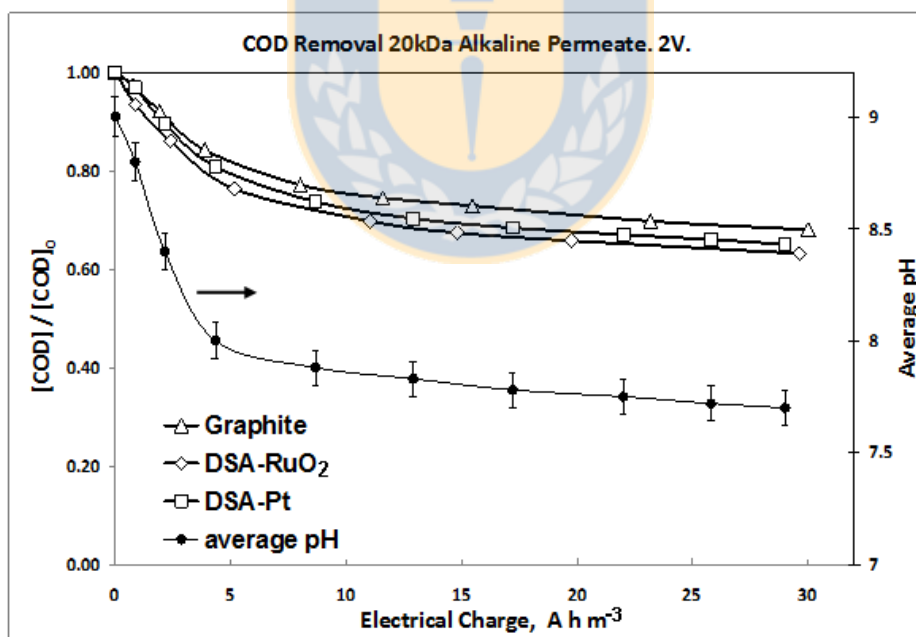


Figure 4: COD Removal and pH evolution from electrolysis of 20 kDa Alkaline Permeate. 2 V. 1.1 mS cm^{-1} . $1.1\text{-}1.7 \text{ A m}^{-2}$. Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode.

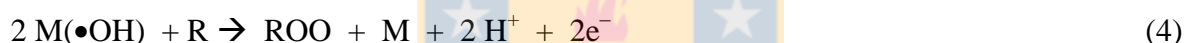
Electrooxidation of 10 kDa and 1 kDa alkaline permeates are shown in Figures 5 and 6, where 40-60 % COD was removed. The DSA-RuO₂ anode showed better performance

than DSA-Pt and graphite, with similar specific energy consumption. The initial pH reduction was more drastic than in the case of 20 kDa alkaline permeate, reaching a final pH close to 7 after 1 h treatment.

The observed reduction in pH is in agreement with the view that the initial step in electrooxidation of organic compounds is the oxidation of water molecules on the anode surface [23, 24]:



where M denotes the active site on the anode surface. Reaction (2) is likely to occur here, since DSA anodes feature strong interaction with hydroxyl radical. Then, the reaction of organic molecules (R) with active oxygen would proceed by either mechanism:



Reactions (3) and (4) compete with the side reactions of oxygen evolution:



Thus, generation of H^+ is due not only to the oxidation of organic compounds, but also to oxygen evolution reactions. Anodes used here feature low oxidation potential and extensive oxygen formation by reaction (5) is expected. Indeed, average current efficiencies estimated in this study were below 40 % in all cases. On the other hand, the low specific energy consumption obtained here justifies the choice of those anodes as possible candidates for industrial application.

In all cases, electro-treatment led to an increase in the BOD_5/COD ratio, reflecting the reduction in the molecular size due to electrooxidation, and the formation of more biodegradable carboxylic acids. This issue is discussed below.

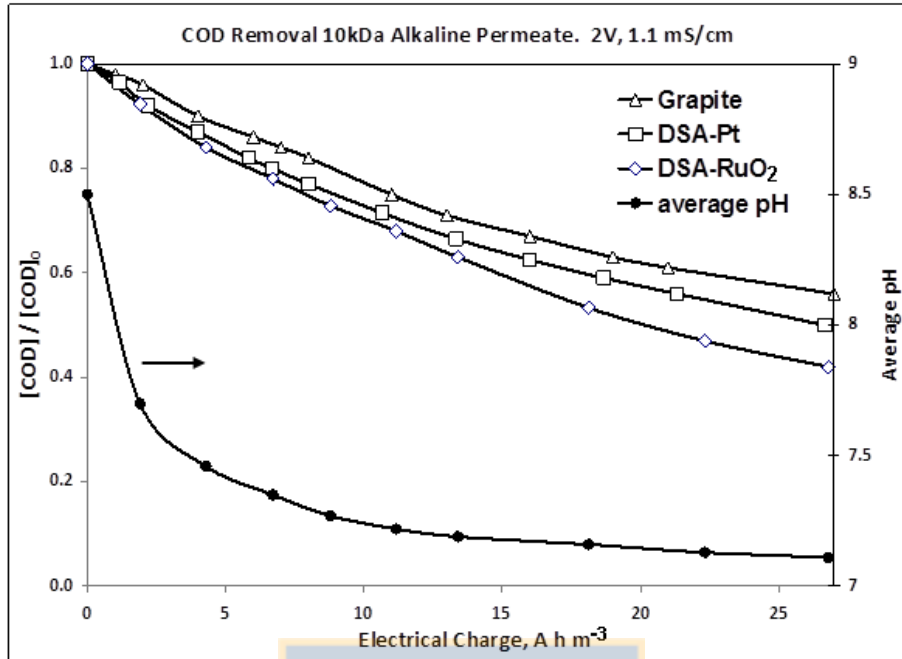


Figure 5: COD Removal and pH evolution from electrolysis of 10 kDa Alkaline Permeate. 2 V. 1.0 mS cm^{-1} . $1.1\text{-}1.7 \text{ A m}^{-2}$. Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode.

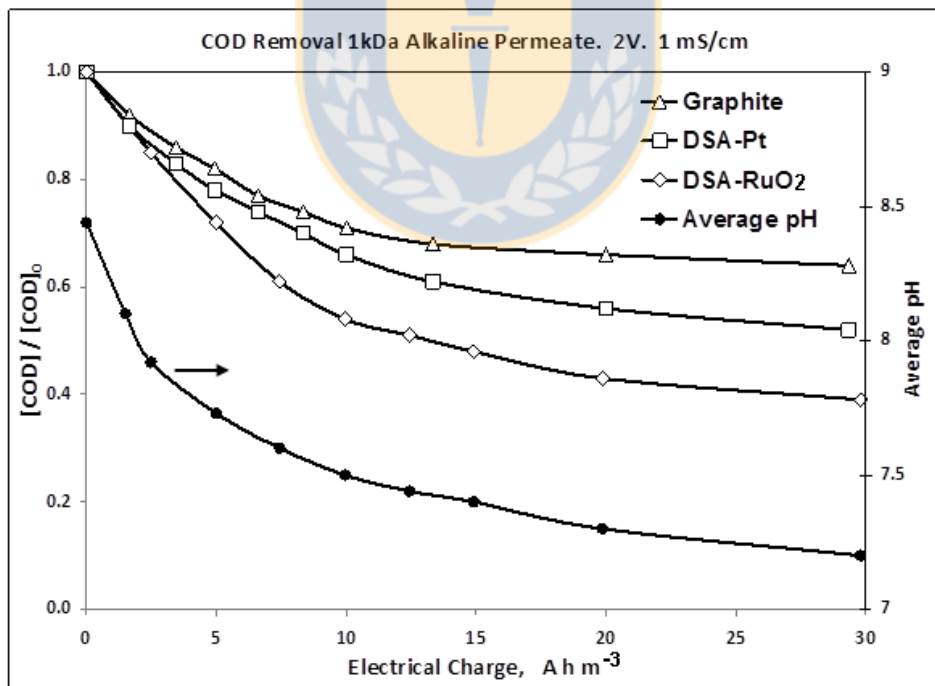


Figure 6: COD Removal and pH evolution from electrolysis of 1 kDa Alkaline Permeate. 2 V. 0.9 mS cm^{-1} . $1.3\text{-}1.7 \text{ A m}^{-2}$. Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode.

4.4 ELECTROOXIDATION OF ACID BLEACHING EFFLUENTS

The Table 4 and Figures 7 to 9 show results of electrooxidation of acid bleaching streams, under similar conditions as above, but at pH below 3. All three anodes showed similar performance during electrochemical processing of untreated acid bleaching effluent, reaching nearly 30% COD removal after 60 min, with around 0.2 kWh/kg COD removed. Moreover, as a result of electrooxidation, the BOD₅/COD ratio significantly increased, particularly in the case of raw acid effluent. Indeed, after 10 min electrochemical treatment of raw acid effluents with DSA anodes, COD and BOD₅ concentrations were around 430, and 190 g m⁻³, respectively, resulting in an increase in the biodegradability index from 0.23 to 0.45. Thus, electrochemical oxidation of acid bleaching effluents could be used as a pretreatment of biological process before wastewater discharge. Similar findings have been reported by Soloman et al using electrochemical pretreatment to improve biodegradability index in pulp and paper effluents [27]. The anodic cell pH remained fairly constant. This pH pattern was also observed in the treatment of 10 kDa and 1 kDa acid permeated.

In the case of 10 kDa acid permeate, both DSA-RuO₂ and DSA-Pt removed over 50% COD, with an electrical charge of 80 Ah/m³ (Figure 8), and current density in the range 3.4-4.8 A/m². On the other hand, the DSA-Pt anode was able to remove nearly 75% COD from the 1 kDa acid permeate, with an electrical charge below 40 Ah/m³, and 1.5 kWh/kg COD. As illustrated in Figure 9, DSA-RuO₂ and to a lesser extent, graphite, were not as effective as DSA-Pt.

It must be mentioned that acid bleaching effluents tested here contain over 250 mg/dm³ Cl⁻ ions. These would be expected to be readily oxidized on the anode surface [23-26]:



During the electrolysis of acid bleaching effluents, up to 20% reduction in chloride was measured, and stoichiometric amounts of active chlorine formation was detected after a few minutes, in all acid effluents runs. Since the working pH was below 3, Cl₂ was the dominant active chlorine species, and was likely to chemically interact with organic molecules, particularly, aromatic compounds. Electrooxidation of chloride ions on graphite anodes has already been reported to be responsible for the indirect oxidation of dyes [23, 24, 43]. Previous work conducted in undivided electrochemical reactors showed that both active chlorine species (eg. chlorine, hypochlorite, chlorate), and hydroxyl radicals were

formed in anodic oxidation reactions, using graphite and DSA anodes [22]. Hydroxyl radical formation was experimentally confirmed by runs conducted in the presence of dissolved p-chlorobenzoic acid (pCBA), which has been widely employed as a probe compound for $\bullet\text{OH}$ production. Thus, bulk formation of organochlorinated compounds from reactions between active chlorine species and aromatic compounds, competes with electrochemical dechlorination reactions occurring on the anode surface, where hydroxyl radicals are involved. This hypothesis seems to be confirmed by the fact that despite the formation of active chlorine species, no increase in AOX was detected in the present study. Experimental work to further assess formation of organic halogens and toxicity evolution during electrochemical removal of COD from acid bleaching effluents is currently under way by the authors.

Although results reported here do not show extensive COD reductions, in practice the removal rate could be enhanced by greater electrical charge. Indeed, nearly 90% COD removal from raw alkaline effluent was obtained in runs conducted at 50 A/m^2 and specific energy consumption around 3 kWh/kg COD . Moreover, this study shows that greater COD removal efficiencies were obtained in the case of permeates containing lower molecular weight compounds. This would indicate that the use of low molecular weight cut-off membranes should be preferred when the objective of electrochemical treatment was aimed at water recovery.

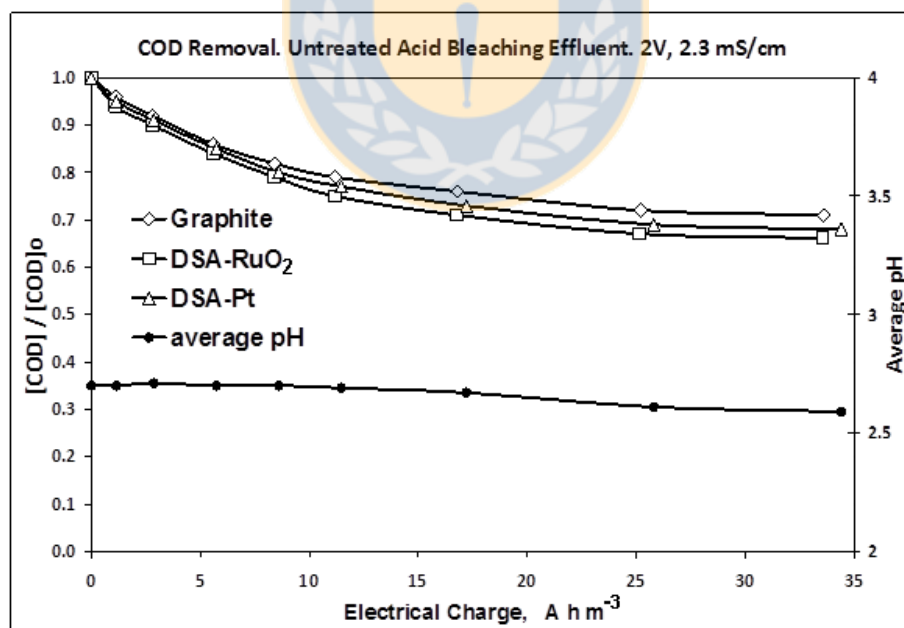


Figure 7: COD Removal and pH evolution from electrolysis of Acid Bleaching Effluent. 2 V. 2.1 mS cm^{-1} . 2.0 A m^{-2} . Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode.

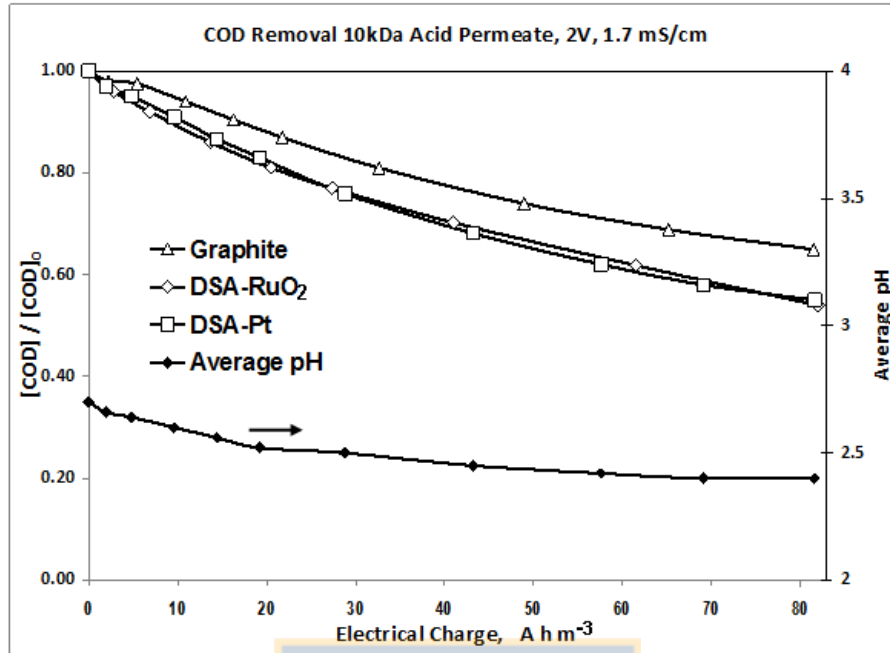


Figure 8: COD Removal from electrolysis of 10 kDa Acid Permeate. 2 V. 1.7 mS cm⁻¹. 3.4-4.0 A m⁻². Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode.

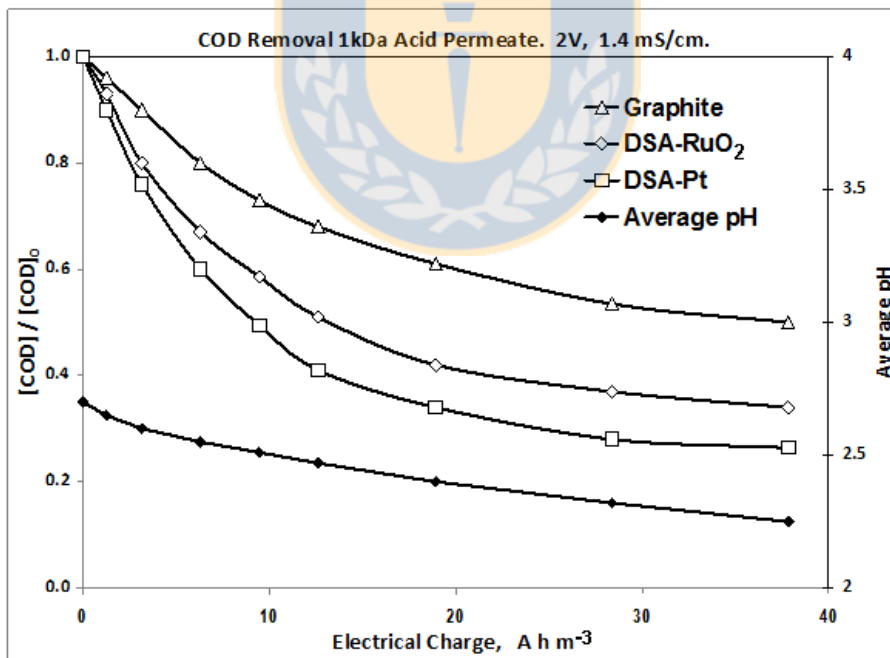


Figure 9: COD Removal from electrolysis of 1 kDa Acid Permeate. 2 V. 1.7 mS cm⁻¹. 2.20 A m⁻². Dual Cells. Stainless Steel Cathode. Graphite, DSA-RuO₂ and DSA-Pt anodes. Ag/AgCl reference electrode.

As seen in Table 5, experimental specific energy consumptions found in this study are

much below reported results in the literature, for similar systems. It must be pointed out that no additional electrolytes were added to the tested effluent, and current densities were much below values reported in the literature.

Finally, the low values of specific energy consumption found here favour the economic feasibility of combined UF-electrochemical treatment to recover water from bleaching effluents. In the case of a typical ECF mill 2.500 ton/day production capacity, 24.000 m³/day bleaching effluents could be treated by UF and electrooxidation. Assuming a target COD reduction of 0.5 kg m⁻³, electrical energy requirements would be around 3 and 2 kW/m³ for filtration and electrooxidation, respectively, with an estimated cost of US\$ 0.3/m³, without considering the credits from water recovery and energy gains due to the use of retentate as extra fuel to the recovery boiler. The associated investment was estimated around US\$ 25 10⁶, including membranes, electrodes, pumps, reactors, and instrumentation. These calculations were based on an operating flux of 0.5 m³ m⁻² h⁻¹ (7 bar, 48 °C), and a life expectance of membranes and electrodes around 4 and 6 years, respectively. Electrodes area was estimated on the basis of procedures reported elsewhere [44-46], using a design current density of 50 A m⁻². Operating costs and investment are quite sensitive to UF membrane operating permeability, current density, current efficiency, and the unit costs of membranes, electrodes and electricity. Therefore, values reported here ought to be taken as a first approximation.

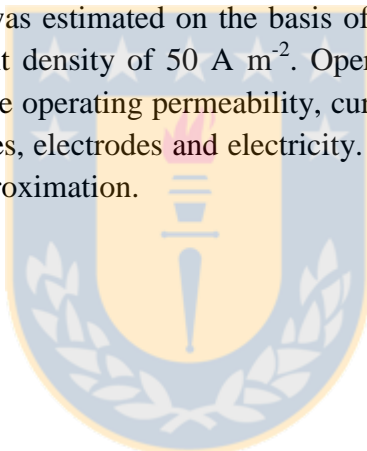


Table 5: Comparison of specific energy consumption from selected studies.

Anode	Effluent	Removal efficiency	Energy consumption	Comment	Reference
Lead sheet	Pulp and paper mill	53-100 % color	4-29 kWh m ⁻³	Anode lining the inner wall of the vessel	[25]
Ti/Co/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	Pulp and paper mill	90 % COD	900 kWh kg ⁻¹ COD	Combination with active carbon granules	[36]
RuO _x -IrO _x -TiO _x coated Ti	Pulp and paper mill	56-68 % COD	34-39 kWh kg ⁻¹ COD	Treatment in batch mode. With and without recirculation	[26]
Graphite	Pulp bleaching	90 % PCP	2 kWh m ⁻³	Bleaching effluent pretreated with potash alum	[32]
Iron plate	Pulp and paper mill	88 % COD	1.2 kWh m ⁻³	Electrocoagulation treatment with sacrificial anode	[47]
BDD	Phenol	Almost total mineralization	20 kWh kg ⁻¹ phenol removed	750 mg of C/dm ³ (initial phenol concentration)	[48]
BDD	Phenol	100 % phenol	7.4 kWh kg ⁻¹ COD	Initial phenol concentration = 5mM	[44]
Graphite, DSA-Pt, DSA-RuO ₂	Acid and alkaline ECF bleaching effluents	Up to 75 % COD	1-2 kWh kg ⁻¹ COD	UF pretreatment with 1-20 kDa membranes	This paper

5. CONCLUSIONS

This study provides experimental evidence that segregated acid and bleaching effluents from ECF mills could be treated by ultrafiltration and electrooxidation, with view to obtaining permeate streams with low organic loads, and greater biodegradability. Moreover, concentrated retentate streams contained nearly 70 % of organic loads, and would be suitable for use as an additional feed to the recovery boiler in the energy and reagents recovery system. Furthermore, since biodegradability significantly increases due to electrooxidation, this process could be envisaged as a pretreatment of biological treatment of bleaching effluents.

Both active chlorine and hydroxyl radicals generated by anodic oxidation of chloride ions and water, respectively, seem to play an important role in COD removal during electrooxidation. The importance of active chlorine in COD removal seems to be higher for acid bleaching permeates than alkaline permeates, since the former feature higher chloride ions concentrations. However, the concentration of organochlorinated compounds did not increase as a result of electro-treatment, suggesting that any formation of such compounds due to reaction with active chlorine species was balanced by dechlorination due to hydroxyl free radicals.

Electrooxidation of permeate streams at low current densities (viz. less than 50 A/m^2), with no additional supporting electrolytes, could significantly reduce COD concentrations, with relatively low specific energy consumption. More extensive removal could be achieved with larger treatment times, and current densities. Although operating and investment costs are much higher than conventional treatment, combination of membrane filtration and electrooxidation constitutes an interesting step forward towards water and energy recovery from bleaching effluents. Further optimization studies are necessary to further reduce electricity requirements and maximize pollutants removal.

Acknowledgments The authors would like to thank Project Basal PFB-27 and Fondecyt 1100738 for their financial support.

6. REFERENCES

- [1] IPPC. Best available techniques in the pulp and paper industry. Draft Reference Document (BREF). Joint Research Centre, Directorate-General, European Commission. <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu> 2010.
- [2] Stratton, S.C.; Gleadow, P.L.; Johnson, A.P. *Water Science and Technology* **2004**, 50(3), 183–194.
- [3] Nordin, A.K.; Jönsson, A.S. *Desalination* **2006**, 201, 277–289.

- [4] Wallberg, O.; Jönsson, A.S.; Wickström, P. *Desalination* **2001**, 141, 259–268.
- [5] Mänttari, M.; Kuosa, M.; Kallas, K.; Nyström, M. *Journal of Membrane Science* **2008**, 309, 112–119.
- [6] Nuortila-Jokinen, J.; Huuhilo, T.; Nyström M. *Advanced Membrane Technology* **2003**, 984, 39–52.
- [7] Pizzichini, M.; Russo, C.; Di Meo, C. *Desalination* **2005**, 178, 351-359.
- [8] Elimelech, M.; Phillip, W.A. *Science* **2011**, 333(6043), 712-717.
- [9] Greenlee, F.; Lawler, D.F.; Freeman, B.D.; Marrot, B.; Moulin, P. *Water Research* **2009**, 43(9), 2317–2348.
- [10] Kullab, A.; Martin, A. *Separation and Purification Technology* **2011**, 76(3), 231–237.
- [11] Karagiannis, I.C.; Soldatos, P.G. *Desalination* **2008**, 223, 448–456.
- [12] Dorica, J. *Journal Pulp and Paper Science* **1986**, 12(6), 172-177.
- [13] Jönsson, A-S.; Wimmerstedt, R. *Desalination* **1985**, 53, 181-196.
- [14] Jönsson, A-S. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **1989**, 1, 33.
- [15] Sierka, R.A.; Cooper, S.P.; Pegoria, P.S. *Water Science and Technology* **1997**, 35(2-3), 155-161.
- [16] Mänttari, M.; Nuortila-Jokinen, J.; Nyström, M. *Filtration and Separation* **1997**, 34, 275-280.
- [17] Afonso, M.D.; de Pinho, N.M. *Separation Science and Technology* **1997**, 32, 2641-2658
- [18] Lastra, A.; Gomez, D.; Romero, J.; Francisco, J.L.; Luque, S.; Alvarez, J.R. *Journal of Membrane Science* **2004**, 242, 97-105.
- [19] Yao, W.X.; Kennedy, K.J.; Tam, C. M.; Hazlett, J. D. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1994**, 72(6), 991–999.
- [20] Eskelinen, K.; Särkkä, H.; Kurniawan, T.A.; Sillanpää, M. *Desalination* **2010**, 255, 179–187.
- [21] González, P.; Zaror, C.A.; Carrasco, V.; Mondaca, M.A.; Mansilla H.D. *Journal of Environmental Science and Health (Part A)* **2003**, 38(10), 2201-2208.
- [22] Zaror, C.A.; Salazar, C.; Araneda, E.A.; Mondaca, M.A.; Mansilla, H.D.; Peña C. *Journal Advanced Oxidation Technologies* **2011**, 14(1), 47-53.
- [23] Comninellis, C.; Nerini, A. *Journal of Applied Electrochemistry* **1995**, 25, 23-28.
- [24] Martínez-Huitle, C.A.; Brillas, E. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 87, 105–145.
- [25] El-Ashtoukhy E.-S.Z.; Amin, N.K.; Abdelwahab, O. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 146, 205–210.
- [26] Soloman, P.A.; Basha, C.A.; Velan, M.; Balasubramanian, N. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2009**, 84, 1303-1313.
- [27] Soloman, P.A.; Basha C.A.; Velan, M.; Balasubramanian, N.; Marimuthu, P. *Separation and Purification Technology* **2009**, 69, 109-117.
- [28] Radjenovic, J.; Bagastyo, A.; Rozenda, I R.A.; Mu, Y.; Keller, J. *Water Research* **2011**, 45, 1579-1586.

- [29] Uğurlu, M.; Gürses, A.; Doğarc, Ç.; Yalçın, M. *Journal of Environmental Management* **2008**, 87, 420–428.
- [30] Mahesh, S.; Prasad, B.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. *Industrial Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, 2830–2839.
- [31] Mansour, B.L.; Ksentini, I.; Elleuch, B. *Desalination* **2007**, 208, 34–41.
- [32] Patel, U.D.; Suresh, S. *Separation and Purification Technology* **2008**, 61, 115–122.
- [33] Ma, H.; Wang, B.; Wang, Y. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 145, 417–423.
- [34] Dominguez-Ramos, A.; Aldaco, R.; Irabien, A. *Industrial Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 9848–9853.
- [35] Dominguez-Ramos, A.; Aldaco, R.; Irabien, A. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2010**, 85, 821–830.
- [36] Wang, B.; Kong, W.; Ma, H. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 146, 295–301.
- [37] APHA-AWWA-WPCF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 21st ed. American Public Health Association. Washington, DC. 2005.
- [38] Cottrell, F.G. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1902**, 42, 385.
- [39] Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd Ed. Wiley, New York. 2001, ISBN 0-471-04372-9
- [40] Adams. R.N. *Electrochemistry at solid electrodes*. Marcel Dekker, INC. New York and Basel. 1969.
- [41] Basha, C.A.; Soloman, P.A.; Velan, M.; Miranda, L.R.; Balasubramanian, N.; Siva, R. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 176, 154–164.
- [42] Chatzisyneon, E.; Fierro, F.; Karafyllis, I.; Mantzavinos, D.; Kalogerakis, N.; Katsaounis, A. *Catalysis Today* **2010**, 151, 185–189.
- [43] Comeselle, C.; Pazos, M.; Sanroman, M.A. *Chemosphere* **2005**, 60, 1080–1086
- [44] Panizza, M.; Michaud, P.A.; Cerisola, G.; Comninellis, C. *Electrochemistry Communications* **2001**, 3, 336–339.
- [45] Alvarez-Guerra, E.; Dominguez-Ramos, A.; Irabien, A. *Chemical Engineering Journal* **2011**, 170, 7–13.
- [46] Alfafara, C.G.; Kawamori, T.; Nomura, N.; Kiuchi, M.; Matsumura, M. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2004**, 79, 291–298.
- [47] Khansorthong, S.; Hunsom, M. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 151, 228–234.
- [48] Cañizares, P.; Díaz, M.; Domínguez, J.A.; García-Gómez, J.; Rodrigo, M.A. *Industrial Engineering Chemistry Research* **2002**, 41, 4187–4194.

