

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA AGRÍCOLA**



**TRATAMIENTOS AVANZADOS APLICADOS AL EFLUENTE  
SECUNDARIO DEL PROCESO DE CELULOSA KRAFT CON FINES DE  
REUSO DEL AGUA: UNA ALTERNATIVA PARA ENFRENTAR EL FUTURO  
ESCENARIO DE ESCASES HIDRICA**

VICTOR ISAAC QUINTANA VILCHES

HABILITACIÓN PROFESIONAL  
PRESENTADA A LA FACULTAD  
DE INGENIERÍA AGRÍCOLA DE  
LA UNIVERSIDAD DE  
CONCEPCIÓN, PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE INGENIERO  
AMBIENTAL

CHILLÁN-CHILE

2022

**TRATAMIENTOS AVANZADOS APLICADOS AL EFLUENTE  
SECUNDARIO DEL PROCESO DE CELULOSA KRAFT CON FINES DE  
REUSO DEL AGUA: UNA ALTERNATIVA PARA ENFRENTAR EL FUTURO  
ESCENARIO DE ESCASES HIDRICA**

Aprobado por:

Javier Ferrer Valenzuela  
Ingeniero Civil Químico, Dr.  
Profesor Titular

---

Profesor Guía

Mónica Montory González  
Bioquímica, Dra.  
Profesora Asistente

---

Profesor Asesor

Rodrigo Bórquez  
Ingeniero Civil Químico, Dr.  
Profesor Titular

---

Profesor Asesor

Nicole Uslar Valle  
Ingeniero Civil Agrícola, Ph. D.  
Profesor Asistente

---

Directora de Departamento

María Eugenia González Rodríguez  
Ingeniero Agrónomo, Ph. D.  
Profesor Asociado

---

Decana

## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera expresar mi agradecimiento a todas personas que me acompañaron en este mundo llamado universidad, en especial a:

Al Dr. Javier Ferrer, a la Dra. Mónica Montory y al Dr. Rodrigo Bórquez que formaron parte de mi comisión, por su apoyo, guía y confianza durante la realización de mi trabajo.

A Ma. Leonor Morales, Yeniffer Quintana y Nicole Navarrete, quienes trabajan en el laboratorio de Biotecnología Hidroambiental, por su disposición a ayudar con cualquier duda que surgió durante mis ensayos.

A mis padres, hermanos y polola por siempre apoyarme y confiar en mis habilidades, entregándome cariño y comprensión.

A mis familiares y amigos que me acompañaron durante todo este proceso académico.

Al proyecto CORFO 20TECGH-145896 que financió los materiales necesarios para el desarrollo de este trabajo de tesis.

## ÍNDICE DE MATERIAS

	Página
RESUMEN.....	1
SUMMARY.....	3
1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. Recursos hídricos y la escasez de agua en Chile.....	5
1.2. Plantas productoras de celulosa.....	7
1.3. Producción de celulosa y el consumo de agua.....	8
1.4. Efluentes del proceso de pulpaje y sus tratamientos.....	10
1.5. Tratamientos terciarios utilizados para reúso industrial.....	13
1.5.1. ¿Qué son los AOP?.....	15
1.5.2. Carbón activado como favorecedor de la depuración de efluentes.....	18
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. Objetivo general.....	23
2.2. Objetivos específicos.....	23
3. METODOLOGÍA.....	24
3.1. Obtención y conservación del efluente.....	24
3.2. Caracterización del efluente a tratar.....	24
3.3. Prueba de absorción de contaminantes con carbón activado... ..	28
3.4. Prueba foto Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ).....	32
3.5. Prueba de tratamiento híbrido foto Fenton/coquecillo.....	34
3.6. Análisis de la información.....	34
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	35
4.1. Caracterización del efluente.....	35
4.2. Preparación de material.....	37
4.2.1. Mineral de hierro.....	37
4.2.2. Coquecillo.....	39
4.3. Adsorción con coquecillo.....	40
4.4. Oxidación avanzada foto Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ).....	45
4.5. Tratamiento híbrido oxidación avanzada/coquecillo.....	59
5. CONCLUSIÓN.....	64
6. LITERATURA CITADA.....	66
7. ANEXOS Y APÉNDICES.....	78

## ÍNDICE DE TABLAS

En el Texto	Página
Tabla 1. Demanda de agua en Chile según sus usos.....	7
Tabla 2. Caracterización del efluente generados luego del tratamiento secundario desde una planta productora de celulosa Kraft.....	12
Tabla 3. Tratamientos terciarios agrupados según su mecanismo de operación.....	14
Tabla 4. Procesos de oxidación avanzada.....	16
Tabla 5. Aplicaciones industriales típicas del carbón tipo activado....	19
Tabla 6. Parámetros caracterizados desde el efluente.....	27
Tabla 7. Ensayo de adsorción con coquecillo en el efluente de celulosa, con las diferentes configuraciones de cargas (g), grupos, pH y tiempos de medición.....	31
Tabla 8. Configuración de cantidades de reactivos y tiempos de reacción para el tratamiento foto fenton.....	33
Tabla 9. Resultados de la caracterización inicial del efluente secundario del proceso de generación de celulosa.....	35
Tabla 10. Resultados índices de Langelier y Ryznar.....	36
Tabla 11. Presencia de mineral de hierro según su granulometría.....	38
Tabla 12. Presencia de coquecillo según cada grupo.....	39
Tabla 13. Variación de CE y pH respecto a la cantidad de coquecillo empleado en las pruebas de lavado.....	40
Tabla 14. Porcentaje de remoción de los parámetros medidos para el grupo 2, pH 5 y carga 0,5 g.....	41
Tabla 15. Porcentaje de remoción de los parámetros medidos para el grupo 2, pH 5 y carga 1,25 g.....	41
Tabla 16. Porcentaje de remoción de los parámetros medidos para el grupo 2, pH 5 y carga 2,0 g.....	41
Tabla 17. Caracterización del efluente generado luego del proceso de adsorción con coquecillo.....	42
Tabla 18. Resultados de las ecuaciones planteadas y determinación de parámetros LSI y RSI.....	43
Tabla 19. Resumen de la capacidad de remoción de CE, TDS y Color, en porcentaje, en los diferentes ensayos realizados..	45
Tabla 20. Ensayos realizados buscando la mejor configuración, tanto de cantidades de reactivos como tiempos de reacción que entreguen buenas remociones.....	56
Tabla 21. Caracterización del efluente generado posterior al tratamiento de oxidación avanzada.....	57
Tabla 22. Resultados de las ecuaciones planteadas y determinación de parámetros LSI y RSI.....	58
Tabla 23. Configuración de las diferentes pruebas del tratamiento híbrido AOP/coquecillo.....	60

Tabla 24.	Caracterización de los parámetros de control tanto en la entrada como salida de cada tratamiento aplicado.....	60
Tabla 25.	Resultados de las ecuaciones planteadas y determinación de parámetros LSI y RSI.....	61
En el Anexo		Página
Tabla A1.	Valores de los parámetros necesarios para realizar la estimación de los índices LSI y RSI.....	81
Tabla A2	Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 1 a pH 5.....	82
Tabla A3	Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 1 a pH 7.....	83
Tabla A4	Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 1 a pH 9. ....	84
Tabla A5	Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 2 a pH 7.....	85
Tabla A6	Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 2 a pH 