CAPÍTULO VIII: TREATMENT OF CELLULOSE BLEACHING EFFLUENTS AND THEIR FILTRATION PERMEATES BY ANODIC OXIDATION WITH H₂O₂ PRODUCTION

Claudio Salazar¹, Ignasi Sirés², Ricardo Salazar³, Héctor D. Mansilla⁴ and Claudio A. Zaror¹.

¹ Laboratorio de Productos Forestales, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Chile.

² Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient, Departament de Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain.

³ Laboratorio de Electroquímica Medioambiental, Departamento de Ciencias de la Tierra, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Chile.

⁴ Laboratorio de Química Orgánica Ambiental, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile.

Corresponding author: czaror@udec.cl, i.sires@ub.edu.

Salazar, C., I. Sirés, R. Salazar, H.D. Mansilla & C.A. Zaror. 2014. "Treatment of cellulose bleaching effluents and their filtration permeates by anodic oxidation with H₂O₂ production". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (submitted).

1. ABSTRACT

The electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs), particularly those based in either the cathodic electrogeneration of H₂O₂ or the anodic oxidation (AO) via •OH, have become a very appealing technology for the complete detoxification of wastewaters containing biorefractory organic pollutants. Their integration with a separation pre-treatment such as ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) or reverse osmosis (RO) potentially causing a significant decrease of organic load may be a plausible way to reduce time and cost for overall mineralization. Raw effluents from the acid and alkaline elemental chlorine free bleaching stages of a kraft pulp mill of hardwood, as well as their UF, NF and RO permeates, have been thoroughly characterized and then treated by AO-H₂O₂ in a tank reactor equipped with an air-diffusion cathode that allowed the efficient two-electron reduction of O₂ and a DSA-RuO₂ or BDD anode at constant cell voltage (2-12 V). The best results were obtained at 12 V because a higher current flowed between the anode and cathode. Due to the complexity of the matrix, a higher accumulation of H₂O₂ in the acid effluents was observed. DSA favoured the accumulation of ClO₂⁻ ions, whereas BDD

allowed their further transformation into ClO_3^- owing to the larger oxidizing power of its physisorbed $\bullet\text{OH}$. The contribution of this species, along with H_2O_2 and active chlorine, allowed justifying the TOC abatement reached in the different individual and coupled treatments. AO- H_2O_2 and UF/AO- H_2O_2 yielded a similar percentage of mineralization (65%-68%) of the acid effluent, but lower energy consumption (EC) resulted in the latter process due to the lower concentration of organic matter of the filtered effluent. The NF/AO- H_2O_2 coupling ensured the largest mineralization of the alkaline effluent (96% instead of 75% obtained by AO- H_2O_2) with low EC.

Keywords: air-diffusion electrode; boron-doped diamond anode; dimensionally stable anode; nanofiltration; reverse osmosis; ultrafiltration.

2. INTRODUCTION

The pulp and paper industry is very water-intensive and operates at full capacity worldwide. Nowadays, the management of its resulting large volumes of wastewater becomes one of the most challenging environmental issues.¹ The uncontrolled discharge entails various problems owing to their intense colour and the high levels of chemical oxygen demand (COD) that comprises potentially mutagenic pollutants.²⁻⁴ Metals, inorganic ions like chloride and sulfate, adsorbable organic halides (AOX) and suspended solids may also be present.^{1,5,6}

Despite the existence of some specific national regulation for the treatment of water from pulp and paper mills,⁷ the vast majority of directives only refer to global parameters for industrial discharges. In Chile, for example, the combination of primary and secondary (biological) treatments already satisfies the current environmental legislation,⁸ which impedes the introduction of more advanced processes. Nevertheless, the implementation of a tougher normative is under discussion because the raw wastewaters tend to inhibit the activity of microorganisms,⁹ thus giving rise to poorly biodegradable effluents that contain recalcitrant organic compounds such as catechols, guaiacols, chlorophenols and resins.^{1,3,10,11}

Although the chlorine-free pulp bleaching technology is currently under investigation,¹² the elemental chlorine free (ECF) technique based on the use of ClO_2 still dominates the sector, thus causing the accumulation of toxic and recalcitrant organochlorinated compounds in waters. Two kinds of bleaching effluents are generated by ECF: (i) an acidic one during the oxidation stages with ClO_2 and (ii) an alkaline one during the extraction stages with O_2 and H_2O_2 . As an example, Figure 1 schematizes the bleaching process applied in the factory that supplied the effluents used in this work. The implementation of advanced treatments for reusing these kinds of effluents can then be considered an interesting alternative to

reduce the impact and water demand of this industry.

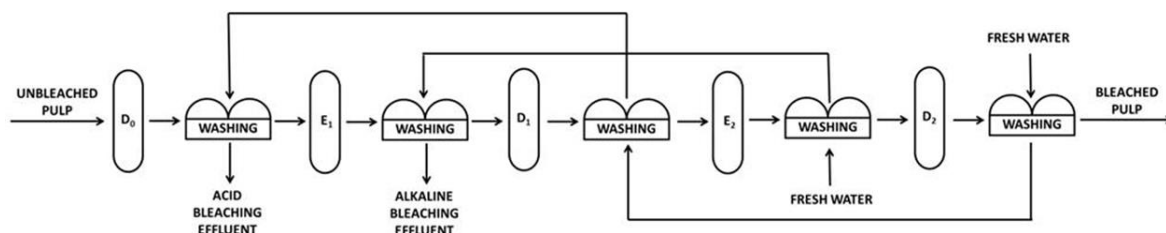


Figure 1. Flow diagram of the elementary chlorine free (ECF) industrial bleaching sequence consisting of (D₀, D₁, D₂) three acidic oxidation stages with chlorine dioxide and (E₁, E₂) two alkaline extraction stages with O₂ and H₂O₂, eventually yielding the acid and alkaline bleaching effluents studied in this work.

Membrane technology has been applied to the purification and reuse of acidic and alkaline bleaching effluents. Ultrafiltration (UF) membranes enable the removal of high molecular weight contaminants,¹³ whereas nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) allow the separation of low molecular weight compounds and inorganic ions.^{14,15} However, the flow rates of permeates and the removal degree of pollutants are directly dependent on several factors, particularly the physicochemical characteristics of the membranes and the bleaching effluents as well as the configuration of the filtration module. In order to increase the quality of permeates for accepting their reuse in the production process, coupling with an effective post-treatment is mandatory. The electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) are an interesting option because they are based on the generation of highly reactive oxygen species (ROS) like hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) that oxidize effectively and non-selectively the organic pollutants due to their high standard redox potential.^{16,17} The simplest and most common EAOP for water remediation is anodic oxidation (AO).¹⁶ In the absence of Cl^- and working at high current density, the pollutants are mainly destroyed by $\bullet\text{OH}$, which are adsorbed on the anode surface as a result of water oxidation:



It is then evident that the nature of the anode material has a strong influence on the selectivity and efficiency of AO. Boron-doped diamond (BDD) anodes exhibit the highest performance regarding the combustion of organic molecules, which is favored by the weak interaction between the electrode surface and $\bullet\text{OH}$ formed at a highly anodic potential,¹⁸⁻²⁸ but much less expensive alternatives such as the dimensionally stable anodes (DSA) have been proposed. Thus, metal and mixed-metal oxide electrodes based on RuO₂ and IrO₂ are widely used because of their outstanding mechanical stability, long service lifetime, reasonable electrocatalytic activity, low cost, easiness of preparation, and successful scale-up.²⁹⁻³² When the solution to be treated contains chloride ions, oxidation is additionally

mediated by active chlorine species like Cl_2 , HClO and/or ClO^- (which predominate at $\text{pH} < 3.0$, $3.0-8.0$, and > 8.0 , respectively) produced in the bulk due to the primary anodic reaction (2).¹⁶ Actually, in such media the degradation process is even more complex due to the co-existence of other chlorinated species, as will be later discussed.



Combined systems that include EAOPs as a post-treatment mainly have used electrocoagulation as the separation stage.³³⁻³⁶ These studies demonstrated that the use of a DSA or BDD anode in the EAOP stage leads to a large or even complete removal of persistent intermediates that are otherwise accumulated during the single separation pre-treatment.

In some cases, the cathode reaction can also contribute to water decontamination. In particular, recent studies have reported the electrogeneration of H_2O_2 during application of Fenton-based EAOPs to the electrochemical treatment of various contaminants in wastewater.^{37,38} The highest H_2O_2 concentration is attained upon use of a carbon-polytetrafluoroethylene (PTFE) air-diffusion cathode that is able to reduce O_2 via two-electron reaction (3) and (4) in acidic and alkaline medium, respectively.¹⁷ In undivided electrolytic cells, H_2O_2 can be further oxidized to hydroperoxyl radical (HO_2^\bullet) at the anode surface via reaction (5).³⁹ Therefore, the organic pollutants in wastewaters treated by AO with electrogenerated H_2O_2 (so-called AO- H_2O_2) may be oxidized by $^\bullet\text{OH}$ produced at the anode, H_2O_2 and HO_2^\bullet , as well as active chlorine if Cl^- is present.



In a recent work, we reported the high performance of AO- H_2O_2 with BDD to mineralize a synthetic mixture of chloromethoxyphenols typically found in pulp and paper mill effluents.⁴⁰ However, the treatment of actual pulp and paper effluents by EAOPs has been rarely addressed. In most cases a DSA has been used, reaching up to 97% COD removal.^{3,6,41} The studies have focused on secondary effluents derived from biological treatment. On the other hand, the raw acid and alkaline bleaching effluents of kraft pulp and hardwood have been less investigated.^{5,10,42} Worth noting, BDD anode has only been used for the AO of mixed bleaching effluents of hardwood, with removal of 83 % β -sitosterol and 28% COD at 0.22 mA m^{-2} and 60 min.¹

As far as we know, the combined filtration/EAOPs treatment of bleaching effluents has only been recently proposed by us. UF permeates were treated by AO with graphite and DSA electrodes, reaching 70% and 60% COD removal for the acid and alkaline effluents from softwood kraft pulp mill, respectively.⁴³ Thus, it is worthwhile to further explore this coupling in detail by comparing several filtration procedures and various anodes. In the present study, raw acidic and alkaline bleaching effluents as well as their UF, NF and RO permeates have been carefully characterized and then treated by AO-H₂O₂ using a RuO₂-based DSA or BDD anode in order to explore both, the oxidation ability of AO-H₂O₂ alone and the performance of the combined treatment on the basis of the total organic carbon (TOC) removal and the energy consumption. The evolution of the chlorinated ions and electrogenerated H₂O₂ is also discussed in order to explain the particularities of the different treatments.

3. MATERIALS AND METHODS

3.1 CHEMICALS AND REAL WASTEWATERS

All chemicals employed for performing the analytical procedures, including those used as standards and organic solvents, were of HPLC or analytical grade from Sigma-Aldrich, Merck and Fluka. Ultra-pure water obtained from a Millipore Milli-Q system with resistivity >18 MΩ cm at 25 °C was used for most of the analyses described below. Raw effluents from the acid and alkaline ECF bleaching stages carried out with ClO₂ and H₂O₂, respectively, were obtained from a kraft pulp mill of hardwood located at the Biobio Region (Chile). The samples were immediately cooled down below 4 °C and stored for further processing. Prior to UF runs, the suspended solids were removed by filtration (1 μm) using an Alfa Laval Mini-Lab 10 DDS (Naksov, Denmark).

3.2 MEMBRANE FILTRATION

Filtration experiments were carried out at 20 °C using a DSS Labstak M20 membrane module from Alfa Laval equipped with 20 flat membranes (total area of 0.36 m²) in each filtration stage for the acid and alkaline bleaching effluents. The properties of the membranes used for UF, NF and RO tests are summarized in Table 1.

Table 1. Properties of the membranes used in this study.

Membrane	MWCO (kDa) ^a	Material	PWP (dm ³ m ⁻² h ⁻¹) ^b
UFX10pHt	10	Polysulphone	151.96
NF99HF	NF (≥98% MgSO ₄)	Polyester	18.87
RO99	RO (≥98% NaCl)	Polyester	3.46

^a Molecular weight cutoffs; ^b Pure water permeability

3.3 ELECTROCHEMICAL SYSTEMS

The electrolyses were conducted in batch mode under AO-H₂O₂ conditions by using an open, undivided, cylindrical glass cell of 250 cm³ capacity. A double jacket for circulation of external thermostated water from a Thermo Electron Corporation HAAKE DC 10 thermostat allowed the regulation of the solution temperature at 25 °C. The solution was stirred with a magnetic bar at 800 rpm to ensure mixing and the transport of reactants toward/from the electrodes. The anode was either a 4 cm² DSA-RuO₂ sheet supplied by Magneto (The Netherlands) or a 4 cm² BDD thin-film electrode supplied by Adamant Technologies (La-Chaux-de-Fonds, Switzerland), whereas the cathode was a 3 cm² carbon-PTFE air-diffusion electrode purchased from ElectroCell Europe (Denmark) that was fed with compressed air pumped at 1 dm³ min⁻¹ for continuous H₂O₂ generation via reaction (3) and (4). The experiments were performed at constant cell voltage by using an MCP M10-QD305 DC power supply (5 A, 30 V), which directly displayed the resulting current. Before first use, a preliminary polarization of 0.05 mol dm⁻³ Na₂SO₄ at 8 V for 180 min allowed the removal of impurities from the BDD surface and the activation of the catalytic layer of the cathode.

Solutions of 200 cm³ of either raw acid and alkaline bleaching effluents or their filtration permeates were comparatively treated by AO-H₂O₂ using DSA/air-diffusion and BDD/air-diffusion cells. The influence of the applied voltage was studied in the range 2-12 V.

3.4 PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF BLEACHING EFFLUENTS, FILTRATION PERMEATES AND ELECTROLYZED SOLUTIONS

The pH and the specific conductivity of the bleaching effluents and filtration permeates were measured with an HI 98140 pH-meter and an EC 215 conductivity meter from Hanna Instruments, respectively. The chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅) and colour were evaluated according to the standard analytical procedures.⁴⁴ The colour of solutions was monitored from the absorbance at $\lambda = 465$ nm, measured from the spectra recorded on a GenesysTM 10S UV/Vis spectrophotometer from

Thermo Scientific thermostated at 25 °C. The Cl⁻ concentration was assessed by ion chromatography (IC) with a Waters 600 liquid chromatograph equipped with a 600 multisolvent delivery system, fitted with an IC-Pack AHR, 75 mm × 4.6 mm, anion-exchange column at 25 °C and coupled with a Water 431 conductivity detector. A solution containing a mixture of borate/gluconate was eluted at 0.5 mL min⁻¹ as the mobile phase. The solution TOC was determined on a Shimadzu 5050 TOC analyzer. Reproducible TOC values with an accuracy of ±2% were always found using the non-purgeable organic carbon method. The AOX concentration was assessed with test kits and a Spectroquant[®] Nova 60 photometer purchased from Merck.

For the analysis of the electrolyzed solutions, samples were always withdrawn at regular time intervals. The concentration of accumulated H₂O₂ was determined from the light absorption of its Ti(IV) coloured complex at λ = 409 nm using the aforementioned spectrophotometer at 25 °C.⁴⁵ The time course of the concentrations of the chlorinated anions (ClO₂⁻, Cl⁻, and ClO₃⁻ were detected at 5.7, 7.2 and 11.6 min, respectively, whereas ClO⁻ and ClO₄⁻ did not appear) was assessed by IC as described above for Cl⁻. The electrochemical mineralization of both, raw effluents and filtration permeates, was monitored from their TOC removal measured on the previous analyzer. The energy consumption per unit volume (EC, in kWh m⁻³) was then calculated as follows:⁴⁶

$$EC = \frac{E_{cell}It}{V_s} \quad (6)$$

where E_{cell} is the applied cell voltage (V), I is the resulting average current (A), t is the electrolysis time (h) and V_s is the solution volume (dm³).

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1 CHARACTERIZATION OF RAW ACID AND ALKALINE BLEACHING EFFLUENTS

The physicochemical characteristics of the raw acid and alkaline bleaching effluents are summarized in Table 2. The higher specific conductivity of the former one can be related to the greater concentration of Cl⁻ ions. Other non-detailed chlorinated ions that contribute to the conductivity are ClO₂⁻, which is known to be the major product of ClO₂ reduction according to reaction (7),⁴⁷ attaining 1070.1 and 1288.2 mg dm⁻³ in the present acid and alkaline effluent, and ClO₃⁻, which reached 95.3 and 242.1 mg dm⁻³, respectively. Since reaction (7) takes place in the presence of organic pollutants, it can be written as reaction (8).⁴⁸ Alternatively, ClO₂ can be reduced to Cl⁻ via a five-electron reaction of minor importance. The tendency of ClO₂ to disproportionate into ClO₂⁻ and ClO₃⁻ preferably at

higher pH values via reaction (9) may justify the larger amounts of both ions present in the alkaline solution.⁴⁹



Furthermore, the colour content of the alkaline effluent is twice the value of the acid one. This can be accounted for by the fact that the former effluent arises from two extraction stages (E₁ and E₂ in Fig. 1) with O₂ + H₂O₂ that are able to transfer the chromophore groups from the pulp to the liquid phase, thus giving rise to the characteristic colour of the ECF effluents. Worth noting, reaction (10) between ClO₂ and H₂O₂ at high pH can also contribute to the higher ClO₂⁻ content in alkaline effluents.⁵⁰



Regarding the organic matter content (either as COD, BOD₅ or TOC), similar values were obtained for both effluents, as shown in Table 2. The higher organic load found in the alkaline solution is consistent with recent studies that conclude that up to ca. 60% of the total COD is contained in such effluent.¹⁵ The main organic contaminants in cellulose wastewaters can be divided into five categories:⁵¹ carbohydrates, extractives, lignans, lignin and derived phenolic and low molecular weight compounds such as oxalic, acetic and formic acids. Usually, they account for a COD of about 2000-3000 mg O₂ dm⁻³, although slightly lower values were contained in the present wastewaters, which agrees with COD values varying between 1124 and 1738 mg O₂ dm⁻³ reported for kraft cellulose effluents.⁵² The BOD₅/COD ratios found for both effluents (< 0.5) can be considered low since they are similar to values reported for biologically-treated pulp and paper wastewaters,⁵³ which means that more powerful technologies than traditional primary and secondary treatments are needed to remove the biorefractory organic matter.

Table 2. Characteristics of the raw acid and alkaline bleaching effluents.

Parameter	Acid bleaching effluent	Alkaline bleaching effluent
pH	2.5	10.5
Conductivity (mS cm ⁻¹)	5.92	4.41
Cl ⁻ (mg dm ⁻³)	488.2 ± 0.2	349.9 ± 0.1
Colour (C.U.)	496 ± 4	1077 ± 3
COD (mg O ₂ dm ⁻³)	1250 ± 12	1500 ± 12
BOD ₅ (mg O ₂ dm ⁻³)	563 ± 6	595 ± 5
B.I. ^a	0.45	0.40
TOC (mg dm ⁻³)	499 ± 2	594 ± 1
AOX (mg dm ⁻³)	25.1 ± 0.1	19.2 ± 0.1

^a Biodegradability index

4.2 TREATMENT OF RAW EFFLUENTS BY AO-H₂O₂: TIME COURSE OF CHLORINATED IONS AND ELECTROGENERATED H₂O₂

Solutions of 200 cm³ of both raw bleaching effluents were treated by AO-H₂O₂ using an undivided stirred tank reactor with an air-diffusion cathode and a DSA-RuO₂ or BDD anode at various constant cell voltages within the range 2-12 V. The solution pH was kept almost unaltered, only decreasing for the alkaline effluent up to 9.0-9.5 at the highest voltage. Figure 2(a) and 2(b) show the evolution of the concentration of chlorinated ions accumulated with time in reactors equipped with DSA-RuO₂ or BDD, respectively, at 12 V. At time zero, chlorine atoms were present in the form of Cl⁻, ClO₂⁻ and ClO₃⁻ ions depicted in Fig. 2, as well as remaining ClO₂ and chlorinated organic pollutants. Upon electrical charge passage, many complex transformations in the bulk such as chemical oxidation and reduction, hydrolysis and disproportionation, as well as at the electrode surface have strong influence on the time course of the three detected chlorinated ions, thereby being extremely difficult to justify very accurately all the profiles. The simultaneous cathodic generation of H₂O₂ adds a further complication due to its particular reactivity.

Overall, Fig. 2(a) demonstrates the ability of DSA-RuO₂ to pre-eminently accumulate ClO₂⁻ reaching almost 2500 mg dm⁻³ at 9 h in both effluents. In contrast, Cl⁻ underwent a decrease, which was much more pronounced for the acid effluent, up to reaching ca. 300 mg dm⁻³. ClO₃⁻ was quite stable in the alkaline solution, whereas a quite similar value ca. 200 mg dm⁻³ was attained in the acid one after a slight increase over time. A different behaviour was encountered in the reactor equipped with BDD. As shown in Fig. 2(b), ClO₂⁻ was the major ion at 9 h as well, but its concentration remained quite constant at the end of the electrolysis, thus attaining half the value (~ 800-1200 mg dm⁻³) compared to the former reactor. The profile and values of Cl⁻ in both effluents were similar to those found

with DSA-RuO₂, whereas a remarkable increase of ClO₃⁻, especially in the case of the acid effluent, was observed up to 400-600 mg dm⁻³ at 9 h. Therefore, BDD favoured the conversion to ClO₃⁻ rather than to ClO₂⁻.

The decrease of Cl⁻ concentration occurring with both anodes can be basically explained by reaction (2),¹⁶ which could proceed through a sequence of steps involving hydroxyl radicals as shown in reaction (11) as well as other chloro radicals like Cl[•] and Cl₂^{•-}.^{40,54,55} Indeed, this transformation is enhanced in acid rather than in alkaline media since the competing oxidation of water at the anode surface via reaction (1) is less favourable at low pH, which agrees with the profiles shown in Fig. 2. Aqueous chlorine then tends to hydrolyze to yield HClO, which is in equilibrium with ClO⁻. However, this ion was not detected by ion chromatography, probably due to: (i) the slow dismutation of HClO into ClO₃⁻ and Cl⁻ ions by the Foerster and Dolch's mechanism,⁵⁵ (ii) the participation of Cl₂ in multiple chlorination reactions owing to the presence of many organic molecules and (iii) the quick destruction of hypochlorous acid in the presence of electrogenerated H₂O₂ according to reaction (12).⁵⁶



The parallel oxidation of HClO on the anode surface and/or at the anode vicinity via reaction (13) and (14) can also occur significantly,⁵⁷ which can then be related to the profiles of ClO₂⁻ and ClO₃⁻ ions. Thus, the DSA-RuO₂ anode favours the conversion of Cl⁻ to ClO₂⁻ through the former reaction, because the presence of organic matter stimulates reaction (8), whereas a larger O₂-overpotential anode like BDD is able to promote reaction (14) as well as the transformation of ClO₂⁻ into ClO₃⁻ according to reaction (15),⁵⁸ thanks to the great oxidizing ability of its physisorbed hydroxyl radicals. Similarly, Polcaro et al. found that BDD led to a much larger accumulation of ClO₃⁻ compared to DSA. However, chlorite was detected only at trace level during the runs because the absence of organic matter did not allow reaction (8).⁵⁷



It can now be concluded that the oscillation of the ClO₂⁻ curves around the concentration value at time zero in Fig. 2(b) is due to the diversity of reactions that cause its simultaneous

formation and destruction. Among the latter ones, reaction (15) is the most important on BDD, but its reaction with HClO that is formed more easily than using DSA-RuO₂ can also contribute as follows:⁵⁰

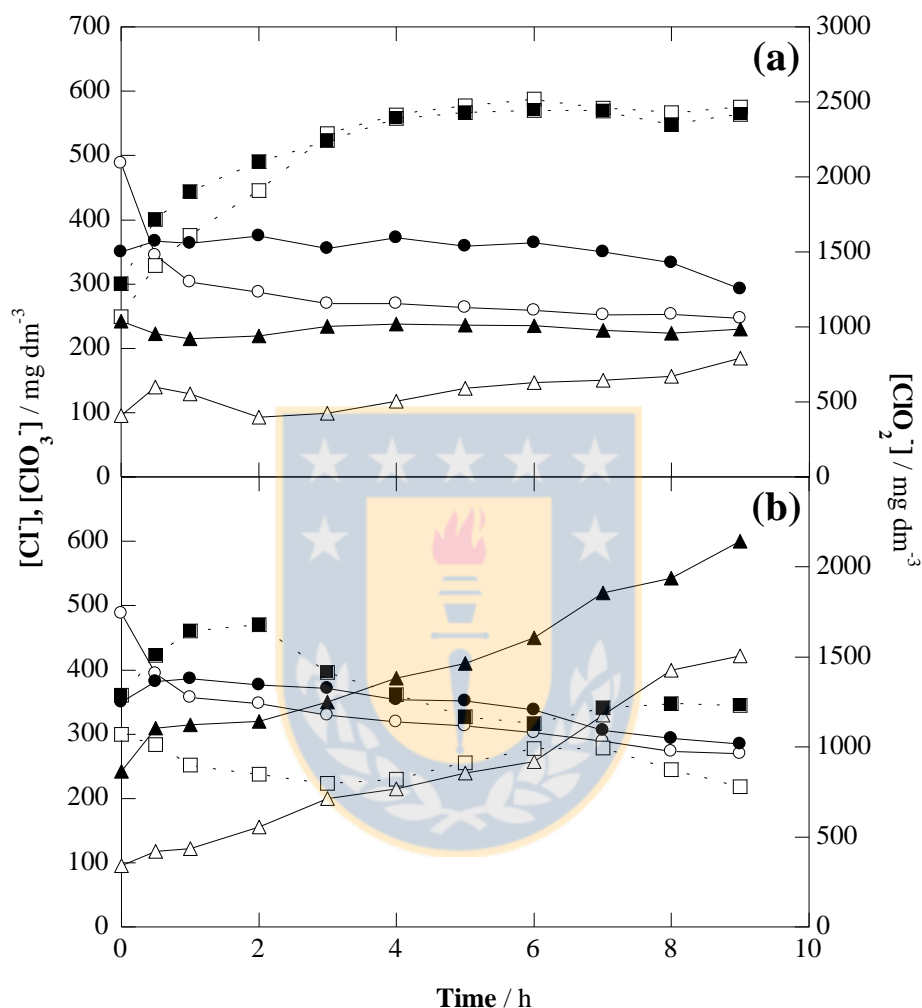


Figure 2. Time course of the concentration of chlorinated ions accumulated during the electrolysis of 200 cm³ of raw bleaching effluents by AO-H₂O₂ using an undivided stirred tank reactor with an air-diffusion cathode and a (a) DSA-RuO₂ or (b) BDD anode, at 12 V and 25 °C. Acid effluent: (○) Cl⁻, (□) ClO₂⁻ and (△) ClO₃⁻. Alkaline effluent: (●) Cl⁻, (■) ClO₂⁻ and (▲) ClO₃⁻.

On the other hand, the time course of the H₂O₂ concentration accumulated over time during the same electrolyses at different applied cell voltages is shown in Figure 3(a) and 3(b) for the reactor equipped with DSA-RuO₂ and BDD, respectively. In both cases, the curves tended to reach a plateau at long electrolysis time because the rates of electrochemical formation of H₂O₂ at the cathode via reaction (3) and (4) in acid and alkaline medium,

respectively, and destruction at the anode via reaction (5) became equal.¹⁷ Actually, the disappearance of H₂O₂ is also affected by its disproportionation to yield H₂O and O₂ and its interaction with other species in the bulk, mainly ClO₂ and HClO as shown in reaction (10) and (12). The extent of such reactions in the bulk can obviously play a significant role on the larger accumulation of H₂O₂ upon use of one kind or the other, but the main reason for reaching higher H₂O₂ concentrations using one of the anodes was the resulting greater current at a given cell voltage. In the present case, the current values monitored in the trials with BDD could be up to 50% higher than those obtained with DSA. The partial fouling of this latter anode due to the deposition and/or adsorption of organic compounds contained in the bleaching effluents onto its surface could be responsible for the lower current measured. BDD is advantageous because of its rather inert surface that prevents from chemisorptions of organic molecules. As a result, for the acid effluent, 18.7 and 24.9 mmol dm⁻³ were attained after 9 h in AO-H₂O₂ with BDD at 8 and 12 V, respectively, being higher than 10.2 and 19.7 mmol dm⁻³ reached with DSA. The larger concentrations obtained at 12 V arose from the increased current flow, which allowed the acceleration of the O₂ reduction. Note that too low cell voltages like 2 and 4 V yielded a very small amount of H₂O₂ (< 0.5 mmol dm⁻³) because its small formation could not balance out its destruction by chlorinated species in excess, except in the case of BDD at 4 V that allowed the production of 4.2 mmol dm⁻³. Figure 3 also reveals that lower concentrations were obtained for the alkaline effluent at all voltages in both reactors. As an example, in the case of BDD, 9.2 and 13.1 mmol dm⁻³ were found at 8 and 12 V after 9 h. Indeed, the H₂O₂ electrogeneration reaction (3) is thermodynamically favoured over reaction (4) ($E^0 = 0.695$ V/SHE vs $E^0 = -0.065$ V/SHE).¹⁷ Furthermore, this finding could be also accounted for by the enhanced destruction of H₂O₂ at high pH to produce very reactive species as follows:⁵⁹



However, it is important to mention that other competing reactions leading to the higher H₂O₂ concentration in alkaline medium cannot be disregarded due to the complexity of the matrix. In fact, the enhanced production at high pH has been reported in simpler matrices, which was justified by the faster kinetics of O₂ reduction compared to acid media.⁶⁰

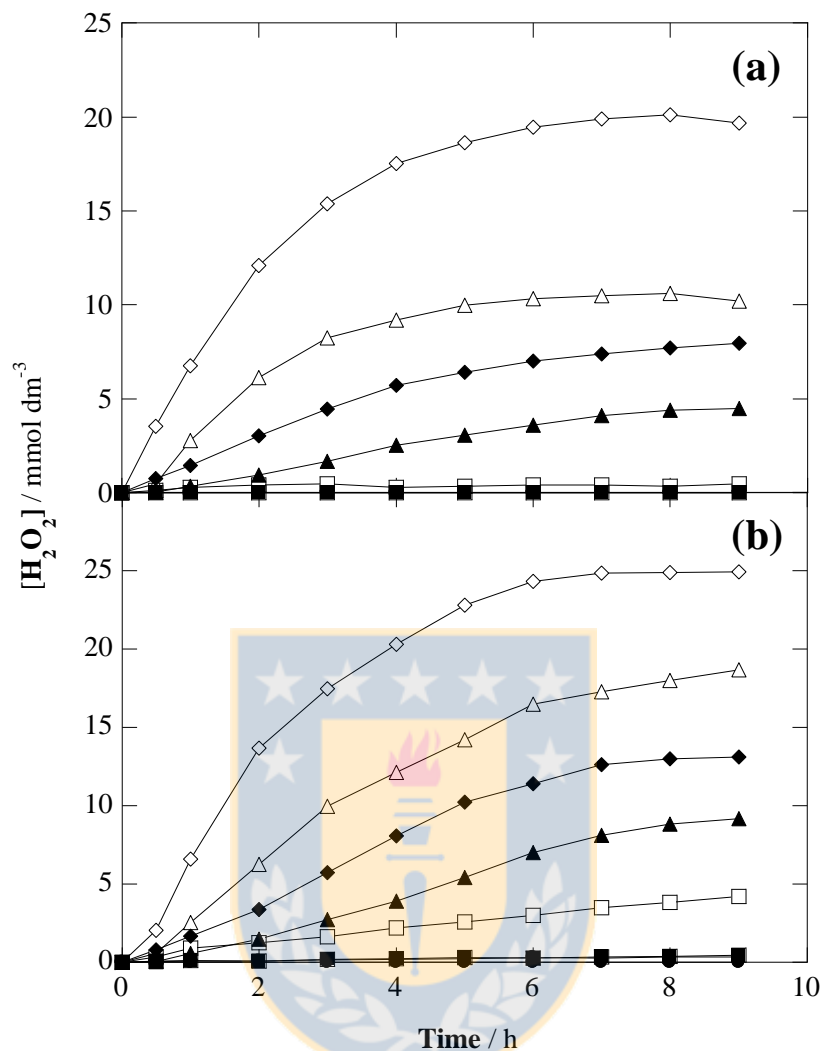


Figure 3. Effect of the applied cell voltage on the H₂O₂ concentration accumulated over time during the electrolysis of 200 cm³ of raw bleaching effluents by AO-H₂O₂ using an undivided stirred tank reactor with an air-diffusion cathode and a (a) DSA-RuO₂ or (b) BDD anode, at 25 °C. Acid effluent: (○) 2 V, (□) 4 V, (△) 8 V and (◇) 12 V. Alkaline effluent: (●) 2 V, (■) 4 V, (▲) 8 V and (◆) 12 V.

4.3 TREATMENT OF RAW EFFLUENTS BY AO-H₂O₂: TIME COURSE OF ORGANIC CARBON

During the aforementioned H₂O₂ electrogeneration trials discussed from Fig. 3, the evolution of normalized TOC with electrolysis time was also assessed for the systems with DSA-RuO₂ and BDD. The effect of applied cell voltage and pH using each anode can be seen in Fig. 4(a) and 4(b), respectively. Based on the explanations given above, different contributions to the degradation of the organic matter can take place depending on the experimental conditions. The main role corresponds to •OH formed at the anode surface

from reaction (1), active chlorine (Cl_2 and HClO/ClO^-) generated in the bulk upon occurrence of reaction (2) and H_2O_2 formed at the cathode from reaction (3) or (4), whereas a comparatively minor contribution can be expected from other oxidizing species like residual ClO_2 , HO_2^\bullet formed from reaction (5), chlorine and oxychlorine radicals and even O_3 or H_2O_2 produce via decomposition of anodic $^\bullet\text{OH}$. In all cases, the increase of applied cell voltage yielded a higher production of all these oxidants, particularly the leading ones, due to the concomitant rise of current flow that led to a progressively larger TOC removal.

Using DSA, TOC was reduced by 6%, 9%, 21% and 25% in the acid effluent and 5%, 7%, 27% and 30% in the alkaline effluent after 9 h at 2, 4, 8 and 12 V, respectively (Fig. 4(a)). At 2 and 4 V, the mineralization was insignificant regardless the solution pH due to the extremely low corresponding current density (2.5 and 5 mA cm^{-2} , respectively). The current density was somewhat higher from 8 V ($> 12 \text{ mA cm}^{-2}$), but the maximum TOC abatement at high voltage was still very poor due to (i) the low current flowing through the anode and cathode caused by the partial fouling of the DSA surface as explained above and (ii) the low activity of chemisorbed $^\bullet\text{OH}$ because they are strongly adsorbed on DSA. The contribution of active chlorine was then positive in order to reinforce the low oxidation power of this anode.¹⁶ The slightly faster TOC decay found for the alkaline effluent at large voltages agrees with the improved results obtained at high pH during the degradation of other organic pollutants with DSA-RuO₂.⁶¹

As expected, the use of BDD anode instead of DSA enhanced the mineralization very remarkably, reaching a TOC removal of 17%, 37%, 51% and 65% in the acid effluent and 12%, 24%, 55% and 75% in the alkaline effluent after 9 h at 2, 4, 8 and 12 V, respectively (Fig. 4(b)). Compared to the system with DSA, a larger percentage of mineralization was achieved at a given voltage and time for both effluents, which can be mainly explained by (i) the higher current density (5, 10, 25 and 35 mA cm^{-2} , respectively) due to the more inert surface of BDD, thus accelerating the electrogeneration rate of all the oxidants mentioned above, and (ii) the much greater oxidizing ability of physisorbed $^\bullet\text{OH}$ formed from reaction (1). The effect of pH is also worth commenting because two opposite behaviours could be identified at low and high voltage. At 2 and 4 V, the mineralization was greater for the acid effluent, in contrast to the trend at 8 and 12 V. Indeed, too low voltages led to low anodic (and cathodic) overpotentials and thus, the degradation was pre-eminently mediated by active chlorine instead of $^\bullet\text{OH}$. Since the generation of active chlorine is favoured at acid pH as previously discussed, which adds to the fact that the oxidizing power of Cl_2 and HClO is higher than that of ClO^- , a greater TOC decay was attained. Note that the slightly lower initial TOC of the acid effluent can also facilitate the degradation process. In contrast, the contribution of $^\bullet\text{OH}$ at higher voltages was progressively enhanced so as to predominate over active chlorine, which led to very similar abatements at both pH values. The large accumulation of H_2O_2 at high cell voltages (Fig. 3) may contribute to the quicker

mineralization observed for the alkaline effluent thanks to the additional production of $\bullet\text{OH}$ via reaction (17). Also the specific properties of the organic molecules are relevant because they can determine their adsorption onto the anode as well as their reactivity with $\bullet\text{OH}$, which can be favoured in some cases.⁶² An important conclusion is that, contrary to the positive role of active chlorine in the system with DSA, the presence of chlorinated species in the system with BDD was overall detrimental for obtaining a greater TOC removal since $\bullet\text{OH}$ was partly consumed in parasitic reactions that yielded less oxidizing radicals (e.g., ClOH^\bullet).

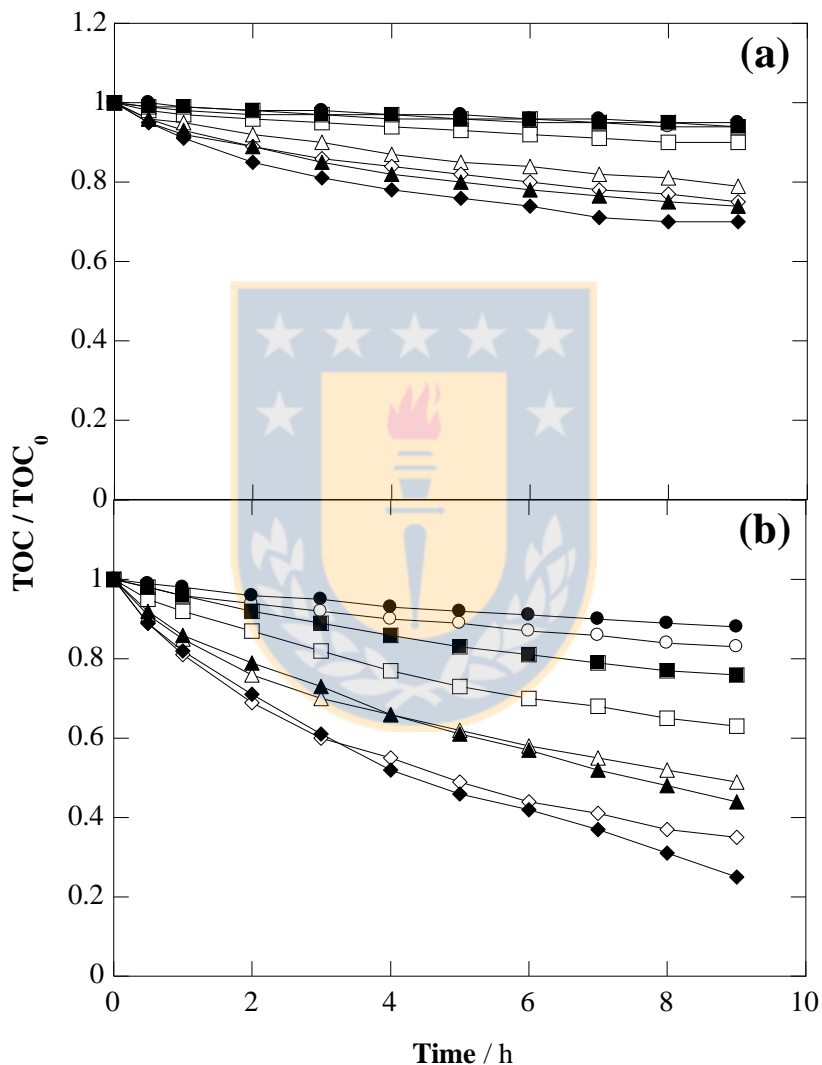


Figure 4. Change of normalized TOC with electrolysis time for the trials shown in Fig. 3.

Since Fig. 4 showing TOC vs time presents the drawback that a given voltage really involves different current values for DSA and BDD, the representation of the change of normalized TOC vs specific charge can give a more immediate information for some readers, as exemplified in Fig. 5(a) for the trials discussed at 12 V. In both reactors, a lower charge passage was required in the alkaline effluent for reaching a certain TOC removal,

which is due to the aforementioned reasons. For such effluent, the electrical charge to reduce the initial TOC by 30% was 4.5 Ah dm^{-3} using DSA, whereas the same charge was able to yield 60% mineralization using BDD, which clearly demonstrates the greater efficiency of the latter system. Accordingly, Fig. 5(b) depicts the energy consumption per unit volume vs the TOC removal percentage for those trials. The EC to reach 30% TOC removal was ca. 54 kWh m^{-3} using DSA and only 16 kWh m^{-3} using BDD, which confirms the much higher current efficiency of the latter anode that mainly arises from the larger oxidation ability of physisorbed $\bullet\text{OH}$. The EC to reach the maximum TOC mineralization observed in Fig. 4 (i.e., 75% for the treatment of the alkaline effluent with BDD) was 75.6 kWh m^{-3} . Note the significant increase of EC during the latter stages of the treatments, which is due to the presence of much more refractory pollutants such as carboxylic acids as well as the larger mass transport limitations arising from the decay of the organic content in the solution.



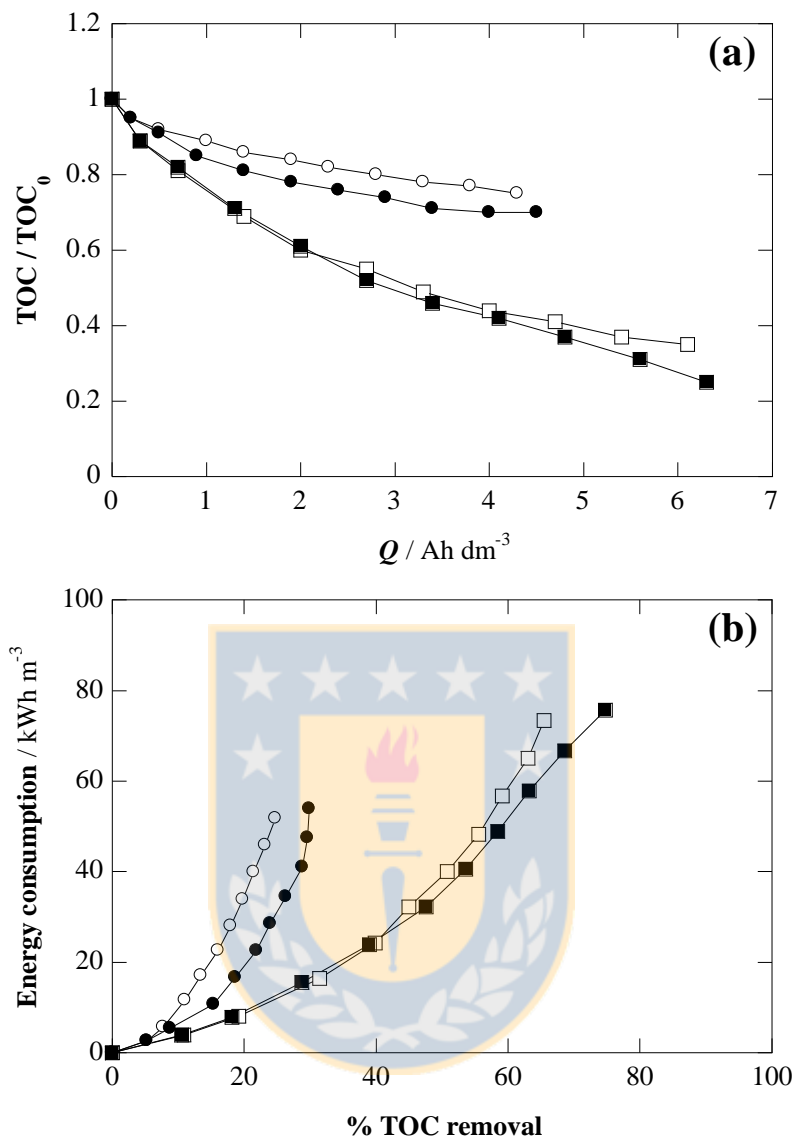


Figure 5. (a) Change of normalized TOC vs specific charge and (b) energy consumption per unit volume vs percentage of TOC removal during the electrolysis of 200 cm³ of raw bleaching effluents by AO-H₂O₂ using a (○, ●) DSA-RuO₂ or (□, ■) BDD anode, at 12 V and 25 °C. Effluent: (○, □) Acid and (●, ■) alkaline.

4.4 CHARACTERIZATION OF FILTRATION PERMEATES

Aiming at achieving a mineralization > 75% obtained as maximum by AO-H₂O₂ alone, the combination with a filtration pre-treatment was further explored. The physicochemical characteristics of the acid and alkaline filtration permeates, which were obtained upon UF, NF and RO (see Table 1) of the raw bleaching effluents, are summarized with detail in Table 3. Compared with the characteristics of the raw effluents summarized in Table 2, several important changes can be appreciated. The pH of the acid permeates was similar to

the original one, but a significant decrease from 10.5 to 8.0, 7.2 and 6.9 resulted from the UF, NF and RO of the raw alkaline effluent. As for the conductivity, a progressively larger decrease was observed when comparing the UF, NF and RO permeates for both effluents, reaching extremely low values in the case of RO permeates. These trends can be explained by the progressively larger removal of Cl^- as well as other ions not included in Table 3. A larger decolourization, TOC abatement and AOX removal were also reached in the sequence $\text{UF} < \text{NF} < \text{RO}$. Also COD and BOD_5 followed this trend, but the former parameter decayed much more quickly and thus, the COD/ BOD_5 ratio increased from 0.40-0.45 determined in the raw effluents up to ca. 1.0 in some permeate. RO was then the most restrictive filtration method, therefore causing a great modification of the effluent characteristics.



Table 3. Characteristics of the filtration permeates obtained from acid and alkaline bleaching effluents before electrochemical treatment in the system equipped with a BDD anode and an air-diffusion cathode.

Membrane (MWCO)	pH	Conductivity (mS cm ⁻¹)	Cl ⁻ (mg dm ⁻³)	Colour (C.U.)	COD (mg O ₂ dm ⁻³)	BOD ₅ (mg O ₂ dm ⁻³)	B.I. ^a	TOC (mg dm ⁻³)	AOX (mg dm ⁻³)
<u>Acid bleaching effluent</u>									
10 kDa	2.56	3.25	331 ± 2	448 ± 5	1096 ± 6	775 ± 17	0.71	461 ± 1.5	13.1 ± 0.1
NF	2.52	1.98	146 ± 1	167 ± 3	627 ± 5	408 ± 11	0.65	248 ± 3	4.2 ± 0.1
RO	2.68	1.05	55 ± 1	38 ± 1	307 ± 5	240 ± 17	0.78	113 ± 0.5	0.8 ± 0.1
<u>Alkaline bleaching effluent</u>									
10 kDa	8.03	4.09	219 ± 2	750 ± 3	1158 ± 12	750 ± 10	0.65	557 ± 1.0	10.8 ± 0.1
NF	7.22	1.29	103 ± 2	108 ± 1	553 ± 0.5	550 ± 4	0.99	164 ± 0.5	2.9 ± 0.1
RO	6.87	0.12	11 ± 1	9 ± 1	187 ± 0.5	180 ± 8	0.96	52 ± 0.5	0.5 ± 0.1

4.5 COMBINING MEMBRANE FILTRATION AND AO-H₂O₂: TIME COURSE OF ELECTROGENERATED H₂O₂

Solutions of 200 cm³ of each individual filtration permeate were treated by AO-H₂O₂ using a BDD anode at 12 V, which was the most effective setup among those tested for raw effluents. The time course of the H₂O₂ concentration accumulated over time during the electrolyses is shown in Fig. 6. The amount of H₂O₂ was always higher in the acid permeates, which agrees with the results of Fig. 3, but the concentrations were lower or much lower than 24.9 and 13.1 mmol dm⁻³ accumulated upon the electrolysis of the raw acid and alkaline effluents, respectively. For UF permeates, ca. 10 mmol dm⁻³ were accumulated at 9 h thanks to the still acceptable conductivity. In contrast, a small accumulation followed by a significant or even total destruction after 9 h was obtained in the electrolyzed NF and RO permeates as a result of the very low conductivity (< 2 mS cm⁻¹) that led to a low current density. Actually, in the case of the RO-filtered alkaline effluent the conductivity was so low that no H₂O₂ was detected during the treatment.

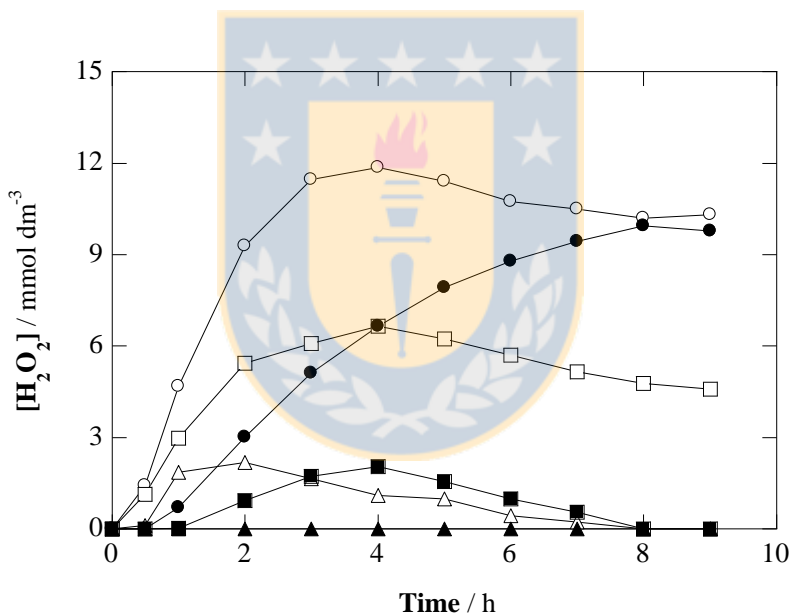
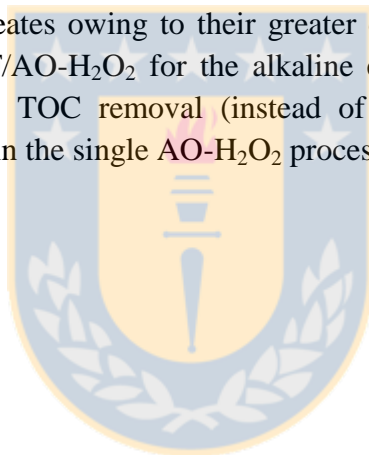


Figure 6. Time course of the H₂O₂ concentration accumulated over time during the electrolysis of 200 cm³ of filtration permeates by AO-H₂O₂ using a BDD anode, at 12 V and 25 °C. Acid effluent: (○) UF, (□) NF and (△) RO. Alkaline effluent: (●) UF, (■) NF and (▲) RO.

4.6 COMBINING MEMBRANE FILTRATION AND AO-H₂O₂: TIME COURSE OF ORGANIC CARBON

Figure 7(a) shows the change of normalized TOC vs time during the previous H₂O₂ electrogeneration trials. For RO permeates, about 35-37% TOC removal was reached at 9 h despite the very low conductivity that prevented from a significant electrogeneration of

H₂O₂ (Fig. 6). This may be mainly explained by the low initial TOC content of these permeates that can be partially degraded by active chlorine and other weak oxidants. For NF permeates, two different behaviours were found. The acid solution could be only mineralized up to 50%, whereas the alkaline solution underwent the largest TOC removal among all permeates reaching 86%. For UF permeates, 65-68% TOC abatement was attained. Two factors allow justifying the surprisingly larger mineralization of the alkaline NF permeate, despite its lower conductivity compared to the acid effluent and the two UF permeates: (i) its much lower initial TOC content (i.e., 164 mg dm⁻³) and (ii) the lower concentration of Cl⁻ ions, thus minimizing the extent of the parasitic reactions that cause the •OH destruction. The energy consumption was then calculated for the AO-H₂O₂ stage of these combined treatments. As can be seen in Fig. 7(b), quite lower EC values were obtained compared to the single AO-H₂O₂ treatments discussed in Fig. 5(b) as a result of the lower conductivity of the effluents that caused a decrease of the current density in all cases (20-28, 15-10 and 10-2.5 mA cm⁻² for acid and alkaline UF, NF and RO permeates, respectively, instead of 35 mA cm⁻² for raw effluents). The highest EC (> 40 kWh m⁻³) corresponded to the UF permeates owing to their greater conductivity, whereas the most efficient coupling was the NF/AO-H₂O₂ for the alkaline effluent, which only consumed 18.9 kWh m⁻³ to reach 86% TOC removal (instead of 75.6 kWh m⁻³ consumed for achieving 75% mineralization in the single AO-H₂O₂ process, Fig. 5(b)).



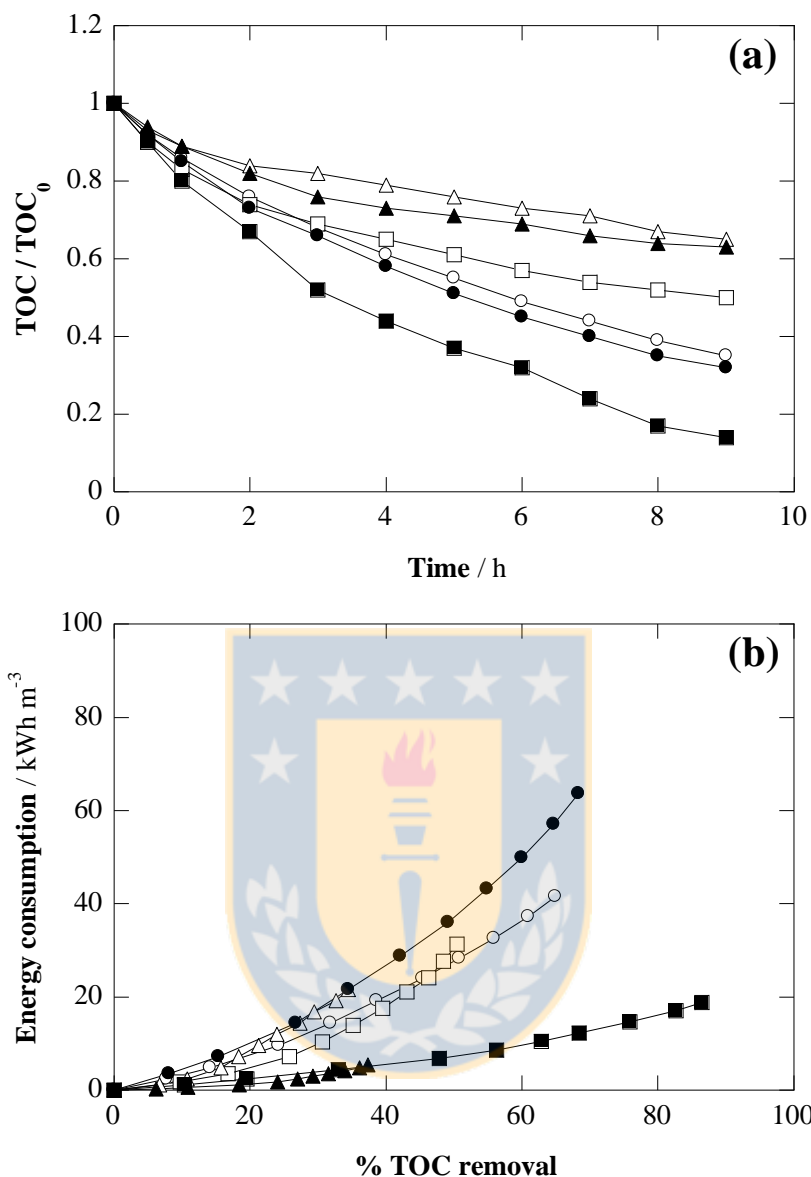


Figure 7. (a) Change of normalized TOC vs time and (b) energy consumption per unit volume vs percentage of TOC removal for the trials shown in Fig. 6.

5. CONCLUSIONS

The treatment of raw acid and alkaline bleaching effluents by AO-H₂O₂ with a BDD anode proved to be much more efficient than using DSA due to the higher oxidizing power of its physisorbed $\bullet\text{OH}$ and the inert surface that minimized the adsorption of organics, thus avoiding the sluggish kinetics observed for DSA due to fouling. At 12 V, the current flowing between the BDD anode and the air-diffusion cathode was high enough to allow the oxidation of organics via H₂O₂ electrogenerated at the cathode (up to 24.9 mmol dm⁻³ in the alkaline effluent) and $\bullet\text{OH}$ and active chlorine produced at the anode, as well as the

gradual accumulation of ClO_3^- ions. Alternatively, both effluents were filtered by UF, NF and RO and then treated by AO- H_2O_2 . The global TOC removal for the combined filtration/AO- H_2O_2 treatments allowed concluding that the best coupling in terms of percentage of mineralization was the UF/AO- H_2O_2 for the acid bleaching effluent (68% TOC removal) and the NF/AO- H_2O_2 for the alkaline effluent (86% TOC removal). The still acceptable conductivity after the UF pre-treatment in the former case and the low Cl^- content in the latter case allowed the progressive TOC abatement under the main action of physisorbed $\cdot\text{OH}$. Compared to the single AO- H_2O_2 treatments, which yielded 65% and 75% TOC removal at 9 h for the acid and alkaline effluents, respectively, only the NF/AO- H_2O_2 coupling entailed a real advantage. However, in terms of energy consumption during the AO- H_2O_2 stage, the UF/AO- H_2O_2 coupling for the acid effluent was advantageous as well (41.6 kWh m^{-3} instead of 73.4 kWh m^{-3}). The results obtained for the integration of membrane filtration with electrochemical methods are promising from two standpoints: (i) filtration, as a separation pre-treatment, may allow the significant decrease of the organic load, thus reducing the time required in the energy-demanding EAOP post-treatment, whereas (ii) EAOPs, as a degradation step, aim at ensuring the complete detoxification of permeates.

Acknowledgements: The authors thank CONICYT (Chile) for support under FONDECYT project 1100738 as well as for the Ph.D. scholarship 24110088 awarded to C. Salazar.

6. REFERENCES

- 1 Eskelinen K, Särkkä H, Kurniawan TA and Sillanpää MET, Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study. *Desalination* **255**:179-187 (2010).
- 2 Rana T, Gupta S, Kumar D, Sharma S, Rana M, Rathore VS and Pereira BMJ, Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats. *Environ Toxicol Phar* **18**:1-7 (2004).
- 3 Wang B, Kong W and Ma H, Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode. *J Hazard Mater* **146**:295-301 (2007).
- 4 El-Ashtoukhy ESZ, Amin NK and Abdelwahab O, Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor. *Chem Eng J* **146**:205-210 (2009).
- 5 Patel UD and Suresh S, Electrochemical treatment of pentachlorophenol in water and pulp bleaching effluent. *Sep Purif Technol* **61**:115-122 (2008).
- 6 Soloman PA, Basha CA, Velan M and Balasubramanian N, Electrochemical degradation of pulp and paper industry waste-water. *J Chem Technol Biotechnol* **84**:1303-1313 (2009).

- 7 Diretriz 205 R – 5 do Estado do Rio de Janeiro, Diretriz nº 2491/1991, Brazil (1991).
- 8 República de Chile, Ministerio Secretaría General de la Presidencia. Decreto Supremo 90: Establece Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales. Santiago, Chile (1996).
- 9 Ma H, Wang B and Wang Y, Application of molybdenum and phosphate modified kaolin in electrochemical treatment of paper mill wastewater. *J Hazard Mater* **145**:417-423 (2007).
- 10 Pelegrini RT, Freire RS, Duran N and Bertazzoli R, Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: Process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. *Environ Sci Technol* **35**:2849-2853 (2001).
- 11 Thompson G, Swain J, Kay M and Forster CF, The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresour Technol* **77**:275-286 (2001).
- 12 Khakimova FK, Nagimov DR, Khakimov RR and Noskova OA, New solutions in the technology of chlorine-free bleaching of cellulose. *Russ J Appl Chem* **86**:1521-1525 (2013).
- 13 Nordin AK and Jönsson AS, Case study of an ultrafiltration plant treating bleach plant effluent from a pulp and paper mill. *Desalination* **201**:277-289 (2006).
- 14 Mänttari M, Pihlajamäki A and Nyström M, Comparison of nanofiltration and tight ultrafiltration membranes in the filtration of paper mill process water. *Desalination* **149**:131-136 (2002).
- 15 Shukla S, Kumar V, Kim T and Bansal MC, Membrane filtration of chlorination and extraction stage bleach plant effluent in Indian paper Industry. *Clean Techn Environ Policy* **15**:235-243 (2013).
- 16 Panizza M and Cerisola G, Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem Rev* **109**:6541-6569 (2009).
- 17 Brillas E, Sirés I and Oturan MA, Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem Rev* **109**:6570-6631 (2009).
- 18 Comninellis C, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim Acta* **39**:1857-1862 (1994).
- 19 Polcaro AM, Mascia M and Palmas S, Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode. *Electrochim Acta* **49**:649-656 (2004).
- 20 Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA and Sáez C, Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Res* **39**:2687-2703 (2005).
- 21 Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA and Sáez C, Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mill wastewater. *Chemosphere* **67**:832-838 (2007).
- 22 Cañizares P, Louhichi B, Gadri A, Nasr B, Paz R, Rodrigo MA and Saez C, Electrochemical treatment of the pollutants generated in an ink-manufacturing

- process. *J Hazard Mater* **146**:552-557 (2007).
- 23 Panizza M and Cerisola G, Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. *Appl Catal B: Environ* **75**:95-101 (2007).
 - 24 Comninellis C, Kapalka A, Malato S, Parsons SA, Poullos L and Mantzavinos D, Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J Chem Technol Biotechnol* **83**:769-776 (2008).
 - 25 Dirany A, Sirés I, Oturan N and Oturan MA, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere* **81**:594-602 (2010).
 - 26 Scialdone O, Galia A, Gurreri L and Randazzo S, Electrochemical abatement of chloroethanes in water: Reduction, oxidation and combined processes. *Electrochim Acta* **55**:701-708 (2010).
 - 27 Randazzo S, Scialdone O, Brillas E and Sirés I, Comparative electrochemical treatments of two chlorinated aliphatic hydrocarbons. Time course of the main reaction by-products. *J Hazard Mater* **192**:1555-1564 (2011).
 - 28 El-Ghenymy A, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Arias C and Brillas E, Electrochemical incineration of the antimicrobial sulfamethazine at a boron-doped diamond anode. *Electrochim Acta* **90**:254-264 (2013).
 - 29 Martínez-Huitle CA, Ferro S and De Battisti A, Electrochemical incineration of oxalic acid. Role of electrode material. *Electrochim Acta* **49**:4027-4034 (2004).
 - 30 Ribeiro J, Purgato FLS, Kokoh KB, Léger J-M and De Andrade AR, Application of Ti/RuO₂-Ta₂O₅ electrodes in the electrooxidation of ethanol and derivants: reactivity versus electrocatalytic efficiency. *Electrochim Acta* **53**:7845-7851 (2008).
 - 31 Fierro S, Kapalka A and Comninellis C, Electrochemical comparison between IrO₂ prepared by thermal treatment of iridium metal and IrO₂ prepared by thermal decomposition of H₂IrCl₆ solution. *Electrochem Commun* **12**:172-174 (2010).
 - 32 Scialdone O, Galia A and Randazzo S, Oxidation of carboxylic acids in water at IrO₂-Ta₂O₅ and boron-doped diamond anodes. *Chem Eng J* **174**:266-274 (2011).
 - 33 Panizza M and Cerisola G, Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 2: Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process. *J Electroanal Chem* **638**:236-240 (2010).
 - 34 Cotillas S, Llanos J, Cañizares P, Mateo S and Rodrigo MA, Optimization of an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process with Al bipolar electrodes for urban wastewater reclamation. *Water Res* **47**:1741-1750 (2013).
 - 35 Thiam A, Zhou M, Brillas E and Sirés I, Two-step mineralization of Tartrazine solutions: Study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. *Appl Catal B-Environ* **150-151**:116-125 (2014).
 - 36 Thiam A, Zhou M, Brillas E and Sirés I, A first pre-pilot system for the combined treatment of dye pollutants by electrocoagulation/EAOPs. *J Chem Technol Biotechnol* (doi: 10.1002/jctb.4358).
 - 37 Sirés I and Brillas E, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical

- residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environ Int* **40**:212-229 (2012).
- 38 El-Ghenymy A, Oturan N, Oturan MA, Garrido JA, Cabot PL, Centellas F, Rodríguez RM and Brillas E, Comparative electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide using a stirred BDD/air-diffusion tank reactor. *Chem Eng J* **234**:115-123 (2013).
- 39 Brillas E, Bastida RM, Llosa E and Casado J, Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode. *J Electrochem Soc* **142**:1733-1741 (1995).
- 40 Salazar C, Sirés I, Zaror CA and Brillas E, Treatment of a mixture of chloromethoxyphenols in hypochlorite medium by electrochemical AOPs as an alternative for the remediation of pulp and paper mill process waters. *Electrocatalysis* **4**:212-223 (2013).
- 41 Chanworrawoot K and Hunsom M, Treatment of wastewater from pulp and paper mill industry by electrochemical methods in membrane reactor. *J Environ Manage* **113**:399-406 (2012).
- 42 Zaror CA, Salazar C, Araneda EA, Mondaca MA, Mansilla HD and Pena C, Electrochemical treatment of segregated effluents from the D-Stage in ECF kraft cellulose bleaching. *J Adv Oxid Technol* **14**:47-53 (2011).
- 43 Salazar C, Zaror CA, Mondaca MA, Gonzalez P, Mansilla HD and Pena C, Advanced electrochemical oxidation of ultrafiltration permeates from cellulose bleaching effluents. *J Adv Oxid Technol* **15**:254-265 (2012).
- 44 APHA, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, Washington, USA, 21st Ed (2005).
- 45 Welcher FJ, *Standard methods of chemical analysis 2*, R.E. Krieger Pub Co, New York, USA, 6th Ed, p 1827, (1975).
- 46 Flox C, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Arias C, Brillas E, Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Appl Catal B: Environ* **75**:17-28 (2007).
- 47 Huber MM, Korhonen S, Ternes TA, von Gunten U, Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide. *Water Res* **39**:3607-3617 (2005).
- 48 Solomon KR, Chlorine in the bleaching of pulp and paper. *Pure Appl Chem* **68**:1721-1730 (1996).
- 49 Chen ASC, Larson RA, Snoeyink VL, Reactions of chlorine dioxide with hydrocarbons: effects of activated carbon. *Environ Sci Technol* **16**:268-273 (1982).
- 50 Bergmann H, Koparal S, The formation of chlorine dioxide in the electrochemical treatment of drinking water for disinfection. *Electrochim Acta* **50**:5218-5228 (2005).
- 51 Fontanier V, Farines V, Albet J, Baig S, Molinier J, Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents. *Water Res* **40**:303-310 (2006).
- 52 Pokhrel D, Viraraghavan T, Treatment of pulp and paper mill wastewater – A review. *Sci Total Environ* **333**:37-58 (2004).

- 53 Catalkaya EC, Kargi F, Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals. *J Environ Manage* **87**:396-404 (2008).
- 54 Bonfatti F, Ferro S, Lavezzo F, Malacarne M, Lodi G, De Battisti A, Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate. *J Electrochem Soc* **147**(2):592-596 (2000).
- 55 Lister MW, Decomposition of sodium hypochlorite: The uncatalyzed reaction. *Can J Chem* **34**:465-478 (1956).
- 56 De Laat J, Le GT, Legube B, A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere* **55**:715-723 (2004).
- 57 Polcaro AM, Vacca A, Macia M, Palmas S, Rodriguez Ruiz J, Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chlorides. *J Appl Electrochem* **39**:2083-2092 (2009).
- 58 Sánchez-Carretero A, Sáez C, Cañizares P, Rodrigo MA, Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses. *Chem Eng J* **166**:710-714 (2011).
- 59 Fang JM, Sun RC, Salisbury D, Fowler P, Tomkinson J, Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extractions. *Polym Degrad Stab* **66**:423-432 (1999).
- 60 Foller PC, Bombard RT, Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen peroxide via the reduction of oxygen. *J Appl Electrochem* **25**:613-627 (1995).
- 61 Martínez-Huitle CA, Brillas E, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. *Appl Catal B-Environ* **87**:105-145 (2009).
- 62 Murugananthan M, Yoshihara S, Rakuma T, Uehara N, Shirakashi T, Electrochemical degradation of 17 β -estradiol at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode. *Electrochim Acta* **52**:3242-3249 (2007).

CAPÍTULO IX: TOXICOLOGICAL EVALUATION OF CELLULOSE BLEACHING EFFLUENTS TREATED BY MEMBRANE FILTRATION AND EAOPs

Claudio Salazar¹, Joaquín Adlerstein¹, Héctor D. Mansilla², María A. Mondaca³ & Claudio A. Zaror¹.

¹ Laboratorio de Productos Forestales, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción.

² Laboratorio de Química Orgánica Ambiental, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción.

³ Laboratorio de Microbiología Ambiental, Departamento de Microbiología, Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad de Concepción.

1. ABSTRACT

Toxicological assessment was carried out in order to evaluate the performance of membrane filtration systems and electrochemical advanced oxidation processes for the treatment of segregated cellulose bleaching effluents. It is observed that the raw acid bleaching effluent and its permeates and retentates of UF 10 kDa and NF had an inhibiting effect on the *Escherichia coli* strain, specifically between 6 and 10 hours of initiation of culture. With NF stage was possible to remove the genotoxic organic compounds present in the acid bleaching effluent, evaluated by *Bacillus subtilis* rec assay. Raw acid bleaching effluent and permeates and retentates of UF 10 kDa and NF showed mutagenic activity evaluated by *Salmonella typhimurium* using test Ames (Muta-ChromoPlate). Application of membrane filtration reported a decrease of acute toxicity up to 23.3 and 11.4 % in the acid and alkaline bleaching effluent, respectively, evaluated by Microtox[®] using *Vibrio fischeri* and the same test showed a high removal of toxicity in both bleaching effluents during the electrochemical treatment with AO-H₂O₂, due to the formation of aliphatic carboxylic acids, which have a very low toxicity to *V. fischeri*.

2. INTRODUCTION

The pulp and paper industry generate large amounts of wastewaters that are discharged to receiving waters containing pollutants produced during the wood debarking, digesting, pulp washing, pulp bleaching and papermaking processes (Pokhrel & Viraraghavan, 2004; Vepsäläinen et al., 2011). These effluents contain large amounts of toxic chemicals from raw materials, such as fatty and resin acids, terpenes and tannins or from manufacturing processes such as chlorinated organic compounds (Pokhrel & Viraraghavan, 2004;

Vepsäläinen et al., 2011), may cause deleterious environmental impacts (Jamil et al., 2011).

Commonly, organic compounds in the wastewaters from pulp and paper mills is characterized as the concentrations of COD, BOD₅, TOC, AOX, suspended solids and color (Fontanier et al., 2006; Catalkaya & Kargi, 2007; Khansorthong & Hunsom, 2009), but despite main treatment systems used in pulp and paper mills, such as primary clarification and secondary treatment (activated sludge process or anaerobic digestion) (Jamil et al., 2011; Chanworrawoot & Hunsom, 2012), allow compliance with environmental regulations, studies show that wastewater from pulp and paper mills still present compounds that can cause toxic effects on aquatic organisms, such as bacteria, algae and fishes (Ali & Sreekrishnan, 2001; Sponza 2003).

Due to the conventional treatment systems are unable to remove toxic organic compounds from the wastewater from pulp and paper mills, is necessary to implement tertiary treatment systems (Fontanier et al., 2006; Khansorthong & Hunsom, 2009; Ciputra et al., 2010), where the membrane filtration systems and electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) have demonstrated high removal efficiencies of organic matter and recalcitrant organic compounds present in pulp and paper mills effluents (Pizzichini et al., 2005; Mänttari et al., 2008; Patel & Suresh, 2008; El-Ashtoukhy et al., 2009; Soloman et al., 2009; Ciputra et al., 2010; Eskelinen et al., 2010; Chanworrawoot & Hunsom, 2012).

Along with the current need to implement tertiary treatment systems that allow the removal of organic contaminants in effluents discharged river systems, there is the need for toxicity bioassays to predict the ecological effects of the wastewaters, because, unfortunately, by the chemical-based approach alone, we can only know the concentrations of individual compounds which is not sufficient enough to assess effects of toxic chemicals in effluents (Fang et al., 2012). In most cases the toxic effect is unknown and often substances in complex mixtures or with possible synergistic effects among compounds to wastewaters can be detected only by toxicity testing (Sponza, 2003).

Bacteria have been widely used in the toxicological evaluation of effluents from cellulose industry (Ali & Sreekrishnan, 2001; Sponza, 2003; Karrasch et al., 2006; Fang et al., 2012), also consider the efficiency of different treatment systems for the removal of toxicity present in such wastewater (Vepsäläinen et al., 2011).

This work presents the toxicological evaluation of cellulose bleaching effluent subjected to membrane filtration systems and EAOPs. The removal of the toxic effect was evaluated by the application of four tests involving the use of bacteria: *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Salmonella typhimurium* and *Vibrio fischeri*.

3. EXPERIMENTAL

3.1 EFFLUENTS

Effluents from the ECF bleaching acid stage with ClO_2 and alkaline stage with H_2O_2 were obtained from a kraft pulp mill of hardwood located at the Biobio Region, Chile. The samples were cooled down below $4\text{ }^\circ\text{C}$ and stored for further processing. Previous to UF runs, suspended solids were removed by filtration at $1\text{ }\mu\text{m}$, using and Alfa Laval Mini-Lab 10 DDS.

3.2 MEMBRANE FILTRATIONS

Filtration experiments were carried out in a system provided by Alfa Laval, Model DSS LabStak M20, equipped with a stainless steel module for flat membranes. A total of 20 membranes (total area equal to 0.36 m^2) in each filtration stage of the acid and alkaline bleaching effluents was used, which were performed at $20\text{ }^\circ\text{C}$. The properties of the membranes used in this study are detailed in Table 1:

Table 1: Properties of the membranes used in this study.

Membrane	MWCO (kDa)	Material	PWP* ($\text{L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$)
FS61PP	20	Fluoro polymer	95.42
UFX10pHt	10	Polysulphone	151.96
ETNA01PP	1	Fluoro polymer	22.65
NF99HF	NF ($\geq 98\%$ MgSO_4)	Polyester	18.87
RO99	RO ($\geq 98\%$ NaCl)	Polyester	3.46

*Pure Water Permeability

3.3 ELECTROLYTIC SYSTEMS

All the electrolytic runs were carried out in an open undivided cylindrical glass cell of 250 mL capacity with a double jacket for circulation of external thermostated water to regulate the solution temperature at $25\text{ }^\circ\text{C}$. The anode was either a 4 cm^2 BDD thin-film electrode supplied by Adamant Technologies S.A. (La-Chaux-de-Fonds, Switzerland). The cathode was air-diffusion electrode of 3 cm^2 carbon-PTFE supplied by ElectroCell Europe A/S (Denmark) and was fed with air pumped at 1 L min^{-1} for continuous H_2O_2 generation from reaction (5). The experiments were performed at constant cell potential (V) using an MCP M10-QD305 potentiostat-galvanostat. The sample was always virogorously stirred with a magnetic bar at 500 rpm to ensure mixing and the transport of reactants towards/from the electrodes. A preliminary polarization in 200 cm^3 of $0.05\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ at 8 V for 180 min allowed the activation of the O_2 -diffusion cathode. The electrolysis of 200 mL of bleaching

effluents and their filtration permeates at cell potential of 12 V were performed by AO-H₂O₂ using BDD/air-diffusion cells preserving their physicochemical characteristics, such as pH, conductivity, chloride ions concentration and organic matter concentration.

3.4 PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF BLEACHING EFFLUENTS

The bleaching effluent pH was measured with HI 98140 meter. Conductivity was measured with EC 215 supplied by Hanna Instruments. The concentration of Cl⁻ ions was measured using selective electrode model HI 4107 provided by Hanna Instruments. COD, BOD₅ and color were evaluated according “Standard methods for the examination of water and wastewater” (A.P.H.A., 2005). The TOC removal of bleaching effluents samples was measured using Shimadzu 5050 TOC. AOX concentrations were evaluated with AOX Spectroquant Nova 60 kit supply by Merck.

3.5 TOXICITY MEASUREMENTS

3.5.1 Bacterial growth

This assay was conducted to evaluate the effect of acid bleaching effluent and the different fractions obtained by membrane filtration on growth of strain *Escherichia coli* ATCC 25922. With this assay we evaluated whether the compounds present in the bleaching effluent studied will generate an inhibition in bacterial growth, and thus an effect of acute toxicity, or on the contrary, such compounds have effects which favor the growth of the strain.

The strain *Escherichia Coli* ATCC 25922 was cultivated for 24 hours in trypticase agar, which is subsequently led to a dilution of 10⁻⁵. Then 0.5 ml of this dilution is added to flasks containing 50 ml sterile trypticase agar. Subsequently 0.5 ml of neutralized bleaching effluent sample was added. Controls were carried out without the addition of sample effluent. Finally, the flasks are brought to 37 ° C for 24 hours where monitoring of bacterial growth by measuring the absorbance (optical density) in a spectrophotometer Lambda Bio UV visible at 600 nm was performed. Analysis time: 0, 4, 6, 8, 10 and 12 hours.

3.5.2 Test REC

Bacillus subtilis rec assay to detect the presence of any DNA damaging compounds was used here (Mazza, 1982). *Bacillus subtilis* 1652 rec(+) and *Bacillus subtilis* 1791 rec(-) strains were used. *Bacillus subtilis* strains were culture overnight in a stirred nutritive broth at 37 °C. Then, 100 µL culture were inoculated in 2 mL agar Soft (two parts nutritive broth and one part of agar nutrient) at 45 °C, and homogeneously distributed on agar plaques. Once agar Soft solidified, 0.5 cm diameter holes were made on each plaque and filled with

100 µL acid bleaching effluent and its filtration permeates. Plates were maintained for 12 h at 4 °C and then incubated for 24 h at 37 °C. The size of resulting inhibition rings was measured, and the genotoxic activity was estimated as the ratio between the sizes of rec(-) and rec(+) strains inhibition rings.

3.5.3 Test Ames (Muta-ChromoPlate)

To evaluate the toxic effects on the existing potential mutagenicity in the acid bleaching effluents and its filtration permeates, the test Muta-ChromoPlate (provided by EBPI, CA) was carried out, updated version of the Ames test, created by Ames et al. (1975) and described by Mortelmans & Zeiger (2000). This reverse mutation assay, specifically designed to determine a range of compounds that can produce damage leading to genetic mutation, employs various strains of *Salmonella typhimurium* dependent of histidine, each with different mutations in various genes. Thus, the Muta-ChromoPlate test employing strain *Salmonella typhimurium* TA-100 evaluates, with great sensitivity, the effect of mutagenic compounds.

Simultaneous tests for spontaneous reversion, positive control reversion (ie. the reversion ratio by the action of a known mutagenic agent), and tester strain viability were performed with each experiment. All assays were performed with and without metabolic activation, using an exogenous metabolic system consisting of a tissue homogenate of rat liver supernatant (S9), provided by Molecular Toxicology Inc (Moltox, Boone, NC). Assays were conducted in triplicate plates per dose level. A minimum of five doses per sample were tested. After 72 h incubation at 37 °C the number of revertants was determined. Mutagenicity was expressed in terms of the number of revertants per litre. The sample Mutagenicity Ratio (MR) was estimated as the ratio between the number of revertants in the sample and the number of spontaneous natural revertants. A positive response was considered when MR was greater than 2, and a clear dose-response trend over three or more doses. A sample was classified as negative if neither criterion was satisfied and marginal if only one criterion was met.

3.5.4 Microtox

Acute toxicity of the bleaching effluent treated by membrane filtration systems and subjected to AO-H₂O₂ was tested using Microtox[®] test with a model M500 (Azur Environmental). This method is based on determination of the decrease in bioluminescence of marine bacteria *Vibrio fischeri* from exposure to the test sample. Bioluminescence inhibition compared with a control, is used to determine the percentage inhibition of bioluminescence and is related to the toxicity by the exposing the bacteria for 15 min at the bleaching effluent sample. All chemical reagents and incubation trays used in the analysis were supplied by ModernWater. The procedure for the assessment of acute toxicity by

determining the percentage inhibition of bioluminescence of *V. fischeri* by Microtox[®], was adapted from Dirany et al. (2011).

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1 CHARACTERISTICS OF RAW ACID AND ALKALINE BLEACHING EFFLUENTS AND THEIR FILTRATION PERMEATES AND RETENTATES

With the aim of determining the ability of the sequence of membrane filtration to remove organic and inorganic compounds contained in both bleaching effluents, a physicochemical characterization of the acid and alkaline bleaching effluent and of the permeates and retentates obtained at each filtration stage was performed. Table 2 shows the physicochemical characterization of both bleaching effluent, permeates and retentates in the UF, NF and RO stages.

The Cl⁻ ions concentration registers a decrease with increasing treatment, until reaching a value of 179 and 13 ppm in the RO permeate of acid and alkaline bleaching effluent, respectively. This concentration of Cl⁻ ions is considerably less than that reported by Pizzichini et al. (2005) in the RO permeate (8.23 ppm) and could be responsible for the conductivity present in both RO permeates (1.05 y 0.12 mS cm⁻¹, to the acid and alkaline bleaching effluent, respectively); addition to contributing to the COD recorded in the permeate in the same filtration stage to both bleaching effluents (Mahesh et al., 2006; Mänttari et al., 2008).

According to Table 2, UF membranes of 20, 10 and 1 kDa allowed reaching a concentration of COD equal to 1066.7 mg O₂ dm⁻³ in the acid bleaching effluent and 970.8 mg O₂ dm⁻³ in the alkaline bleaching effluent, confirming that UF is not sufficient to remove organic compounds in both bleaching effluents (Mänttari et al., 2004). On the other hand and although the sequence of membrane filtration allowed to significantly increase the value of IB in both bleaching effluents (0.78 in the acid bleaching effluent y 0.96 in the alkaline bleaching effluent), is still possible to register the presence of organic compounds, according to the recorded TOC concentrations in both filtration permeate of RO stage (112.7 y 52.2 mg C dm⁻³, in the acid and alkaline bleaching effluent, respectively), so it is clear the need for toxicological evaluation of the permeates and retentates obtained at each stage of filtration.

Table 2: Physicochemical characterization of bleaching effluents and filtration permeates and retentates.

Membrane (MWCO)	Acid bleaching effluent									
	pH	Conductivity (mS cm ⁻¹)	Cl ⁻ (ppm)	Color (C.U.)	COD (mg O ₂ dm ⁻³)	BOD ₅ (mg O ₂ dm ⁻³)	IB	TOC (mg C dm ⁻³)	AOX (mg dm ⁻³)	
1 μm		2.52	5.92	766 ± 3	496 ± 4	1250 ± 11.8	563 ± 6	0.45	499.4 ± 1.6	25.1 ± 0.1
20kDa	P	2.57	3.27	742 ± 3	466 ± 6	1125.0 ± 11.8	863 ± 12	0.77	473.6 ± 1.3	17.2 ± 0.1
	R	2.51	7.54	750 ± 4	993 ± 8	3291.7 ± 58.9	938 ± 53	0.28	712.4 ± 2.3	216.9 ± 0.4
10kDa	P	2.56	3.25	728 ± 2	448 ± 5	1095.8 ± 5.9	775 ± 17	0.71	460.8 ± 1.4	13.1 ± 0.1
	R	2.53	3.28	745 ± 4	453 ± 6	1183.3 ± 23.6	660 ± 53	0.56	426.7 ± 0.1	93.2 ± 0.2
1kDa	P	2.48	3.21	707 ± 2	421 ± 4	1066.7 ± 11.8	732 ± 8	0.69	432.0 ± 0.1	9.9 ± 0.1
	R	2.52	3.26	732 ± 3	459 ± 3	1341.7 ± 11.8	702 ± 17	0.52	550.3 ± 2.7	54.6 ± 0.2
NF	P	2.52	1.98	471 ± 3	167 ± 3	626.7 ± 4.7	408 ± 11	0.65	247.5 ± 2.9	4.2 ± 0.1
	R	2.49	3.25	905 ± 5	1532 ± 5	5416.7 ± 0.5	2938 ± 18	0.54	1968.7 ± 3.2	65.1 ± 0.1
RO	P	2.68	1.05	179 ± 3	38 ± 1	306.7 ± 4.7	240 ± 17	0.78	112.7 ± 0.6	0.8 ± 0.1
	R	2.48	1.50	678 ± 2	224 ± 3	2158.3 ± 11.8	1405 ± 21	0.65	731.5 ± 2.8	21.1 ± 0.2
Membrane (MWCO)	Alkaline bleaching effluent									
	pH	Conductivity (mS cm ⁻¹)	Cl ⁻ (ppm)	Color (C.U.)	COD (mg O ₂ dm ⁻³)	BOD ₅ (mg O ₂ dm ⁻³)	IB	TOC (mg C dm ⁻³)	AOX (mg dm ⁻³)	
1 μm		10.57	4.41	411 ± 3	1077 ± 3	1500 ± 11.8	595 ± 5	0.40	594.1 ± 0.8	19.2 ± 0.1
20kDa	P	8.35	4.16	391 ± 4	835 ± 4	1216.7 ± 0.5	690 ± 4	0.57	573.8 ± 0.1	12.6 ± 0.1
	R	10.73	4.59	415 ± 3	5108 ± 6	7583.3 ± 58.9	1611 ± 21	0.21	1243.4 ± 4.2	178.2 ± 0.3
10kDa	P	8.03	4.09	347 ± 2	750 ± 3	1158.3 ± 11.8	750 ± 10	0.65	556.6 ± 1.0	10.8 ± 0.1
	R	8.43	4.17	398 ± 2	1237 ± 3	1866.7 ± 23.6	983 ± 33	0.53	672.2 ± 7.6	38.6 ± 0.2
1kDa	P	7.85	3.64	284 ± 1	563 ± 2	970.8 ± 17.7	950 ± 8	0.98	511.6 ± 1.0	8.2 ± 0.1
	R	7.99	3.98	354 ± 3	2122 ± 3	3566.7 ± 0.5	1440 ± 28	0.40	1335.2 ± 3.2	44.6 ± 0.1
NF	P	7.22	1.29	116 ± 2	108 ± 1	553.3 ± 0.5	550 ± 4	0.99	164.1 ± 0.3	2.9 ± 0.1
	R	7.70	5.61	302 ± 4	2816 ± 3	5687.5 ± 29.5	3567 ± 47	0.63	3028.5 ± 6.6	57.2 ± 0.2
RO	P	6.87	0.12	13 ± 1	9 ± 1	186.7 ± 0.5	180 ± 8	0.96	52.2 ± 0.5	0.5 ± 0.1
	R	6.98	2.33	238 ± 3	1688 ± 4	2933.3 ± 0.5	1150 ± 35	0.39	1321.5 ± 4.9	20.2 ± 0.1

4.2 BACTERIAL GROWTH

Bacterial viability assays for the presence of any existing toxic effect of raw acid bleaching effluent and its permeates and retentates obtained in stages of UF 10 kDa and NF were performed. For this case, the *Escherichia coli* ATCC 25922 strain was used because this strain has sensitivity to environmental agents. Figure 1 shows the growth of the bacterial strain *E. coli* ATCC 25922 for an incubation period of 12 hours in presence of raw acid bleaching effluent, permeate and retentates UF 10 kDa and NF and also a control, in which the growth of the strain was performed without the presence of effluents, for comparative purposes.

In the figure is possible to observe an expected growth of the strain *E. coli* ATCC 25922 for the case of control used. This growth shows the stages present in the bacterial growth, the adaptation phase, between 0 and 4 hours, the exponential growth phase, 4 to 9 hours, and the stationary phase after 10 hours of conducting the test.

When comparing the control used to growth of strain evaluated in the presence of different fractions of the acid bleaching effluent studied, it was observed an inhibitory effect on bacterial growth. It was observed that at 6 hours of initiation of culture, the control had a higher growth than strains with the presence of cellulose bleaching effluents. The greatest difference in bacterial growth was observed at 8 hours of initiation of test. At this point, the absorbance measured for the control, almost doubling the value obtained with respect to bacterial growth in the presence of acid bleaching effluents studied. In assessing growth between 10 and 12 hours of initiating the culture, was still possible to distinguish an inhibition in the growth of the bacteria *E. coli* ATCC 25922 compared to the control used.

Thus it is possible to observe that the raw acid bleaching effluent as the permeates and retentates of UF 10 kDa and NF had an inhibiting effect on the bacterial strain used, which was possibly associated with the acute toxicity by such effluent.

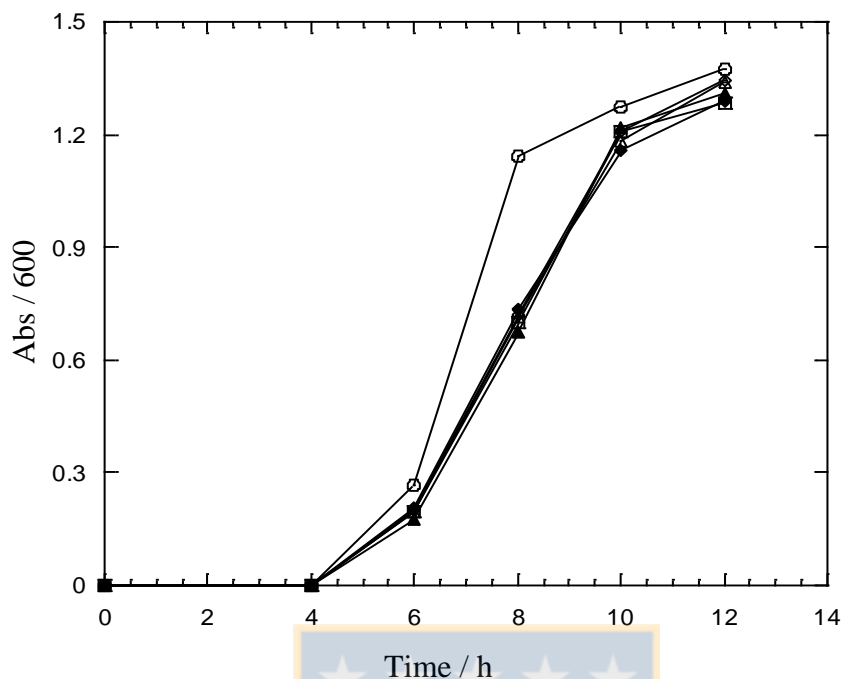


Figure 1: Bacterial growth of *E. coli* ATCC 25922 at A₆₀₀ during the exposition to the acid bleaching effluent and its permeates and retentates of membrane filtration. Control: *hollow circles*; acid bleaching effluent: *hollow squares*; 10 kDa permeate (*hollow diamonds*) and retentate (*filled diamonds*); NF permeate (*hollow triangles*) and retentate (*filled triangles*).

4.3 TEST REC

Test rec with *Bacillus subtilis* was performed in order to get a relation of the genotoxicity screening generated by the acid bleaching effluent fractions. This test is usually performed to pure compounds or mixtures of these with low amount so that the obtained results allow to obtain a first approximation as to the genotoxic effect of acid bleaching effluent evaluated. The halos inhibition assay is to measure the diameter of the halos of inhibition (mm) with the strains *B. subtilis* rec⁺ and *B. subtilis* rec⁻, caused by the presence of the acid bleaching effluents. Thus, a relationship between the rec⁻ and rec⁺ strain may be obtained in order to determine whether the acid bleaching effluent evaluated present genotoxicity. Mazza (1982) states that if the rate of inhibition rec⁻/rec⁺ has a value greater than 1.2, the compound evaluated is genotoxic. Table 3 presents the values of rec⁻/rec⁺ ratio to determine the genotoxic effect of the different fractions of the acid bleaching effluent for *B. subtilis*.

The bleaching effluents which exhibit a rec⁻/rec⁺ ratio greater or equal to 1.2 may be considered genotoxic, ie able to alter and damage the DNA in the bacteria studied. It is possible to note that in the raw acid bleaching effluent are present compounds that produced an interaction that affected the DNA (ratio equal to 1.33). By comparing this value with existing results in the literature, specifically the test conducted by Campos et al (2006), who

obtained a value $\text{rec}^-/\text{rec}^+$ 1.4, it is observed that in both cases there was a genotoxic effect by the effluent untreated.

With respect to UF 10 kDa can be observed that both the permeate and the retentate obtained showed an interaction affecting the bacterial DNA, then the ratio $\text{rec}^-/\text{rec}^+$ for these fractions corresponded to 1.23 and 1.26, respectively, both major the accepted limit (1.2). For the NF stage, it is observed that for the retentate the characteristics of DNA damage remained, giving a value of 1.24. However, for the permeate, Table 3 shows that through the NF was possible to remove these genotoxic characteristics of the acid bleaching effluent, obtaining a value of 1.18.

Table 3: Genotoxic activity of the acid bleaching effluent and permeates and retentantes of UF 10 kDa and NF.

Acid bleaching effluent	Ratio	Response
Raw bleaching effluent	1.33	Genotoxic
10 kDa	P 1.23	Genotoxic
	R 1.26	Genotoxic
NF	P 1.18	Non genotoxic
	R 1.24	Genotoxic

4.4 TEST AMES

Due to the presence of genotoxicity in the samples studied by test rec with *B. subtilis* and in order to obtain more information about the feature of genotoxicity/mutagenicity present in the effluents from the acid stage of kraft pulp bleaching was carried out the test Ames, using the test Muta-ChromoPlate. This test determines whether the effluent present mutagenicity. In addition, this test has been widely used for the evaluation of effluents from kraft pulp bleaching process, using up to 80 % of the cases studied (Helma et al., 1996). Table 4 shows the mutagenic activity as result of exposure of *Salmonella typhimurium* TA-100 strains to the raw acid bleaching effluent and permeates and retentates obtained in stage UF 10 kDa and NF.

Results obtained without addition of S9 demonstrated clear mutagenic response of T100 strain (ie. $\text{MR}>2$) from exposure of raw acid bleaching effluent crude, which slightly decreased through membrane filtration sequence. Furthermore, when comparing the results with addition of metabolic activation, is possible to appreciate that the different fractions of acid bleaching effluent present pro-mutagenic compounds, which are not removed by the membrane filtration sequence. Thus, it is possible to confirm that the raw acid bleaching effluent, permeates and retentates of the membrane filtration of UF 10 kDa and NF showed strong mutagenicity characteristics even at a 1:10 dilution. This mutagenic activity was

demonstrated by the ability of *S. typhimurium* T100 strain to detect the substitution on the base pairs of DNA as mutation mechanism.

Helma et al. (1996), Kotelevtsev et al (2000), Stepanova et al. (2000) observed by Ames test, that the effluents from the cellulose bleaching exhibited high mutagenic activity to *S. typhimurium* TA100 strain in the absence and presence of metabolic activation, confirming the results obtained in this study. Another study by Rao et al (1994), who used adsorption resins XAD-4 and XAD-8 in order to concentrate mutagenic compounds present in the effluent from the cellulose bleaching, also proved positive for mutagenicity by test Ames without addition of S9 enzyme activation; these authors concluded that the mutagenic activity was due to polar organic compounds soluble in water and acidic compounds. Similar conclusion reported by Metcalfe et al (1995) after concentration mutagenic compounds in XAD-4 and XAD-7 resin, who performed the Ames test with *S. typhimurium* TA100 strain and moreover indicated that non-polar compounds also contribute to mutagenicity of the effluent, which include mainly chloroacetones.

Table 4: Mutagenic activity of the acid bleaching effluent and permeates and retentates of 10 kDa and NF filtration using Muta-ChromoPlate Dilution 1:10.

Acid bleaching effluent	Ratio	
	T100	T100+S9
Raw bleaching effluent	5.8	3.4
10 kDa	P	5.8
	R	4.8
NF	P	4.4
	R	4.6

4.5 MICROTOX

4.5.1 Membrane filtration

For the toxicity assessment contained in acid and alkaline bleaching effluents treated by membrane filtration was used the test Microtox[®], which consists in the use of the marine bacterium *Vibrio fischeri*, which is capable of emitting light in condition natural, thus a decrease in bioluminescence of the bacterium is used as a measure of acute toxicity contained in both bleaching effluents and permeates and retentates obtained from each filtration stage. Figure 2 shows the percentage inhibition of the bioluminescence of *V. fischeri* bacterium after 15 min of exposure to raw bleaching effluents, permeates and retentates from acid (Figure 2a) and alkaline (Figure 2b) stage. As is possible to appreciate in the figure, the inhibition of the bioluminescence of *V. fischeri* considerably reduced through the membrane filtration sequence, due to the compounds having acute toxicity for

V. fischeri are retained at each stage of filtration, such as show the highest percentage of inhibition of bioluminescence by retentates exhibited by both bleaching effluents at various stages of membrane filtration.

In the case of acid bleaching effluent, the inhibition of *V. fischeri* bioluminescence decreased from 92.2 % in the raw bleaching effluent up to 23.3 % in the RO filtration permeate. In addition, the alkaline bleaching effluent, had a similar behavior and exhibited a decrease of the acute toxicity, expressed as percent inhibition of *V. fischeri* bioluminescence, which ranged from 89.6 % in the raw bleaching effluent up to 11.4 % in the permeate obtained in the RO stage. These results confirm that the high molecular weight compounds, which are present in both bleaching effluents and the permeate obtained in the UF stages, are those having the greater acute toxicity associated with these bleaching effluents. In this context, it is possible to emphasize the effect of the resin acids as responsible for a significant toxicity as assessed according to the decrease of bioluminescence of *V. fischeri* (McMartin et al., 2003) and to the being high molecular weight compounds, may be mainly related to acute toxicity recorded in both bleaching effluents and permeate obtained in steps UF. The lower acute toxicity by the alkaline permeate from RO stage, compared with that recorded for the acid bleaching effluent can be associated with the lower aliphatic carboxylic acid concentration recorded by this permeate considering that aliphatic carboxylic acids have been described as organic compounds with very low toxicity to marine bacterium *V. fischeri* (Dirany et al., 2012).

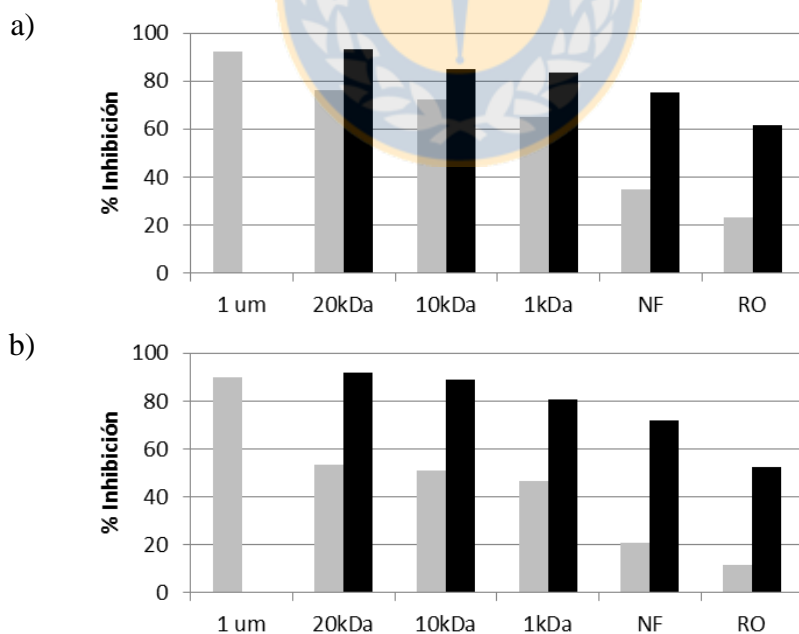


Figure 2: Evaluation of the bioluminescence inhibition of *Vibrio fischeri* during the membrane filtration sequence for acid (a) and alkaline (b) bleaching effluent. Time exposure of 15 min. *Gray bars*: permeate; *black bars*: retentates.

4.5.2 Anodic oxidation

To evaluate the effect of the application of electrochemical treatment with AO-H₂O₂ in the removal of the toxicity contained in both bleaching effluents and their filtration permeates, the test Microtox[®] was used for the evaluation of acute toxicity with marine bacteria *V. fischeri*. Test Microtox[®] has been previously used in a variety of applications, ranging from the ecotoxicological assessment to evaluating AOPs and biological treatments as tools for detoxification of wastewater, chemicals and metals (Dirany et al., 2011; Foreman et al., 2011; Lu et al., 2011; Antonopoulou et al., 2012; Dirany et al., 2012; Liu et al., 2012; Piętko-Ottlik et al., 2012; Oztekin & Sponza, 2013). Figure 3 shows the inhibition of the bioluminescence of *V. fischeri* as a result of exposure during 15 min to both bleaching effluents and their filtration permeate of 10 kDa and NF treated by AO-H₂O₂. Such as is possible to appreciate in the figure, the inhibition of the bioluminescence of *V. fischeri* recorded for the acid bleaching effluent ranged from 92.7 to 62.7 % for the raw bleaching effluent, 70.6 to 34.9 % for the permeate of 10 kDa and 35.7 to 21.4 % for the NF permeate. In the case of alkaline bleaching effluent, the bioluminescence of *V. fischeri* decreased from 91.6 to 41.1 % for the raw bleaching effluent, from 52.6 to 19.8 % for the permeate of 10 kDa and from 27.8 to 7.0 % for the NF permeate.

Cellulose effluents obtained after of the primary treatment were subjected to toxicological evaluation by Microtox[®], registering a high acute toxicity associated with bioluminescence of *V. fischeri* (Middaugh et al., 1997). On the other hand, resin acids, which act as endocrine disruptors on organisms and are mainly related to the acute toxicity recorded in cellulose effluents of softwood, has been identified as responsible for a significant toxicity due to decreased bioluminescence of *V. fischeri*, however, this toxic effect has been reduced through the application of AOPs (McMartin et al., 2003).

Although the raw acid bleaching effluent reached 65 % mineralization during the electrochemical treatment with BDD/air-diffusion cathode and its filtration permeates of 10 kDa and NF recorded a removal of TOC equal to 65 and 50 %, respectively, with the same electrolysis conditions, the toxicity assessed according to the bioluminescence of *V. fischeri* declined in 32.4, 50.6 and 40 % for raw acid bleaching effluent, the acid permeate of 10 kDa and acid permeate of NF, respectively. This shows that, despite recording a high rate of mineralization, raw acid bleach effluent still has a high concentration of toxic compounds to *V. fischeri*, like its filtration permeates, because the operating conditions of the electrochemical treatment with BDD/air-diffusion cathode were insufficient to allow high rates of removal of toxic compounds that are present in them. It is also possible to appreciate that the inhibition of bioluminescent *V. fishceri* not registered a decrease during the first 2 hours of electrochemical treatment of raw acid bleaching effluent, on the contrary, an increase is recorded up to 95.5 % inhibition of bioluminescence, this might be related to the formation of intermediates during the oxidation of phenol, such as

hydroquinone and *p*-benzoquinone, because noted above that these reaction products have much higher levels of toxicity than phenol itself (Antonopoulou et al., 2012).

In relation to the application of electrochemical treatment with BDD/air-diffusion cathode to the raw alkaline bleaching effluent and its filtration permeates of 10 kDa and NF, was possible to achieve a significant removal of toxicity found in them. Thus, Figure 3 shows that AO-H₂O₂ allowed decrease 10.6 % the toxicity of the raw alkaline bleaching effluent during one hour of electrolysis, but then the toxicity increased to about 86.9 % of inhibition of bioluminescence of *V. fischeri* after 3 hours of electrochemical treatment, this may be associated with the formation of intermediate compounds with greater toxicity than that recorded by the compounds formed in the first hour of electrolysis (Lu et al., 2011; Antonopoulou et al., 2012), because has been demonstrated that treatment of organic pollutants with aromatic and/or cyclic structures by AOPs can lead to oxidation byproducts being more toxic than the initial molecules (Dirany et al., 2012). In the case of alkaline permeate of 10 kDa, the toxicity increased 30 min after application of AO-H₂O₂, this indicates that the intermediates produced during the electrochemical treatment exhibit greater toxicity to *V. fischeri* than the starting compounds from which were formed (Lu et al., 2011), then showed a steady decrease in the inhibition of bioluminescence, but recorded an increase in the inhibition of bioluminescence of *V. fischeri* after 7 hours of electrolysis, which is also associated with the formation of intermediates of reaction more toxic. Finally, the alkaline permeate of NF did not record a significant increase in toxicity during treatment with AO-H₂O₂, which can be related to the high formation of aliphatic carboxylic acids as intermediates of degradation, which have a very low toxicity to *V. fischeri* (Dirany et al., 2012).

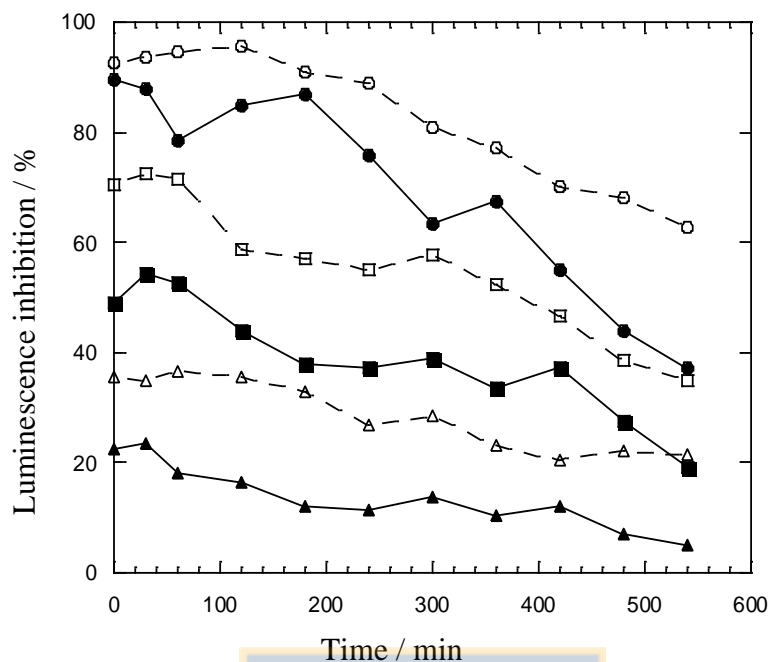


Figure 3: Evaluation of the luminescence inhibition of *Vibrio fischeri* during the electrochemical treatment of 200 cm³ of bleaching effluent with BDD/air-diffusion cathode at cell potential of 12 V and 25 °C. Time exposure of 15 min. Acid bleaching effluent (hollow symbols) and alkaline bleaching effluent (filled symbols). Hollow and filled circles: 1 μm; hollow and filled squares: 10 kDa; hollow and filled triangles: NF.

5. CONCLUSIONS

The raw acid bleaching effluent as well as the permeates and retentates obtained in UF 10 kDa and NF stages of the same bleaching effluent generated an inhibition of bacterial growth of *Escherichia coli* ATCC 25922 strain which is possible to associate to toxicity acute of such fractions to the bacterium strain used. The raw acid bleaching effluent, the permeate and retentates from the UF 10 kDa and the retentate obtained of the NF stage showed genotoxic activity when used test rec with *Bacillus subtilis*, but the permeate of the NF stage did not record this feature, due to the organic compounds with genotoxic activity to *B. subtilis* were retained by the NF membrane. The stages of UF 10 kDa and NF were not able remove the mutagenic activity caused by the organic compounds present in the raw acid bleaching effluent and permeates and retentates obtained at each filtration stage, which was evaluated by the test ames, using bacterium strain *Salmonella typhimurium* TA100. With increasing sequence of membrane filtration of acid and alkaline bleaching effluents evaluated in this study, it was possible to gradually decrease the inhibition of bioluminescence of *Vibrio fischeri*, thanks to the removal of organic compounds present in both bleaching effluents. Considerable decrease in toxicity contained in raw bleaching effluents and their filtration permeates according to bioluminescence of *V. fischeri* in test

Microtox[®] was recorded by the application of anodic oxidation, however, formation of byproducts more toxicity than the compounds initial during electrolysis of both bleaching effluents was observed.

6. REFERENCES

A.P.H.A. 2005. "Standard methods for the Examination of Water and Wastewater". Washington, USA 21th edition. A. P. H. Association. 1325.

Ali, M. & T. R. Srekrishnan. 2001. "Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review." *Advances in Environmental Research* 5(2): 175-196.

Ames, B., J. McCann & E. Yamasaki. 1975. "Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test." *Mutation Research* 31: 347-364.

Antonopoulou, M., V. Papadopoulos & I. Konstantinou. 2012. "Photocatalytic oxidation of treated municipal wastewaters for the removal of phenolic compounds: optimization and modeling using response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANNs)." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 87(10): 1385-1395.

Campos, V. L., J. Veas, C. A. Zaror & M. A. Mondaca. 2006. "Monitoring Phenolic Compounds During Biological Treatment of Kraft Pulp Mill Effluent Using Bacterial Biosensors." *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 77(3): 383-390.

Catalkaya, E. C. & F. Kargi. 2007. "Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study." *Journal of Hazardous Materials* 139(2): 244-253.

Chanworrawoot, K. & M. Hunsom. 2012. "Treatment of wastewater from pulp and paper mill industry by electrochemical methods in membrane reactor." *Journal of Environmental Management* 113(0): 399-406.

Ciputra, S., A. Antony, R. Phillips, D. Richardson & G. Leslie. 2010. "Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent." *Chemosphere* 81(1): 86-91.

Dirany, A., S. Efremova Aaron, N. Oturan, I. Sirés, M. A. Oturan & J. J. Aaron. 2011. "Study of the toxicity of sulfamethoxazole and its degradation products in water by a bioluminescence method during application of the electro-Fenton treatment." *Analytical*

and *Bioanalytical Chemistry* 400(2): 353-360.

Dirany, A., I. Sires, N. Oturan, A. Ozcan & M. A. Oturan. 2012. "Electrochemical Treatment of the Antibiotic Sulfachloropyridazine: Kinetics, Reaction Pathways, and Toxicity Evolution." *Environmental Science & Technology* 46(7): 4074-4082.

El-Ashtoukhy, E. S. Z., N. K. Amin & O. Abdelwahab. 2009. "Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor." *Chemical Engineering Journal* 146(2): 205-210.

Eskelinen, K., H. Särkkä, T. A. Kurniawan & M. E. T. Sillanpää. 2010. "Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study." *Desalination* 255(1-3): 179-187.

Fang, Y. X., G. G. Ying, L. J. Zhang, J. L. Zhao, H. C. Su, B. Yang & S. Liu. 2012. "Use of TIE techniques to characterize industrial effluents in the Pearl River Delta region." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 76: 143-152.

Fontanier, V., V. Farines, J. Albet, S. Baig & J. Molinier. 2006. "Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents." *Water Research* 40(2): 303-310.

Foreman, A. L., L. Phillips, V. G. Kanellis, D. Hammoudeh, C. Naumann, H. Wong, R. Chisari, D. B. Hibbert, G. S. H. Lee, R. Patra, M. Julli, J. Chapman, A. R. Cooke & C. G. dos Remedios. 2011. "A DNA-based assay for toxic chemicals in wastewater." *Environmental Toxicology and Chemistry* 30(8): 1810-1818.

Helma, C., V. Mersch-Sundermann., V.S. Houk., U. Clasbrenner., C. Klein., L. Wenqing., F. Kassie., R. Schulte-Hermann. & S. Knasmuller. 1996. Comparative evaluation of four bacterial assays for the detection of genotoxic effects in the dissolver water phases of aqueous matrices. *Environ. Science & Technology* 30: 897-907.

Jamil, T. S., M. Y. Ghaly, I. E. El-Seesy, E. R. Souaya & R. A. Nasr. 2011. "A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 185(1): 353-358.

Karrasch, B., O. Parra, H. Cid, M. Mehrens, P. Pacheco, R. Urrutia, C. Valdovinos & C. 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(1-3): 194-208.

Khansorthong, S. & M. Hunsom. 2009. "Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique." *Chemical Engineering Journal* 151(1-3): 228-234.

Kotelevtsev, S.V., O.O.P. Hänninen., P.A. Lindström-Seppä., S.E. Huuskonen., L.I. Stepanova., V.M. Glaser. & A.M. Beim. 2000. "Mutagenicity of bleached and unbleached effluents from Baikalsk pulp and paper mill at Lake Baikal, Russia". *Aquatic Ecosystem Health and Management* 3: 95-104.

Liu, K., F. A. Roddick & L. Fan. 2012. "Impact of salinity and pH on the UVC/H₂O₂ treatment of reverse osmosis concentrate produced from municipal wastewater reclamation." *Water Research* 46(10): 3229-3239.

Lu, L.-A., Y.-S. Ma, M. Kumar & J.-G. Lin. 2011. "Photo-Fenton pretreatment of carbofuran – Analyses via experimental design, detoxification and biodegradability enhancement." *Separation and Purification Technology* 81(3): 325-331.

Mahesh, S., B. Prasad, I. D. Mall & I. M. Mishra. 2006. "Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 1. COD and color removal." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(8): 2830-2839.

Mänttari, M., T. Pekuri & M. Nyström. 2004. "NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry." *Journal of Membrane Science* 242(1-2): 107-116.

Mänttari, M., M. Kuosa, J. Kallas & M. Nyström. 2008. "Membrane filtration and ozone treatment of biologically treated effluents from the pulp and paper industry." *Journal of Membrane Science* 309(1-2): 112-119.

Mazza, G. 1982. "Bacillus subtilis "rec Assay" Test with Isogenic Strains." *Applied and Environmental Microbiology* 3: 177-184.

McMartin, D. W., J. V. Headley, T. R. Neu & D. A. Friesen. 2003. "Photolysis and Biodegradation of Selected Resin Acids in River Saale Water, Germany." *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 38(12): 2727-2747.

Metcalf, C.D., M. Nanni., N. Scully. 1995. Carcinogenicity and mutagenicity testing of extracts from bleached kraft mill effluent. *Chemosphere* 30(6): 1085-1095.

Middaugh, D. P., N. Beckham, J. W. Fournie & T. L. Deardorff. 1997. "Evaluation of

Bleached Kraft Mill Process Water Using Microtox®, *Ceriodaphnia dubia*, and *Menidia beryllina* Toxicity Tests." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 32(4): 367-375.

Mortelmans, K. & E. Zeiger. 2000. "The Ames *Salmonella*/microsome mutagenicity assay". *Mutation Research* 445: 29-60.

Oztekin, R. & D. T. Sponza. 2013. "Treatment of wastewaters from the olive mill industry by sonication." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 88(2): 212-225.

Patel, U. D. & S. Suresh. 2008. "Electrochemical treatment of pentachlorophenol in water and pulp bleaching effluent." *Separation and Purification Technology* 61(2): 115-122.

Piętka-Ottlik, M., R. Frąckowiak, I. Maliszewska, B. Kołwzan & K. A. Wilk. 2012. "Ecotoxicity and biodegradability of antielectrostatic dicephalic cationic surfactants." *Chemosphere* 89(9): 1103-1111.

Pizzichini, M., C. Russo & C. D. Meo. 2005. "Purification of pulp and paper wastewater, with membrane technology, for water reuse in a closed loop." *Desalination* 178(1-3): 351-359.

Pokhrel, D. & T. Viraraghavan. 2004. "Treatment of pulp and paper mill wastewater--a review." *Science of the Total Environment* 333(1-3): 37-58.

Rao, S.S., B.K. Burnison., D.A. Rokosh. & C.M. Taylor. 1994. "Mutagenicity and toxicity assessment of pulp mill effluent". *Chemosphere* 28(10): 1859-1870.

Soloman, P. A., C. A. Basha, M. Velan & N. Balasubramanian. 2009. "Electrochemical degradation of pulp and paper industry waste-water." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84(9): 1303-1313.

Sponza, D. T. 2003. "Application of toxicity tests into discharges of the pulp-paper industry in Turkey." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 54(1): 74-86.

Stepanova, L.I., P. Lindstrom-Seppa., O.O. Hanninen., S.V. Kotelevtsev., V.M. Glaser., C.N. Novikov., A.M. Beim. 2000. "Lake Baikal: biomonitoring of pulp and paper mill waste water". *Aquatic Ecosystem Health and Management* 3: 259-269.

Vepsäläinen, M., H. Kivisaari, M. Pulliainen, A. Oikari & M. Sillanpaa. 2011. "Removal of toxic pollutants from pulp mill effluents by electrocoagulation." *Separation and Purification Technology* 81(2): 141-150.

CAPÍTULO X: DISCUSIÓN

1. RECUPERACIÓN DE AGUA PRESENTE EN EFLUENTES DE BLANQUEO ECF DE CELULOSA KRAFT

El principal objetivo de esta tesis doctoral consiste en la evaluación técnica de la tecnología de filtración por membranas y oxidación anódica como herramientas que permitan la recuperación de agua desde efluentes de blanqueo de celulosa kraft. Estos sistemas de tratamiento de aguas residuales han sido seleccionados en este estudio debido a que presentan una gran ventaja, la cual consiste en la capacidad que poseen para depurar aguas residuales sin la necesidad de adicionar reactivos químicos durante el tratamiento, cuya presencia forzaría la implementación de sistemas de tratamiento posteriores, con el objeto de remover dichos agentes químicos desde el efluente de blanqueo tratado.

Actualmente, existen numerosos estudios que tienen por objeto remover los compuestos orgánicos presentes en efluentes de celulosa, a través de sistemas de filtración por membrana y AOPs (Pizzichini et al., 2005; Patel & Suresh, 2008; Soloman et al., 2009, Eskelinen et al., 2010); sin embargo, y como se ha mencionado anteriormente, la mayoría de éstos estudios se han focalizado en el efluente final, sin considerar que dicho efluente, al ser derivado del sistema de tratamiento biológico, el cual es ampliamente utilizado como tratamiento secundario en plantas de celulosa (Pokhrel & Viraraghavan, 2004; Gavrilescu et al., 2008), presenta una alta concentración de sólidos suspendidos, los cuales tienen un considerable efecto adverso sobre los sistemas de filtración por membrana y AOPs (Panizza & Cerisola, 2010). Por otro lado, la aplicación de sistemas de filtración por membrana al efluente secundario, no permitiría la recuperación de recursos energéticos, puesto que los compuestos orgánicos con mayor poder calorífico ya han sido degradados en el tratamiento biológico.

Es por esto que los efluentes de blanqueo ácido y alcalino, derivados de la etapa de oxidación con ClO_2 y extracción alcalina con H_2O_2 en la secuencia de blanqueo ECF, respectivamente, constituyen una excelente alternativa para la aplicación de sistemas de filtración por membrana y EAOPs, puesto que constituyen las aguas residuales con mayor volumen y concentración de materia orgánica dentro del proceso productivo de celulosa kraft blanqueada, por lo que, además de permitir la recuperación de agua para su posterior reutilización dentro del proceso productivo, también permitirían la recuperación de recursos con potencial químico y/o energético.

Para llevar a cabo el objetivo propuesto, se evaluó la capacidad de sistemas de filtración por membrana, a través de la utilización de membranas con distintos tamaños de corte (UF, NF y RO), para la recuperación de agua presente en efluentes de blanqueo ECF, evaluando los

factores y/o parámetros operacionales con mayor influencia sobre el desempeño de estos sistemas de tratamiento (Capítulo IV).

Los resultados obtenidos permitieron la identificación de las membranas más adecuadas para su utilización en el tratamiento de los efluentes de blanqueo, con vistas a la recuperación del recurso hídrico. Dentro de este contexto, las membranas de UF de 10 kDa y NF (≥ 98 % MgSO_4) fueron seleccionadas para constituir la secuencia de filtración por membranas propuesta en este estudio para la recuperación de agua desde efluentes de blanqueo ECF. La selección de la membrana de UF de 10 kDa se basó en su composición fisicoquímica, ya que al estar constituida por un material altamente hidrofílico como es la polisulfona (Weis et al., 2005; Puro et al., 2010), permitió obtener los mayores valores de densidad de flujo de permeado (J) en función del tiempo y en función del factor de reducción de volumen (VRF) registrados en este estudio, para ambos efluentes de blanqueo (Capítulo IV, Figuras 3 y 4). Sin embargo, los resultados obtenidos también permitieron comprobar que las membranas de UF no alcanzaron altos porcentajes de remoción de la materia orgánica contenida en ambos efluentes de blanqueo y solamente lograron un 52 y un 60 % de remoción de la DQO presente en el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente (Capítulo IV, Tabla 7); esto forzó la necesidad de implementar una segunda etapa de filtración, utilizando una membrana de NF (≥ 98 % MgSO_4), puesto que presentó los menores porcentajes de fouling (2.2 y 4.5 % para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente) registrados en este estudio (Capítulo IV, Tabla 5), permitiendo obtener una producción de permeado relativamente constante para ambos efluentes de blanqueo (Capítulo IV, Figuras 3 y 4).

De este modo, efluentes de blanqueo ácido y alcalino fueron sometidos a sistemas de filtración por membrana, utilizando las membranas seleccionadas de UF (10 kDa) y NF (≥ 98 % MgSO_4), con el objeto de evaluar la secuencia de filtración por membranas propuesta en este estudio como parte de la estrategia para la recuperación de agua desde efluentes de blanqueo ECF. La caracterización fisicoquímica y secuencia de filtración por membranas fue llevada a cabo de acuerdo a la metodología utilizada en el Capítulo IV.

La Tabla 1 muestra la caracterización fisicoquímica de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino utilizados en esta propuesta. Como es posible observar en la tabla, la concentración de materia orgánica, expresada por su concentración de TOC, el cual alcanza un valor de 623.1 y 714.4 mg C dm^{-3} para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente, es considerablemente mayor que la concentración de TOC registrada en ambos efluentes de blanqueo utilizados en el Capítulo IV (499.4 y 594.1 mg C dm^{-3} para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente), debido a que las características fisicoquímicas de un efluente de blanqueo están directamente relacionadas con la materia prima utilizada en el proceso, además de las condiciones operacionales, por lo que la utilización de una materia prima con distintas condiciones de crecimiento y ubicación geográfica, además de

la variación en las condiciones operacionales propias del proceso productivo de la planta de celulosa serían las responsables de las diferentes características fisicoquímicas de los efluentes de blanqueo evaluados en la estrategia para la recuperación de agua.

Tabla 1: Caracterización fisicoquímica de efluentes de blanqueo de ácido y alcalino.

Parámetro	Efluente de blanqueo ácido	Efluente de blanqueo alcalino
pH	2.26	10.29
Conductividad (mS cm⁻¹)	6.78	6.57
Cloruros (ppm)	438 ± 4	358 ± 2
Color (C.U.)	658 ± 5	1182 ± 7
DQO (mg O₂ dm⁻³)	2344 ± 5	2569 ± 12
DBO₅ (mg O₂ dm⁻³)	769 ± 7	1179 ± 3
IB*	0.33	0.46
TOC (mg C dm⁻³)	623.1 ± 0.7	714.4 ± 1.1
AOX (mg dm⁻³)	43.5 ± 0.3	35.3 ± 0.2

* Índice de biodegradabilidad

Al igual que en el Capítulo IV, los efluentes de blanqueo fueron sometidos a una secuencia de filtración por membranas evaluando la densidad de flujo de permeado en función del tiempo de filtración y en función del factor de reducción de volumen (VRF), con membranas de UF (10 kDa) y NF (≥ 98 % MgSO₄). La Figura 1 muestra la densidad de flujo de permeado (J) en función del tiempo de filtración del efluente de blanqueo ácido y alcalino, con las membranas seleccionadas. Para el efluente de blanqueo ácido, J varió desde 216 hasta 109 dm³ m⁻² h⁻¹ en la etapa de UF 10 kDa, mientras que en la etapa de NF se registró una variación en J desde 86 hasta 67 dm³ m⁻² h⁻¹. Para el efluente de blanqueo alcalino, la variación en J registrada durante la filtración con las membranas de UF 10 kDa y NF fue desde 139 hasta 131 dm³ m⁻² h⁻¹ y desde 115 hasta 121 dm³ m⁻² h⁻¹, respectivamente.

Como es posible observar en la Figura 1, la membrana de UF 10 kDa presentó valores de J considerablemente menores a los registrados en el Capítulo IV para ambos efluentes de blanqueo, los cuales correspondieron a una variación desde 499 hasta 406 dm³ m⁻² h⁻¹, para el efluente de blanqueo ácido y desde 508 a 406 dm³ m⁻² h⁻¹, para el efluente de blanqueo alcalino (Capítulo IV, Figura 3). Este comportamiento sería producto de la mayor concentración de materia orgánica (2344 y 2569 mg O₂ dm⁻³ de DQO para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente) presente en la alimentación durante la etapa de UF 10 kDa (Tabla 1), puesto que ésta mayor concentración de materia orgánica en la alimentación generó la disminución en la producción de permeado durante (Nordin &

Jonsson, 2006). En el Capítulo IV, la alimentación de la etapa de UF de 10 kDa correspondió al permeado obtenido previamente en una etapa de filtración con la membrana UF 20 kDa, etapa de filtración que permitió obtener un 10 y 19 % de remoción de la materia orgánica contenida en los efluentes de blanqueo crudos de la etapa ácida y alcalina, respectivamente (Capítulo IV, Tabla 6). Sin embargo, en la secuencia de filtración propuesta en este estudio, no se seleccionó la membrana de UF de 20 kDa, por lo que ambos efluentes de blanqueo fueron sometidos directamente a una etapa de UF con la membrana de 10 kDa.

Con respecto a la etapa de NF, se registró un comportamiento similar al obtenido con la etapa de UF de 10 kDa, puesto que los valores de J registrados en el Capítulo IV durante la etapa de NF de ambos efluentes de blanqueo correspondieron a variaciones desde 116 a 82 $\text{dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para el efluente de blanqueo ácido y desde 136 a 142 $\text{dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para el efluente de blanqueo alcalino (Capítulo IV, Figura 3). Este comportamiento también estaría relacionado con la mayor concentración de materia orgánica presente en la alimentación de NF (TOC correspondiente a 480.7 y 457.6 mg C dm^{-3} , para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente), debido a la ausencia de una etapa de filtración intermedia con la membrana de UF 1 kDa, la cual fue utilizada en el estudio realizado en el Capítulo IV. Del mismo modo, también se confirman los bajos flujos de permeado obtenidos con membranas de NF durante la filtración de efluentes de celulosa (Mänttari et al., 2002), principalmente en condiciones ácidas, debido a valores de J obtenidos por el efluente de blanqueo ácido en la etapa de NF (desde 86 hasta 67 $\text{dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$).

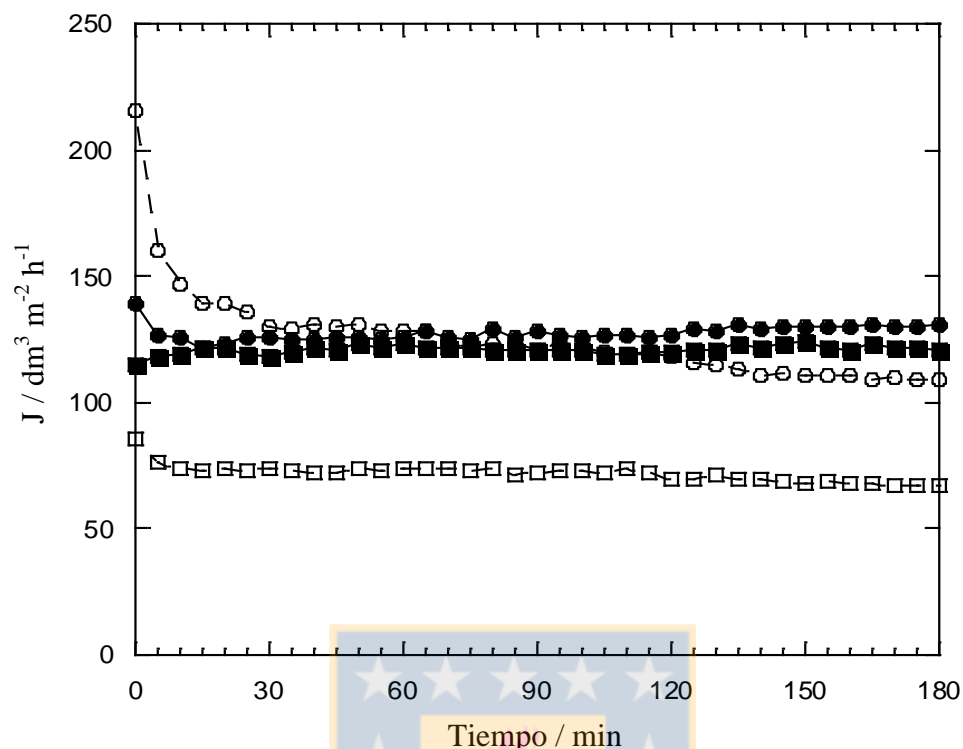


Figura 1: Densidad de flujo de permeado (J) en función del tiempo de filtración para el efluente de blanqueo ácido (símbolos blancos) y alcalino (símbolos negros). Membrana de UF (10 kDa) (○, ●); membrana de NF (≥98% MgSO₄) (□, ■).

La Figura 2 muestra los valores de J en función del VRF para los experimentos en modo concentración de ambos efluentes de blanqueo, los cuales fueron realizados hasta alcanzar un VRF de 10. El efluente de blanqueo ácido registró una disminución en J desde 157 hasta 31 dm³ m⁻² h⁻¹ durante la UF 10 kDa, mientras que en la etapa de NF, J disminuyó desde 88 hasta 6 dm³ m⁻² h⁻¹. Para el efluente de blanqueo alcalino, la reducción en J en la etapa de UF 10 kDa fue desde 138 hasta 52 dm³ m⁻² h⁻¹ y desde 120 hasta 10 dm³ m⁻² h⁻¹, durante la etapa de filtración con la membrana de NF.

Al igual que en los experimentos realizados en modo recirculación, se registró una menor producción de permeado para ambos efluentes de blanqueo, en comparación con los valores de J obtenidos en el Capítulo IV, tales como variaciones en J desde 442 (VRF 1) hasta 317 dm³ m⁻² h⁻¹ (VRF 16.4) para el efluente de blanqueo ácido y desde 471 (VRF 1) hasta 213 dm³ m⁻² h⁻¹ (VRF 17.1) durante la etapa de UF 10 kDa; mientras que en la etapa de NF J varió desde 106 y 140 dm³ m⁻² h⁻¹ (VRF 1), para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente hasta 16 dm³ m⁻² h⁻¹ (VRF 7.9) para el efluente de blanqueo ácido y a 35 L m⁻² h⁻¹ para el efluente de blanqueo alcalino con VRF 8.4 (Capítulo IV, Figura 4). Este fenómeno también estaría relacionado con la ausencia de una etapa de filtración previa como es la UF 20 kDa, además de la mayor concentración de materia orgánica,

caracterizada por una DQO de 2344 y 2569 mg O₂ dm⁻³, presente en la alimentación de la etapa de UF 10 kDa.

Por otro lado, el efluente de blanqueo alcalino, a pesar de presentar una mayor concentración de materia orgánica que el efluente de blanqueo ácido (TOC de 623.1 y 714.4 mg C dm⁻³, para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente), registró una mayor producción de permeado en las etapas de UF 10 kDa (desde 138 hasta 52 dm³ m⁻² h⁻¹) y NF (desde 120 hasta 10 dm³ m⁻² h⁻¹). El pH del efluente de blanqueo alcalino (10.29) sería el responsable de los valores de J registrados en modo concentración en las etapas de UF 10 kDa y NF, puesto que condiciones de pH ácido favorecen la formación de fouling (Nordin & Jonsson, 2006; Bodalo et al., 2009), como es el caso del efluente de blanqueo ácido (pH 2.26).

Con respecto a la producción de permeado obtenida en la etapa de NF, ambos efluentes registraron una considerable disminución en los valores de J hasta alcanzar un VRF 10. En el caso del efluente de blanqueo ácido, J disminuyó en un 93 %, mientras que en el efluente de blanqueo alcalino la reducción de J alcanzó un 92 %. Este comportamiento confirma que la producción de permeado es afectada negativamente durante la filtración de ambos efluentes de blanqueo, debido a la formación de fouling en las membranas de NF durante la filtración de efluentes celulósicos (Mänttari et al., 2002, 2006).

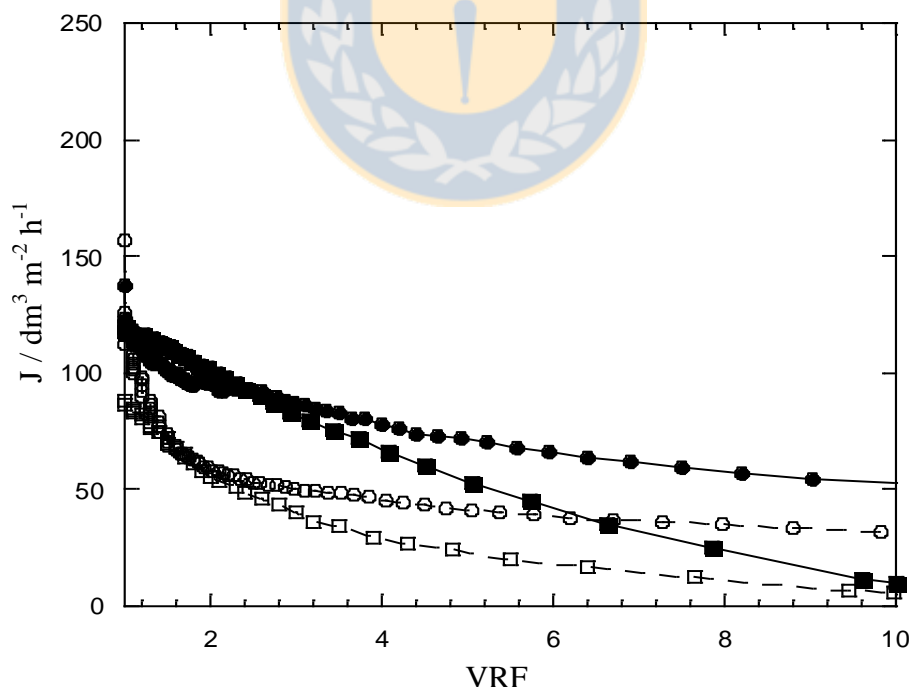


Figura 2: Densidad de flujo de permeado (J) en función del VRF para el efluente de blanqueo ácido (símbolos blancos) y alcalino (símbolos negros). Membrana de UF (10 kDa) (○, ●); membrana de NF (≥98% MgSO₄) (□, ■).

El porcentaje de fouling y de retención también fue evaluado en cada etapa de filtración de ambos efluentes de blanqueo con el objeto de evaluar el desempeño de la secuencia de filtración por membranas propuesta. La Tabla 2 muestra el fouling (%) y retención (%) registrada durante la filtración por membranas UF 10 kDa y NF (≥ 98 % MgSO_4) de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.

Es posible notar en la tabla que el fouling obtenido con la membrana de UF (17.5 y 31.9 % para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente) es mayor al registrado en la etapa de NF (10.7 y 8.1 % para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente) para ambos efluentes de blanqueo. Esto indica la presencia de una alta concentración de compuestos orgánicos con una masa molar mayor a 10 kDa en ambos efluentes de blanqueo (Nuortila-Jokinen et al., 2003), lo cual se puede confirmar con los altos porcentajes de retención en la misma etapa de filtración (20.5 y 30.8 % para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente), principalmente en el efluente de blanqueo alcalino, el cual registró 10.3 % más de retención de compuestos orgánicos en la etapa de UF 10 kDa, en comparación con el efluente de blanqueo ácido. Además, el porcentaje de fouling registrado por el efluente de blanqueo alcalino en la etapa de UF 10 kDa es incluso mayor al registrado por la misma membrana en el Capítulo IV (24.4 %, Capítulo IV, Tabla 5), debido a la ausencia de una etapa de UF previa de 20 kDa. En relación al fouling obtenido en la etapa de NF, es posible observar que el efluente de blanqueo ácido registró mayor porcentaje de fouling que el efluente de blanqueo alcalino, esto tiene relación con la mayor disminución en J registrada en función del VRF por el efluente de blanqueo ácido (Figura 2), además de coincidir con el mayor porcentaje de retención de materia orgánica registrada por el mismo efluente (54.8 y 34 % de retención para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente), ya que una mayor formación de fouling genera un aumento en la retención de solutos durante la filtración de efluentes de celulosa (Mänttari et al., 2002).

Tabla 2: Fouling (%) y Retención (%) de las membranas de filtración seleccionadas para la propuesta de recuperación de agua desde efluentes de blanqueo ácido y alcalino.

Membrana (MWC0)	Efluente de blanqueo ácido		Efluente de blanqueo alcalino	
	Fouling (%)	Retención (%)	Fouling (%)	Retención (%)
10 kDa	17.5	20.5	31.9	30.8
NF	10.7	54.8	8.1	34.0

La Figura 3 muestra el balance de agua y contenido de materia orgánica, expresada como TOC, en las corrientes de alimentación, permeado y retentado para ambos efluentes de blanqueo, el cual fue realizado con el objeto de conocer los respectivos volúmenes de agua obtenidos en cada etapa de filtración y sus correspondientes cargas orgánicas. De este modo, es posible notar en la figura que, para un mismo volumen de alimentación, permeado

y retentado, la secuencia de filtración por membranas propuesta permite una mayor remoción de materia orgánica en el efluente de blanqueo alcalino (78.6 y 92.1 % de remoción de TOC en el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente), debido a la presencia de compuestos orgánicos con una mayor masa molar, además de las condiciones de pH del efluente de blanqueo alcalino, las cuales favorecen la retención de compuestos orgánicos (Mänttari et al., 2002). Por otro lado, la Figura 3 también muestra que el retentado alcalino de UF presenta la mayor concentración de materia orgánica (21426 mg C), convirtiéndose en una excelente alternativa para la obtención de energía al ser potencialmente derivado a la caldera de biomasa.

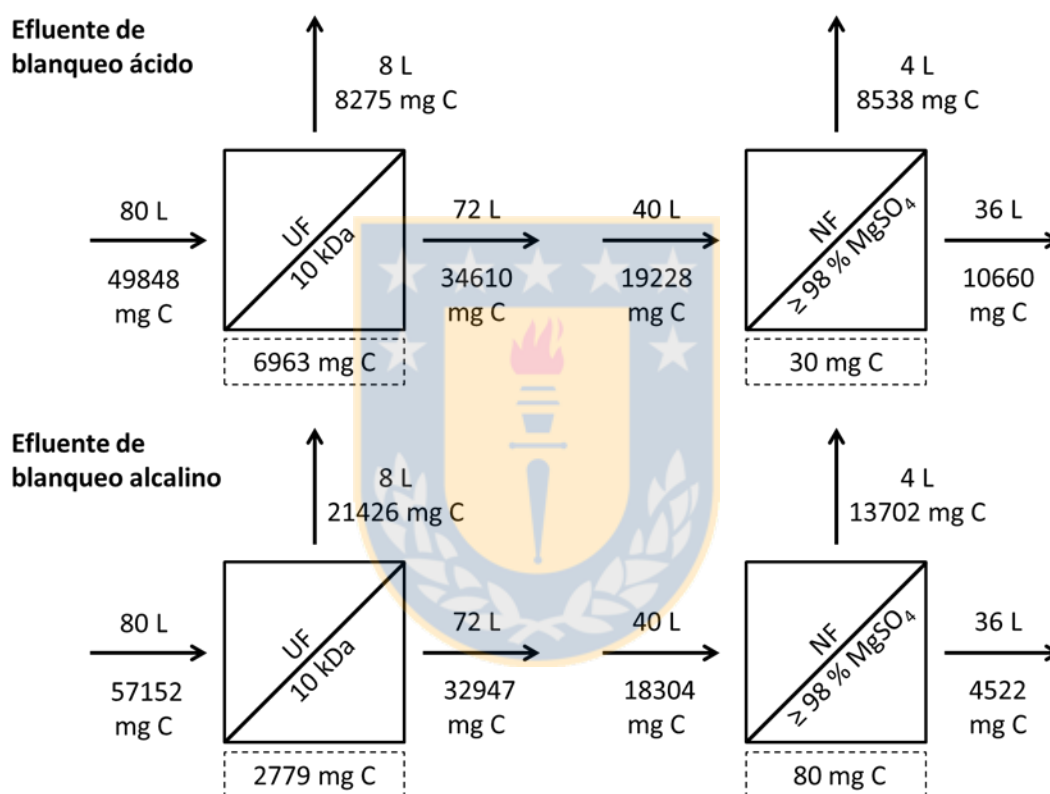


Figura 3: Balance de agua y TOC (mg C dm^{-3}) durante la UF y NF de efluentes de blanqueo ácido y alcalino. Cuadros punteados representan la diferencia de TOC entre las corrientes de entrada (alimentación) y salida (permeado y retentado) en cada etapa de filtración.

La Tabla 3 muestra la caracterización fisicoquímica de los permeados y retentados obtenidos en cada etapa de filtración por membranas de UF (10 kDa) y NF ($\geq 98\% \text{MgSO}_4$) de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino. Las aguas con potencial reutilizable deben cumplir con estándares de calidad fisicoquímica que permitan su reúso en el proceso productivo, de tal manera de no afectar la calidad del producto final además de no causar problemas operacionales e incrementar la corrosión de los equipos (Gavrilescu et al., 2008; Shukla et al., 2009). De acuerdo a lo indicado por investigadores que han estudiado la

aplicación de sistemas de filtración por membrana para la recuperación de agua desde efluentes de pulpa y papel, el agua potencialmente reutilizable necesariamente debe estar libre de color, AOX, metales pesados y químicos (Shukla et al., 2009), destacándose los siguientes requerimientos de calidad de agua: conductividad $<500 \mu\text{S cm}^{-1}$, cloruros <50 ppm (Ordoñez et al., 2010). Sistemas de UF han registrado una completa remoción de DQO, permitiendo porcentajes de recuperación de agua entre 83 y 86 % (Karthik et al., 2011); mientras que permeados de RO con $25 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$ de DQO, $1.08 \text{ mg C dm}^{-3}$ de TOC y conductividad igual a $70.7 \mu\text{S cm}^{-1}$ han sido indicados como permeados con características óptimas para su reutilización dentro del proceso productivo, permitiendo la recuperación de más del 80 % de las aguas residuales (Pizzichini et al., 2005). Dentro de este contexto y de acuerdo a la Tabla 3, es posible confirmar que la secuencia de filtración por membranas propuesta no cumple con los estándares de calidad de agua para su potencial reutilización en el proceso productivo, es por esto que la estrategia de recuperación de agua desde efluentes de blanqueo ECF propuesta en este estudio consta de una segunda parte, la cual consiste en la aplicación de oxidación anódica para la depuración de los permeados obtenidos en la etapa de NF de ambos efluentes de blanqueo, con el objeto de cumplir los requerimientos de calidad de agua que permitan su reciclaje.



Tabla 3: Caracterización fisicoquímica de los permeados y retentados obtenidos durante los experimentos de filtración por membranas, para los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.

Membrana		Efluente de blanqueo ácido								
(MWCO)	pH	Conductividad (mS cm ⁻¹)	Cl ⁻ (ppm)	Color (C.U.)	DQO (mg O ₂ dm ⁻³)	DBO ₅ (mg O ₂ dm ⁻³)	IB	TOC (mg C dm ⁻³)	AOX (mg dm ⁻³)	
1 μm		2.26	6.78	438 ± 4	658 ± 5	2344 ± 5	769 ± 7	0.33	623.1 ± 0.7	43.5 ± 0.3
10kDa	P	2.30	5.51	346 ± 3	439 ± 5	1865 ± 13	713 ± 4	0.38	480.7 ± 0.5	23.8 ± 0.2
	R	2.13	9.34	472 ± 3	2291 ± 8	6470 ± 7	998 ± 12	0.15	1034.4 ± 1.3	194.7 ± 0.3
NF	P	2.31	3.56	225 ± 2	213 ± 3	843 ± 5	532 ± 5	0.63	296.1 ± 0.3	9.6 ± 0.1
	R	2.16	21.82	770 ± 4	2954 ± 7	10778 ± 7	3088 ± 4	0.29	2134.4 ± 0.9	127.4 ± 0.2
Membrana		Efluente de blanqueo alcalino								
(MWCO)	pH	Conductividad (mS cm ⁻¹)	Cl ⁻ (ppm)	Color (C.U.)	DQO (mg O ₂ dm ⁻³)	DBO ₅ (mg O ₂ dm ⁻³)	IB	TOC (mg C dm ⁻³)	AOX (mg dm ⁻³)	
1 μm		10.29	6.57	358 ± 2	1182 ± 7	2569 ± 12	1179 ± 3	0.46	714.4 ± 1.1	35.3 ± 0.2
10kDa	P	9.82	5.52	274 ± 2	712 ± 6	1778 ± 14	1013 ± 8	0.57	457.6 ± 0.7	15.1 ± 0.1
	R	10.35	8.55	401 ± 3	5158 ± 9	9506 ± 5	1948 ± 10	0.20	2678.3 ± 1.1	206.3 ± 0.2
NF	P	8.55	1.88	176 ± 1	326 ± 5	1174 ± 5	823 ± 11	0.70	125.6 ± 0.4	4.2 ± 0.1
	R	10.19	28.9	417 ± 3	5302 ± 8	7069 ± 12	2523 ± 9	0.36	3425.5 ± 0.8	103.5 ± 0.3

*P: Permeado; R: Retentado; IB: Índice de biodegradabilidad.

Dentro de los distintos EAOPs evaluados en el Capítulo V para el tratamiento de agua de proceso de plantas de celulosa, la oxidación anódica fue seleccionada por sobre el proceso electro-Fenton y fotoelectro-Fenton, debido a los resultados obtenidos, los cuales demostraron una alta tasa de reacción de los compuestos orgánicos presentes en el medio con los radicales hidroxilo heterogéneos BDD($\cdot\text{OH}$), además de una muy baja tasa de reacción con los radicales hidroxilo homogéneos formados desde reacción Fenton, debido a la desaparición del H_2O_2 electrogenerado en el cátodo, como consecuencia de su reacción con HClO (Salazar et al., 2013).

Por otro lado, se evaluó la capacidad de distintos ánodos activos y no activos durante la aplicación de oxidación anódica para la depuración de efluentes de blanqueo ácido y alcalino y sus permeados de filtración. Dentro de este contexto, ánodos activos como Pt, grafito, DSA- RuO_2 y DSA-Pt fueron evaluados (Capítulos V, VI, VII y VIII), además de la evaluación de un ánodo no activo como es el BDD (Capítulo V y VIII), registrándose una baja habilidad oxidativa de los radicales hidroxilo MO_{x+1} generados en los ánodos activos (Panizza & Cerisola, 2009), en comparación con la mayor producción de los altamente reactivos oxidantes $\cdot\text{OH}$ generados en el ánodo BDD (Brillas et al., 2004b; Cavalcanti et al., 2013), razón por la cual este ánodo fue seleccionado para llevar a cabo la oxidación anódica de los permeados obtenidos en la etapa de NF. Asimismo, los resultados obtenidos en el Capítulo VIII demostraron que no se justifica la utilización de un cátodo de difusión de O_2 para la generación de H_2O_2 durante la oxidación anódica de ambos efluentes de blanqueo, debido al bajo potencial redox estándar de este agente oxidante (Weast, 1977), confirmando, además, que los radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ son los principales agentes oxidantes de la materia orgánica contenida en los efluentes de blanqueo ácido y alcalino. Debido a esto, la oxidación anódica como parte de la propuesta para la recuperación de agua fue llevada a cabo utilizando un cátodo de acero inoxidable, el cual también fue evaluado en este estudio (Capítulos VI y VII).

Del mismo modo que en los capítulos VII y VIII, la oxidación anódica de los permeados de NF de ambos efluentes de blanqueo fue llevada a cabo conservando las condiciones de pH, conductividad y concentración de materia orgánica con las cuales fueron obtenidos, las que se encuentran detalladas en la Tabla 3. La Figura 4 muestra la remoción de TOC normalizada durante la aplicación de oxidación anódica a los efluentes de blanqueo ácido y alcalino, en función del tiempo (Figura 4a) y en función de la carga eléctrica específica (Figura 4b), con ánodo BDD, cátodo de acero inoxidable y una diferencia de potencial de 12 V. El permeado ácido de NF alcanzó un 94 % de mineralización con un valor de j de 22.5 mA cm^{-2} y un consumo de Q igual a 3.7 Ah dm^{-3} ; mientras que el permeado de NF del efluente de blanqueo alcalino alcanzó un 96 % de remoción de TOC, con j igual a 17.5 mA cm^{-2} y un consumo de Q de 3.1 Ah dm^{-3} .

Si bien, el permeado alcalino de NF alcanzó una mayor tasa de mineralización (96 %) con

una menor concentración de materia orgánica (TOC de $125.6 \text{ mg C dm}^{-3}$) que el permeado de NF del efluente de blanqueo ácido (TOC igual a $296.1 \text{ mg C dm}^{-3}$) (Tabla 3), también presentó una menor j durante la electrólisis (22.5 y 17.5 mA cm^{-2} para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente). Este comportamiento estaría relacionado con el pH del permeado alcalino de NF (8.55), ya que en condiciones de pH alcalinas incrementa la generación de radicales hidroxilo (Brillas et al., 2005; Muruganathan et al., 2007). Con respecto al consumo de Q durante la aplicación de oxidación anódica, el efluente de blanqueo ácido registró un mayor consumo de Q que el efluente de blanqueo alcalino (3.7 y 3.1 Ah dm^{-3} para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente), lo cual es producto de j relacionada con la mayor conductividad eléctrica (3.56 mS cm^{-1}) (Tabla 3).

Como se ha señalado anteriormente, las aguas con potencial reutilizable deben cumplir con estándares de calidad fisicoquímica que permitan su reutilización dentro del proceso productivo (Gavrilescu et al., 2008; Shukla et al., 2009), por lo que la secuencia de filtración por membranas propuesta en combinación con el proceso electrooxidativo permitirían la recuperación de agua desde ambos efluentes de blanqueo y su potencial reutilización dentro del proceso productivo de celulosa kraft blanqueada, debido a alta eficiencia para remoción de materia orgánica obtenida gracias a la aplicación de ambas tecnologías de tratamiento, tecnologías que permitieron obtener un efluente de blanqueo ácido con una concentración de TOC de $18.3 \text{ mg C dm}^{-3}$ y un efluente de blanqueo alcalino con una concentración de TOC igual a 5.5 mg C dm^{-3} , concentraciones que se encuentran dentro de los rangos reportados para agua óptima para ser reutilizada dentro del proceso productivo (Pizzichini et al., 2005). De este modo, para alcanzar tales concentraciones de TOC en los permeados de NF, el proceso de oxidación anódica debe ser aplicado hasta obtener un consumo mínimo de Q igual a 3.7 Ah dm^{-3} para el efluente de blanqueo ácido y 3.1 Ah dm^{-3} para el efluente de blanqueo alcalino, con el objeto de alcanzar los estándares de calidad fisicoquímica de agua para su potencial reutilización.

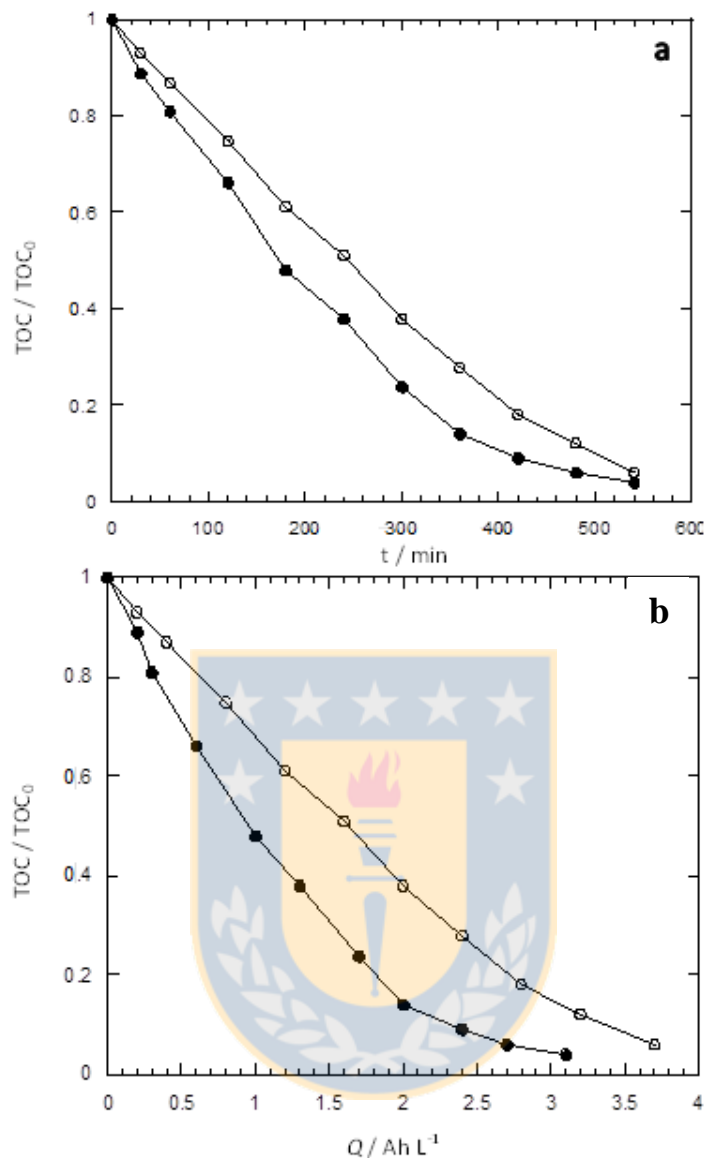


Figura 4: Efecto del tiempo de electrólisis (a) y carga eléctrica específica (b) sobre la remoción normalizada de TOC durante la aplicación de oxidación anódica a 200 cm³ de permeados de NF de efluentes de blanqueo ácido (○) y alcalino (●). Ánodo de BDD, cátodo de acero inoxidable, 25 °C.

Dentro de este contexto, la Figura 5 constituye la propuesta de este estudio para la recuperación de agua desde efluentes de blanqueo ECF. El volumen del efluente de blanqueo ácido corresponde al 47 % del efluente final, alcanzando 56400 m³ / d; mientras que el efluente de blanqueo alcalino, con un 35 % del efluente final, alcanza un volumen igual a 42000 m³ / d (CONAMA, 2004). VRF de 10 fue considerado en las etapas de UF y NF para ambos efluentes de blanqueo, además de un 10 % de pérdida de volumen durante la electrólisis de los permeados de NF.

Con las condiciones anteriormente mencionadas, el permeado de UF 10 kDa del efluente de blanqueo ácido alcanzaría un flujo igual a $50760 \text{ m}^3 / \text{d}$, el cual, al ser utilizado como alimentación en la etapa de NF, permitiría obtener un flujo de permeado de $45684 \text{ m}^3 / \text{d}$ y, después del proceso electrooxidativo, $41115 \text{ m}^3 / \text{d}$ de agua potencialmente reutilizable dentro del proceso productivo. Por otro lado, el efluente de blanqueo alcalino, al constituir solamente un 35 % de efluente final, alcanzaría un flujo de permeado de $37800 \text{ m}^3 / \text{d}$ en la etapa de UF 10 kDa, $34020 \text{ m}^3 / \text{d}$ en la etapa de NF y $30618 \text{ m}^3 / \text{d}$ de agua potencialmente reutilizable después de la aplicación de oxidación anódica.

Finalmente, la aplicación de la secuencia de filtración por membranas y oxidación anódica a ambos efluentes de blanqueo como estrategia para la recuperación de agua, permitiría recuperar $71733 \text{ m}^3 / \text{d}$; es decir, el consumo de agua fresca de la planta de celulosa utilizada como caso de estudio disminuirá en $58267 \text{ m}^3 / \text{d}$, correspondiendo a una reducción igual al 44.8 % del consumo de agua registrado por la planta de celulosa ($130000 \text{ m}^3 / \text{d}$; CONAMA, 2004). Esta reducción en el consumo de agua permitirá disminuir la vulnerabilidad de esta planta de celulosa frente a períodos de escasez del recurso hídrico en la cuenca del río Biobío, además de disminuir la presión ejercida sobre este sistema fluvial. Cabe señalar que, este porcentaje de ahorro en el consumo de agua solamente sería posible si el sistema de recuperación de agua contara con el área de membranas suficiente para tratar los volúmenes de alimentación indicados en la Figura 5, conjuntamente con las grandes dimensiones del ánodo BDD requeridas para alcanzar la tasa de mineralización registrada durante la aplicación de oxidación anódica (Figura 4).

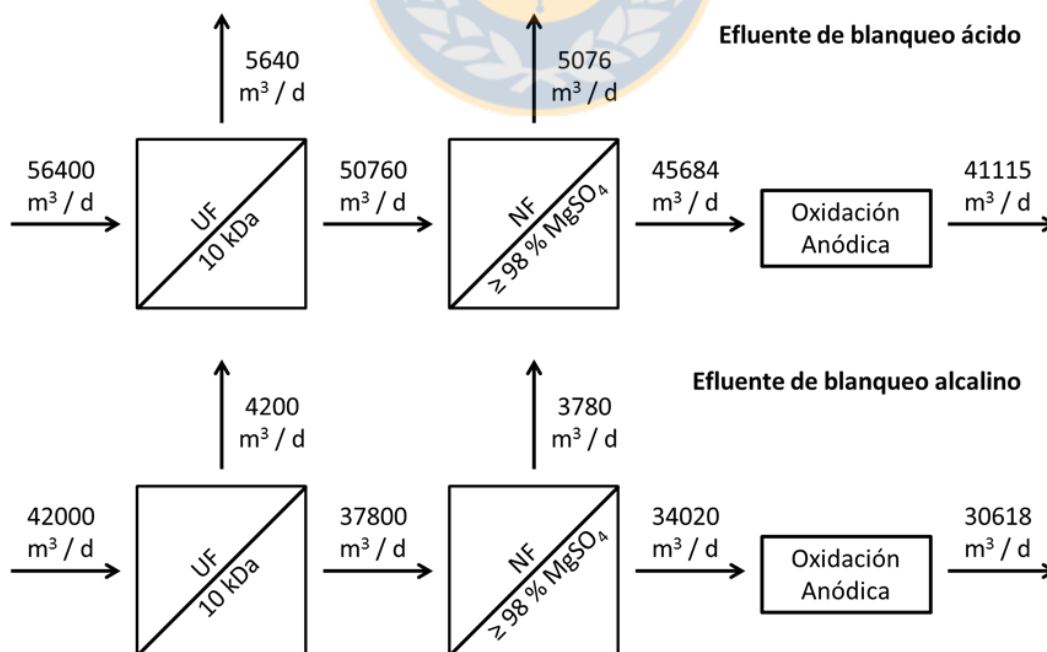


Figura 5: Balance de agua para la propuesta de recuperación de agua desde efluentes de blanqueo ácido y alcalino.

2. RECUPERACIÓN DE RECURSOS QUÍMICOS Y/O ENERGÉTICOS

Además de la recuperación de agua desde los efluentes de blanqueo segregados, la recuperación de recursos con potencial químico y/o energético desde ambos efluentes de blanqueo, también constituye uno de los objetivos de este estudio.

Dentro de este contexto, retentados obtenidos en diferentes etapas de filtración por membrana han sido derivados a la caldera de biomasa para la obtención de energía, debido al alto poder calorífico que presentan producto de la alta concentración de materia orgánica (Nordin & Jönsson, 2006; Mänttari et al., 2010). Sin embargo, en este estudio, el bajo contenido de sólidos presente en las corrientes de retentado obtenidos en las etapas de UF y NF de ambos efluentes de blanqueo, limita su utilización como recurso energético. Mänttari et al. (2010) han señalado que retentados de filtración por membrana de efluentes celulósicos han sido sometidos a evaporación con el objeto de disminuir el contenido de agua antes de ser derivados a un proceso de incineración; no obstante, la evaporación de grandes volúmenes de agua constituiría un gasto energético adicional al proceso de filtración por membranas, además, la presencia de iones inorgánicos también puede limitar la incineración del concentrado (Mänttari et al., 2010).

Es por esto que, en este estudio, se plantea el tratamiento de los concentrados obtenidos en las etapas de UF y NF de ambos efluentes de blanqueo, mediante sistemas de tratamiento primario y secundario, con el objeto de degradar la materia orgánica contenida en los retentados para posteriormente ser descargados al sistema fluvial.

En relación a la recuperación de recursos químicos desde los efluentes de blanqueo ácido y alcalino, se ha indicado anteriormente que los ánodos compuestos por Pt y otras mezclas de óxidos metálicos (electrodos DSA) son los que presentan una mayor actividad electrocatalítica para la generación de especies de cloro activo desde la oxidación de los iones Cl^- presentes en el medio (Panizza & Cerisola, 2009). Dentro de este contexto, en el Capítulo VIII se evaluó la capacidad del ánodo DSA-RuO₂ para la generación de especies de cloro activo, registrándose una alta formación de ClO_2^- en ambos efluentes de blanqueo, alcanzando una concentración igual a 2466.9 y 2418.7 ppm (Capítulo VIII, Figura 2) en el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente.

De este modo, considerando los volúmenes de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino (56400 y 42000 m³ / d, para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente), la aplicación de oxidación anódica con ánodo DSA-RuO₂, permitiría la generación 241 ton ClO_2^- por día (Tabla 4); no obstante, esto solamente sería posible si el proceso electrooxidativo se realizara con las condiciones operacionales utilizadas en este estudio.

Tabla 4: Generación de ClO_2^- (ton / d) mediante la aplicación de oxidación anódica con ánodo DSA-RuO₂ a los efluentes de blanqueo ácido y alcalino.

Efluente de blanqueo	ClO_2^- (ppm)	kg $\text{ClO}_2^- \text{ m}^{-3}$	ton $\text{ClO}_2^- / \text{d}$
Ácido	2466.9	2.5	139
Alcalino	2418.7	2.4	102
Total			241

3. EVALUACIÓN AMBIENTAL DE LA PROPUESTA PARA LA RECUPERACIÓN DE AGUA DESDE EFLUENTES DE BLANQUEO ÁCIDO Y ALCALINO

Además de la reducción del consumo de agua en el proceso productivo, la aplicación de la tecnología de filtración por membranas y EAOPs a los efluentes de blanqueo ácido y alcalino, también permite la remoción de los compuestos orgánicos tóxicos presentes en éstas aguas residuales, lo que constituye uno de los principales objetivos de este estudio.

Dentro de este contexto, los resultados reportados en el Capítulo IX, demostraron que la aplicación de la tecnología de filtración por membranas permitió la disminución de la genotoxicidad presente en el efluente de blanqueo ácido hasta alcanzar una razón $\text{rec}^-/\text{rec}^+$ igual a 1.18 en el permeado de NF, genotoxicidad que fue evaluada utilizando la bacteria *B. subtilis* (Capítulo IX, Tabla 3). Además, la evaluación de la actividad mutagénica presente en el efluente de blanqueo ácido y sus permeados de filtración, mediante la utilización de test de Ames con *S. typhimurium* T100, demostró que las membranas de UF 10 kDa y NF no fueron capaces de remover la mutagenicidad contenida en el efluente de blanqueo ácido, a pesar de que se registró una disminución de la razón T100 desde 5.8 en el efluente de blanqueo ácido crudo hasta 4.4 en el permeado de NF (Capítulo IX, Tabla 4). Sin embargo, la evaluación de la toxicidad aguda, expresada por la bioluminiscencia de *V. fischeri*, permitió confirmar la capacidad de la tecnología de filtración por membranas para remover los compuestos orgánicos tóxicos presentes en ambos efluentes de blanqueo, generando permeados de RO con 23.3 y 11.4 % de inhibición de bioluminiscencia de *V. fischeri*, para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente (Capítulo IX, Figura 2).

Por otro lado, el tratamiento electroquímico de ambos efluentes de blanqueo y sus permeados de filtración obtenidos en las etapas de UF 10 kDa y NF permitió confirmar la capacidad del proceso electrooxidativo para remover compuestos orgánicos con toxicidad aguda presente en ambos efluentes de blanqueo, hasta alcanzar un 62.7 % (1 μm), 34.9 % (UF 10 kDa) y 21.4 % (NF) de inhibición de bioluminiscencia de *V. fischeri* en el efluente de blanqueo ácido, además de 41.1 % (1 μm), 19.8 % (UF 10 kDa) y 7.0 % (NF) de inhibición de bioluminiscencia en el efluente de blanqueo alcalino (Capítulo IX, Figura 3).

La toxicidad presente en ambos efluentes de blanqueo como resultado de la aplicación de la propuesta para la recuperación de agua desde ambos efluentes de blanqueo también fue evaluada. La Figura 6 presenta la inhibición de la bioluminiscencia de *V. fischeri* (%) como resultado de la UF y NF de los efluentes de blanqueo ácido (a) y alcalino (b), donde es posible observar que la secuencia de filtración por membrana propuesta como parte de la estrategia de recuperación de agua desde ambos efluentes de blanqueo, permitió disminuir la toxicidad aguda desde 93.8 a 40.9 % en el efluente de blanqueo ácido; mientras que en el efluente de blanqueo alcalino, la toxicidad aguda para *V. fischeri* disminuyó desde 88.1 hasta 21.8 %.

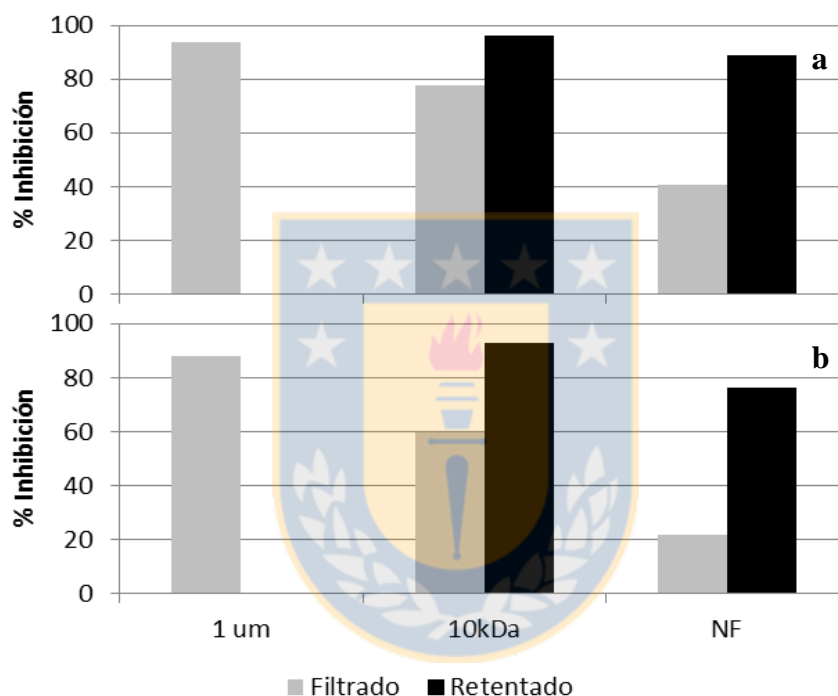


Figura 6: Inhibición de la bioluminiscencia de *V. fischeri* (%) registrada durante la secuencia de filtración por membranas correspondiente a la propuesta para la recuperación de agua desde efluentes de blanqueo ácido (a) y alcalino (b).

Debido a que la secuencia de filtración por membranas utilizada no permitió la completa remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en ambos efluentes de blanqueo (Tabla 3), los permeados de NF fueron sometidos a oxidación anódica con el objeto de cumplir con los requerimientos de calidad fisicoquímica de las aguas con potencial reutilizable. Junto con la caracterización fisicoquímica durante la electrólisis de los permeados de NF de ambos efluentes de blanqueo, la que fue realizada con el objeto de evaluar el proceso electroquímico, también fue realizada una caracterización toxicológica del proceso electrooxidativo, con el objeto de evaluar la capacidad del tratamiento electroquímico para remover los compuestos orgánicos tóxicos presentes en los efluentes

de blanqueo ácido y alcalino. En la Figura 7 es posible observar que, gracias a la aplicación de oxidación anódica a los permeados de NF, fue posible disminuir la toxicidad aguda hasta un 3.7 y un 0.9 % para el efluente de blanqueo ácido y alcalino, respectivamente, evaluada según la inhibición de bioluminiscencia de *V. fischeri*.

Por otro lado, los compuestos orgánicos asociados con la toxicidad presente en las aguas residuales de la industria celulósica, no pueden ser medidos por DBO₅, ya que este análisis solamente es capaz de medir la materia orgánica biodegradable presente en el efluente de blanqueo, sino que tales compuestos orgánicos forman parte de la DQO, en donde es posible medir compuestos orgánicos biodegradables además de compuestos orgánicos recalcitrantes que presentan toxicidad aguda y crónica (Jarpa, 2014). Dentro de este contexto, la medición de TOC durante la secuencia de filtración por membranas (Tabla 3) y oxidación anódica (Figura 4), entregaría un valor más representativo de la disminución de la toxicidad aguda y crónica en ambos efluentes de blanqueo, ya que en la medición de TOC no solamente están incluidos compuestos orgánicos biodegradables (medidos como DBO₅), sino que también los compuestos orgánicos recalcitrantes (medidos como DQO), excluyendo de la medición las interferencias generadas por especies químicas inorgánicas registradas durante la medición de DQO (Mahesh et al., 2006).

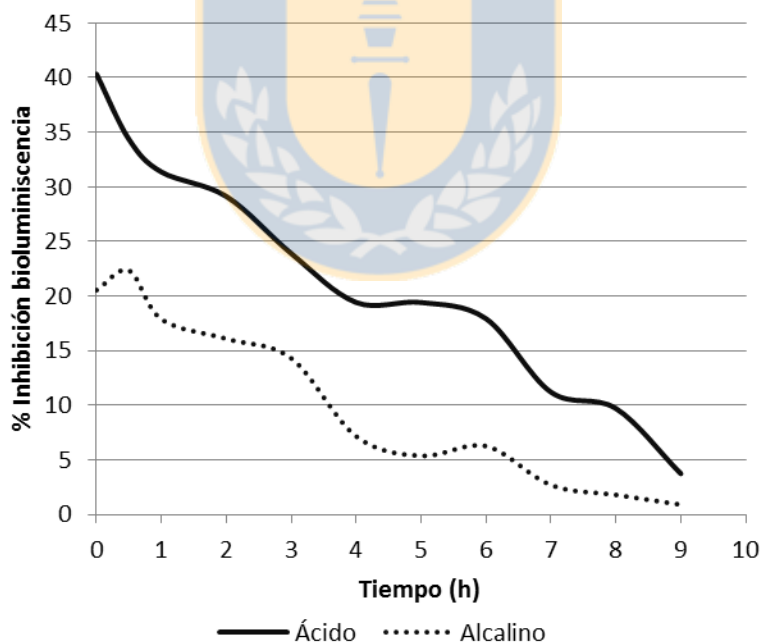


Figura 7: Inhibición de la bioluminiscencia de *V. fischeri* (%) registrada durante la aplicación de oxidación anódica a 200 cm³ de permeados de NF de efluentes de blanqueo ácido y alcalino. Ánodo de BDD, cátodo de acero inoxidable, 25 °C.

Conjuntamente con la disminución de la toxicidad presente en ambos efluentes de blanqueo, la propuesta para la recuperación de agua gracias a la aplicación de sistemas de filtración por membrana y oxidación anódica, no solamente permitiría disminuir el consumo de agua dentro del proceso productivo, sino que también permitiría una considerable reducción de los residuos líquidos generados por este sector productivo, los cuales son descargados al sistema fluvial.

Dentro de este contexto, los residuos líquidos descargados al cuerpo de agua receptor corresponden a los efluentes sometidos al sistema de tratamiento primario y secundario, los cuales alcanzan actualmente un volumen igual a $120000 \text{ m}^3 / \text{d}$ y están constituidos por: el efluente de blanqueo ácido ($56400 \text{ m}^3 / \text{d}$), el efluente de blanqueo alcalino ($42000 \text{ m}^3 / \text{d}$) y aguas de refrigeración y de sello ($21500 \text{ m}^3 / \text{d}$) (CONAMA, 2004). Sin embargo, al llevar a cabo la propuesta para la recuperación de agua desde ambos efluentes de blanqueo, las aguas residuales que serían tratadas mediante los sistemas de tratamiento primario y secundario para su posterior descarga al sistema fluvial, corresponderían a las corrientes de refrigeración y de sello, además de los retentados obtenidos en las etapas de UF 10 kDa y NF de los efluentes de blanqueo ácido y alcalino, cuyos flujos volumétricos se encuentran detallados en la Figura 5. De este modo, el volumen de las aguas residuales que serían sometidas a los sistemas de tratamiento primario y secundario sería igual a $40196 \text{ m}^3 / \text{d}$, correspondiendo al 33.5 % del volumen que alcanza actualmente el efluente secundario que es descargado al río Biobío, el cual constituye el cuerpo de agua receptor de las aguas residuales generadas por esta planta de celulosa kraft.

Sin embargo, a pesar de la considerable reducción del volumen de los residuos líquidos descargados al río Biobío, como resultado de la propuesta para la recuperación de agua desde ambos efluentes de blanqueo, las aguas residuales generadas por este sector productivo continuarán siendo reguladas por el D.S. 90 / 2000 (República de Chile, 2000), por lo que los sistemas de tratamiento convencionales continuarán siendo utilizados ya que permiten cumplir con esta norma de emisión; no obstante, una disminución en los impactos ambientales sobre el sistema fluvial, que están asociados con la descarga de los residuos líquidos de este sector productivo al cuerpo de agua, solamente sería posible si el efluente secundario fuera sometido a un proceso de oxidación avanzada, a través de la implementación de un sistema de tratamiento terciario, ya que los compuestos orgánicos con toxicidad crónica que están presentes en las corrientes de retentado obtenidos en las etapas de UF y NF no serían removidos en el tratamiento biológico (Mänttari et al., 2006; Afzal et al., 2008; Jarpa, 2014), por lo que continuarían siendo descargados al sistema fluvial.

Dentro de este contexto, fitosteroles como estigmasterol, β -sitosterol y campesterol son caracterizados como extractivos de madera altamente lipofílicos y con una alta persistencia en sedimentos (Lahdelma & Oikari, 2006) y han sido identificados como unos de los

principales compuestos orgánicos relacionados con la toxicidad crónica presente en efluentes de celulosa (López et al., 2011; Jarpa, 2014). Estos fitosteroles han sido indicados como responsables de impactos potenciales en la fisiología reproductiva de los organismos, principalmente peces que durante su ciclo de vida han estado expuestos a aguas residuales de plantas de celulosa, en donde se destaca: disminución de las hormonas sexuales en plasma, reducción del tamaño gonadal, alteración de las características sexuales secundarias y masculinización de peces hembra (Hewitt et al., 2008; van den Heuvel et al., 2002). En el caso de la cuenca del río Biobío, estudios anteriores también han reportado alteraciones fisiológicas en peces, específicamente *Oncorhynchus mykiss* como resultado de su exposición a efluentes de celulosa, incluso en individuos expuestos a sedimentos recolectados desde el área de descarga de efluentes celulósicos (Orrego et al., 2005, 2006).

Es por esta razón que, la normativa ambiental vigente en Chile (D.S. 90), no contribuye a aumentar la eficiencia ambiental de este importante sector productivo, por lo que se requiere la promulgación de la Norma Secundaria de Calidad de Agua para el río Biobío, con el objeto de proteger la biodiversidad de este sistema fluvial, además de asegurar la calidad de sus aguas para los diversos usos. Esta Norma Secundaria de Calidad de Agua, aumentaría las exigencias ambientales de este sector productivo, a través de la implementación de programas de monitoreo que integren la evaluación de parámetros fisicoquímicos críticos en efluentes celulósicos (puesto que DQO, color y AOX no se encuentran normados por el D.S.90), con la cuantificación de compuestos orgánicos con toxicidad crónica (como es el caso de fitosteroles) y con la evaluación toxicológica a través de la utilización de bioensayos de toxicidad aguda y crónica. Esto obligaría a las plantas de celulosa a implementar sistemas de tratamiento terciario, basados en oxidación avanzada, constituyendo una de las principales herramientas de este sector productivo para mitigar los impactos ambientales derivados del proceso productivo de celulosa kraft blanqueada.

CAPÍTULO XI: CONCLUSIONES

1. La capacidad de los sistemas de filtración por membrana para la depuración de los efluentes de blanqueo ECF de celulosa kraft depende fuertemente de la distribución de los pesos moleculares de los compuestos orgánicos presentes en el efluente de blanqueo utilizado como alimentación. Por el contrario, variables como pH de la alimentación y VRF tienen menor influencia sobre la remoción de compuestos orgánicos; sin embargo, dichas variables tienen un mayor efecto sobre la producción de permeado durante el proceso de filtración. Las membranas fabricadas con material hidrofílico, como es el caso de polisulfona, resultaron ser las más adecuadas para la aplicación de la tecnología de membranas en el tratamiento de efluentes de blanqueo de celulosa. Debido a la presencia de compuestos orgánicos de bajo peso molecular en ambos efluentes de blanqueo, los permeados de RO aún presentaron una alta concentración de materia orgánica, lo que impide su reutilización dentro del proceso productivo.
2. La utilización de electro-Fenton y fotoelectro-Fenton para el tratamiento electroquímico de efluentes celulósicos modelo, no permitió alcanzar un significativo efecto sobre la tasa de mineralización de los compuestos orgánicos, en comparación con la tasa de mineralización obtenida con el proceso AO-H₂O₂, debido a la reacción del H₂O₂ electrogenerado en el cátodo con las especies de cloro activo presentes en el medio. Estos resultados revalidaron la elección de oxidación anódica como EAOPs para el tratamiento electroquímico de los efluentes de blanqueo ECF de celulosa kraft.
3. Ha sido demostrada la alta habilidad de oxidación de BDD([•]OH) generados durante la utilización de oxidación anódica para la remoción de compuestos orgánicos presentes en ambos efluentes de blanqueo y sus permeados de filtración, en comparación con la menor mineralización alcanzada por los ánodos activos estudiados en este trabajo, debido a la baja producción de [•]OH con menor poder oxidante en este tipo de ánodos. La concentración inicial de materia orgánica en el efluente de blanqueo no tuvo un significativo efecto sobre la tasa de mineralización alcanzada durante el proceso electrooxidativo; a diferencia de las variables como pH y conductividad eléctrica, las que sí presentaron un gran efecto sobre la eficiencia del tratamiento electroquímico.
4. Con respecto a la generación de especies de cloro activo, éstas pueden actuar como agentes oxidantes de la materia orgánica presente en los efluentes de blanqueo segregados y sus permeados de filtración; sin embargo, debido a la presencia de un sinnúmero de reacciones químicas y electroquímicas de las distintas especies inorgánicas cloradas, su mecanismo de reacción aún no está definido.

5. La utilización de un cátodo de difusión de aire para la generación catódica de H_2O_2 durante el proceso AO- H_2O_2 , no permitió un aumento en la eficiencia del tratamiento electroquímico de ambos efluentes de blanqueo y sus permeados de filtración, debido al bajo potencial redox estándar del H_2O_2 , demostrando así, la alta habilidad oxidativa de los agentes oxidantes $\cdot OH$ para la mineralización de la materia orgánica.

6. La integración de los sistemas de filtración por membrana y EAOPs para el tratamiento de efluentes de blanqueo, permitió alcanzar altas tasas de depuración de dichas aguas residuales, lo que se tradujo en un considerable efecto sobre la remoción de la toxicidad presente en los efluentes de blanqueo antes del tratamiento, según los resultados obtenidos con las distintas cepas bacterianas evaluadas en este estudio.

7. La implementación de la propuesta generada en este estudio, para la recuperación de agua desde efluentes de blanqueo segregados de celulosa kraft, no solamente permitiría disminuir el consumo de agua específico dentro del proceso productivo, sino que también permitiría reducir considerablemente el volumen de residuos líquidos descargados al cuerpo de agua receptor.



CAPÍTULO XII: REFERENCIAS

Afzal, M., G. Shabir, I. Hussain & Z. M. Khalid. 2008. "Paper and board mill effluent treatment with the combined biological-coagulation-filtration pilot scale reactor." *Bioresource Technology* 99(15): 7383-7387.

Ali, M. & T. R. Sreekrishnan. 2001. "Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review." *Advances in Environmental Research* 5(2): 175-196.

Alvarez-Guerra, E., A. Dominguez-Ramos & A. Irabien. 2011. "Photovoltaic solar electro-oxidation (PSEO) process for wastewater treatment." *Chemical Engineering Journal* 170(1): 7-13.

Amat, A. M., A. Arques, M. A. Miranda & F. López. 2005. "Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry." *Chemosphere* 60(8): 1111-1117.

Anglada, A., A. Urtiaga & I. Ortiz. 2009a. "Pilot Scale Performance of the Electro-Oxidation of Landfill Leachate at Boron-Doped Diamond Anodes." *Environmental Science & Technology* 43(6): 2035-2040.

Anglada, A., A. Urtiaga & I. Ortiz. 2009b. "Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84(12): 1747-1755.

Anglada, A., R. Ibanez, A. Urtiaga & I. Ortiz. 2010. "Electrochemical oxidation of saline industrial wastewaters using boron-doped diamond anodes." *Catalysis Today* 151(1-2): 178-184.

Anglada, A., A. Urtiaga, I. Ortiz, D. Mantzavinos & E. Diamadopoulos. 2011. "Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products." *Water Research* 45(2): 828-838.

Arevalo, E. & W. Calmano. 2007. "Studies on electrochemical treatment of wastewater contaminated with organotin compounds." *Journal of Hazardous Materials* 146(3): 540-545.

Asghar, M. N., S. Khan & S. Mushtaq. 2008. "Management of treated pulp and paper mill effluent to achieve zero discharge." *Journal of Environmental Management* 88(4): 1285-1299.

Baker, R. W. 2004. "Membrane Technology and Applications". West Sussex, England. Second Edition. 540.

Barboza, O. M., D. I. Bengoechea & M. C. Area. 2004. "Review: DQO en efluentes de blanqueo ECF y TCF de pulpas kraft." *Revista Ciencia y Tecnología* 6(6): 61-69.

Basha, C. A., P. A. Soloman, M. Velan, L. R. Miranda, N. Balasubramanian & R. Siva. 2010. "Electrochemical degradation of specialty chemical industry effluent." *Journal of Hazardous Materials* 176(1-3): 154-164.

Bensalah, N., A. Gadri, P. Canizares, C. Saez, J. Lobato & M. A. Rodrigo. 2005. "Electrochemical oxidation of hydroquinone, resorcinol, and catechol on boron-doped diamond anodes." *Environmental Science & Technology* 39(18): 7234-7239.

Bensalah, N. & A. Gadri. 2009. "Electrochemical treatment of wastewaters containing 4-chlororesorcinol using boron doped diamond anodes." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 87(1): 78-84.

Bernat, X., A. Fortuny, F. Stüber, C. Bengoa, A. Fabregat & J. Font. 2008. "Recovery of iron (III) from aqueous streams by ultrafiltration." *Desalination* 221(1-3): 413-418.

Bodalo, A., E. Gomez, A. M. Hidalgo, M. Gomez, M. D. Murcia & I. Lopez. 2009. "Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater." *Desalination* 246(1-3): 307-313.

Bonfatti, F., S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi & A. D. Battisti. 2000. "Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate. II. Role of Active Chlorine Mediation." *Journal of the Electrochemical Society* 147(2): 592-596.

Brillas, E., B. Boye, I. Sires, J. A. Garrido, R. M. Rodriguez, C. Arias, P. L. Cabot & C. Comninellis. 2004a. "Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode." *Electrochimica Acta* 49(25): 4487-4496.

Brillas, E., M. A. Banos, S. Camps, C. Arias, P. L. Cabot, J. A. Garrido & R. M. Rodriguez. 2004b. "Catalytic effect of Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode." *New Journal of Chemistry* 28(2): 314-322.

Brillas, E., I. Sirés, C. Arias, P. L. Cabot, F. Centellas, R. M. Rodríguez & J. A. Garrido. 2005. "Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a

boron-doped diamond electrode." *Chemosphere* 58(4): 399-406.

Calvo, L., M. A. Gilarranz, J. A. Casas, A. F. Mohedano & J. J. Rodríguez. 2007. "Detoxification of Kraft pulp ECF bleaching effluents by catalytic hydrotreatment." *Water Research* 41(4): 915-923.

Cañizares, P., C. Saez, J. Lobato & M. A. Rodrigo. 2004. "Electrochemical oxidation of polyhydroxybenzenes on boron-doped diamond anodes." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43(21): 6629-6637.

Cañizares, P., B. Louhichi, A. Gadri, B. Nasr, R. Paz, M. A. Rodrigo & C. Saez. 2007. "Electrochemical treatment of the pollutants generated in an ink-manufacturing process." *Journal of Hazardous Materials* 146(3): 552-557.

Carrasco, L. 2004. "Contaminantes ambientales derivados del pulpaje y blanqueo de la pulpa de madera." *AMBIOS Cultura Ambiental*: 13.

Catalkaya, E. C. & F. Kargi. 2007. "Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study." *Journal of Hazardous Materials* 139(2): 244-253.

Cavalcanti, E. B., S. G. Segura, F. Centellas & E. Brillas. 2013. "Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products." *Water Research* 47(5): 1803-1815.

Chatzisyneon, E., S. Fierro, I. Karafyllis, D. Mantzavinos, N. Kalogerakis & A. Katsaounis. 2010. "Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO₂ electrode: Experimental studies." *Catalysis Today* 151(1-2): 185-189.

Chen, G. 2004. "Electrochemical technologies in wastewater treatment." *Separation and Purification Technology* 38(1): 11-41.

Comninellis, C., A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, L. Poulios & D. Mantzavinos. 2008. "Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83(6): 769-776.

CONAMA. 2004. "Resolución de Calificación Ambiental Proyecto Ampliación Santa Fe II". Octava Región del Biobío. 89.

Coulson, J. M. & J. F. Richardson. 2002. "Chemical Engineering: Particle Technology and

Separation Processes". Great Britain, Bath Press, Bath. 5th Edition. 1208.

Crittenden, J. C., R. R. Trussell, D. W. Hand, K. J. Howe & G. Tchobanoglous. 2005. "Water Treatment - Principles and Design". John Wiley & Sons. 2nd edition.

de Morais Coutinho, C., M. C. Chiu, R. C. Basso, A. P. B. Ribeiro, L. A. G. Gonçalves & L. A. Viotto. 2009. "State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review." *Food Research International* 42(5-6): 536-550.

Deshmukh, N. S., K. L. Lapsiya, D. V. Savant, S. A. Chiplonkar, T. Y. Yeole, P. K. Dhakephalkar & D. R. Ranade. 2009. "Upflow anaerobic filter for the degradation of adsorbable organic halides (AOX) from bleach composite wastewater of pulp and paper industry." *Chemosphere* 75(9): 1179-1185.

El-Ashtoukhy, E. S. Z., N. K. Amin & O. Abdelwahab. 2009. "Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor." *Chemical Engineering Journal* 146(2): 205-210.

Eskelinen, K., H. Särkkä, T. A. Kurniawan & M. E. T. Sillanpää. 2010. "Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study." *Desalination* 255(1-3): 179-187.

Garcia-Segura, S. & E. Brillas. 2011. "Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode." *Water Research* 45(9): 2975-2984.

Gavrilescu, M., C. Teodosiu, D. Gavrilescu & L. Lupu. 2008. "Strategies and Practices for Sustainable Use of Water in Industrial Papermaking Processes." *Engineering in Life Sciences* 8(2): 99-124.

Gheraout, D., M. W. Naceur & A. Aouabed. 2011. "On the dependence of chlorine by-products generated species formation of the electrode material and applied charge during electrochemical water treatment." *Desalination* 270(1-3): 9-22.

Gómez, M., A. de la Rua, G. Garralón, F. Plaza, E. Hontoria & M. A. Gómez. 2006. "Urban wastewater disinfection by filtration technologies." *Desalination* 190(1-3): 16-28.

González-García, S., A. Hospido, M. T. Moreira, J. Romero & G. Feijoo. 2009. "Environmental impact assessment of total chlorine free pulp from *Eucalyptus globulus* in Spain." *Journal of Cleaner Production* 17(11): 1010-1016.

Gunasekara, N., S. Kazama, D. Yamazaki & T. Oki. 2014. "Water Conflict Risk due to Water Resource Availability and Unequal Distribution." *Water Resources Management* 28(1): 169-184.

Hewitt, L. M., T. G. Kovacs, M. G. Dubé, D. L. Maclatchy, P. H. Martel, M. E. McMaster, M. G. Paice, J. L. Parrot, M. R. van den Heuvel & G. J. Van Der Kraak. 2008. "Altered reproduction in fish exposed to pulp and paper mill effluents: roles of individual compounds and mill operating conditions." *Environmental Toxicology and Chemistry* 27(3): 682-697.

Jarpa, M. 2014. "Tratamiento secundario y terciario de efluentes de la industria forestal y su efecto sobre la toxicidad". Informe de tesis para optar al grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales mención Sistemas Acuáticos Continentales. Centro de Ciencias Ambientales EULA-Chile, Universidad de Concepción, Concepción, Chile. 197.

Jönsson, A.-S., A.-K. Nordin & O. Wallberg. 2008. "Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration." *Chemical Engineering Research and Design* 86(11): 1271-1280.

Karrasch, B., O. Parra, H. Cid, M. Mehrens, P. Pacheco, R. Urrutia, C. Valdovinos & C. 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(1-3): 194-208.

Karthik, M., R. Dhodapkar, P. Manekar, P. Aswale & T. Nandy. 2011. "Closing water loop in a paper mill section for water conservation and reuse." *Desalination* 281(0): 172-178.

Khansorthong, S. & M. Hunsom. 2009. "Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique." *Chemical Engineering Journal* 151(1-3): 228-234.

Lagos, C., R. Urrutia, J. Decap, M. Martínez & G. Vidal. 2009. "Eichhornia crassipes used as tertiary color removal treatment for Kraft mill effluent." *Desalination* 246(1-3): 45-54.

Lahdelma, I. & A. Oikari. 2006. "Stratigraphy of wood-derived sterols in sediments historically contaminated by pulp and paper mill effluents." *Journal of Paleolimnology* 35(2): 323-334.

Linares-Hernández, I., C. Barrera-Díaz, B. Bilyeu, P. Juárez-GarcíaRojas & E. Campos-Medina. 2010. "A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for industrial wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 175(1–3): 688-694.

López, D., S. Chamorro, J. Silva, E. Bay-Schmith & G. Vidal. 2011. "Chronic Effects of *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus* Kraft Mill Effluents and Phytosterols on *Daphnia magna*." *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 87(6): 633-637.

Ma, H., B. Wang & Y. Wang. 2007. "Application of molybdenum and phosphate modified kaolin in electrochemical treatment of paper mill wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 145(3): 417-423.

Mahesh, S., B. Prasad, I. D. Mall & I. M. Mishra. 2006. "Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 1. COD and color removal." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(8): 2830-2839.

Mahesh Kumar, S., G. M. Madhu & S. Roy. 2007. "Fouling behaviour, regeneration options and on-line control of biomass-based power plant effluents using microporous ceramic membranes." *Separation and Purification Technology* 57(1): 25-36.

Mänttari, M., A. Pihlajamäki & M. Nyström. 2002. "Comparison of nanofiltration and tight ultrafiltration membranes in the filtration of paper mill process water." *Desalination* 149(1-3): 131-136.

Mänttari, M., K. Viitikko & M. Nyström. 2006. "Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry." *Journal of Membrane Science* 272(1-2): 152-160.

Manttari, M., M. Kallioinen, A. Pihlajamaki & M. Nystrom. 2010. "Industrial membrane processes in the treatment of process waters and liquors." *Water Science and Technology* 62(7): 1653-1660.

Martinez-Huitle, C. A. & E. Brillas. 2009. "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review." *Applied Catalysis B-Environmental* 87(3-4): 105-145.

Munro, I. C. 1994. "Interpretive Review of the Potential Adverse-Effects of Chlorinated Organic-Chemicals on Human Health and the Environment." *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 20(1): S1-S1056.

Murugananthan, M., S. Yoshihara, T. Rakuma, N. Uehara & T. Shirakashi. 2007. "Electrochemical degradation of 17 β -estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode." *Electrochimica Acta* 52(9): 3242-3249.

Nataraj, S. K., S. Sridhar, I. N. Shaikha, D. S. Reddy & T. M. Aminabhavi. 2007.

"Membrane-based microfiltration/electrodialysis hybrid process for the treatment of paper industry wastewater." *Separation and Purification Technology* 57(1): 185-192.

Nordin, A. K. & A. S. Jönsson. 2006. "Case study of an ultrafiltration plant treating bleach plant effluent from a pulp and paper mill." *Desalination* 201(1-3): 277-289.

Nuortila-Jokinen, J., T. Huuhilo & M. Nystrom. 2003. Closing pulp and paper mill water circuits with membrane filtration. *Advanced Membrane Technology*. N. N. Li, E. Drioli, W. S. W. Ho and G. G. Lipscomb. New York, New York Acad Sciences. 984: 39-52.

Ordoñez, R., D. Hermosilla, I. S. Pio & A. Blanco. 2010. "Replacement of fresh water use by final effluent recovery in a highly optimized 100% recovered paper mill." *Water Science and Technology* 62(7): 1694-1703.

Orrego, R., G. Moraga-Cid, M. González, R. Barra, A. Valenzuela, A. Burgos & J. F. Gavilán. 2005. "Reproductive, physiological and biochemical responses in juvenile female rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to sediment from pulp and paper mill industrial discharge areas." *Environmental Toxicology and Chemistry* 24(8): 1935-1943.

Orrego, R., A. Burgos, G. Moraga-Cid, B. Inzunza, M. Gonzalez, A. Valenzuela, R. Barra & J. E. Gavilan. 2006. "Effects of pulp and paper mill discharges on caged rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): Biomarker responses along a pollution gradient in the Biobio River, Chile." *Environmental Toxicology and Chemistry* 25(9): 2280-2287.

Panizza, M., I. Duo, P. A. Michaud, G. Cerisola & C. Comninellis. 2000. "Electrochemical generation of silver(II) at boron-doped diamond electrodes." *Electrochemical and Solid-State Letters* 3(12): 550-551.

Panizza, M., P. A. Michaud, G. Cerisola & C. Comninellis. 2001. "Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area." *Electrochemistry Communications* 3(7): 336-339.

Panizza, M. & G. Cerisola. 2005. "Application of diamond electrodes to electrochemical processes." *Electrochimica Acta* 51(2): 191-199.

Panizza, M. & G. Cerisola. 2009. "Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants." *Chemical Reviews* 109(12): 6541-6569.

Panizza, M. & G. Cerisola. 2010. "Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 1: Anodic oxidation with diamond and lead dioxide anodes."

Journal of Electroanalytical Chemistry 638(1): 28-32.

Patel, U. D. & S. Suresh. 2008. "Electrochemical treatment of pentachlorophenol in water and pulp bleaching effluent." *Separation and Purification Technology* 61(2): 115-122.

Pelegri, R., J. Reyes, N. Duran, P. P. Zamora & A. R. de Andrade. 2000. "Photoelectrochemical degradation of lignin." *Journal of Applied Electrochemistry* 30(8): 953-958.

Pelegri, R. T., R. S. Freire, N. Duran & R. Bertazzoli. 2001. "Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: Process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent." *Environmental Science & Technology* 35(13): 2849-2853.

Pizzichini, M., C. Russo & C. D. Meo. 2005. "Purification of pulp and paper wastewater, with membrane technology, for water reuse in a closed loop." *Desalination* 178(1-3): 351-359.

Pokhrel, D. & T. Viraraghavan. 2004. "Treatment of pulp and paper mill wastewater--a review." *Science of the Total Environment* 333(1-3): 37-58.

Puro, L., M. Kallioinen, M. Manttari, G. Natarajan, D. C. Cameron & M. Nystrom. 2010. "Performance of RC and PES ultrafiltration membranes in filtration of pulp mill process waters." *Desalination* 264(3): 249-255.

Rajkumar, D. & K. Palanivelu. 2004. "Electrochemical treatment of industrial wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 113(1-3): 123-129.

República de Chile, Ministerio Secretaría General de la Presidencia. Decreto Supremo 90: Establece Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales. Santiago, Chile (2000).

Rodrigues, A. C., M. Boroski, N. S. Shimada, J. C. Garcia, J. Nozaki & N. Hioka. 2008. "Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation-flocculation followed by heterogeneous photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 194(1): 1-10.

Salazar, C., I. Sires, C. A. Zaror & E. Brillas. 2013. "Treatment of a Mixture of Chloromethoxyphenols in Hypochlorite Medium by Electrochemical AOPs as an Alternative for the Remediation of Pulp and Paper Mill Process Waters." *Electrocatalysis*

4(4): 212-223.

Shaw, L. E. & D. Lee. 2009. "Sonication of pulp and paper effluent." *Ultrasonics Sonochemistry* 16(3): 321-324.

Shukla, S., V. Kumar & M. C. Bansal. 2009. "Application of ultrafiltration and nanofiltration treatment for the closure of E-stage bleaching plant effluent." *India Pulp and Paper Technical Association Journal* 21(1): 159-163.

Soloman, P. A., C. A. Basha, M. Velan & N. Balasubramanian. 2009. "Electrochemical degradation of pulp and paper industry wastewater." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84(9): 1303-1313.

Stehr, A. 2008. "Análisis del comportamiento hidrológico y disponibilidad de agua, bajo escenarios de cambio climático, para dos subcuencas del río Biobío incorporando el impacto del aporte nival en la zona cordillerana". Informe de tesis para optar al grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales mención Sistemas Acuáticos Continentales. Centro de Ciencias Ambientales EULA-Chile, Universidad de Concepción, Concepción, Chile. 150.

UNESCO. 2012. "The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water under Uncertainty and Risk". París, Francia. 407.

van den Heuvel, M. R., R. J. Ellis, L. A. Tremblay & T. R. Stuthridge. 2002. "Exposure of reproductively maturing rainbow trout to a New Zealand pulp and paper mill effluent." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 51(1): 65-75.

Wang, B., W. Kong & H. Ma. 2007. "Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode." *Journal of Hazardous Materials* 146(1-2): 295-301.

Weast, R. C. 1977. "Handbook of Chemistry and Physics". Ohio, CRC Press. 58th edition.

Weis, A., M. R. Bird, M. Nystrom & C. Wright. 2005. "The influence of morphology, hydrophobicity and charge upon the long-term performance of ultrafiltration membranes fouled with spent sulphite liquor." *Desalination* 175(1): 73-85.

Yeber, M. C., K. P. Oñate & G. Vidal. 2007. "Decolorization of kraft bleaching effluent by advanced oxidation processes using copper (II) as electron acceptor." *Environmental Science & Technology* 41: 2510-2514.

Zaied, M. & N. Bellakhal. 2009. "Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry." *Journal of Hazardous Materials* 163(2-3): 995-1000.

Zhang, Y., C. Ma, F. Ye, Y. Kong & H. Li. 2009. "The treatment of wastewater of paper mill with integrated membrane process." *Desalination* 236(1-3): 349-356.

Zhou, H. & D. W. Smith. 2001. "Advanced technologies in water and wastewater treatment." *Canadian Journal of Civil Engineering* 28: 49-66.

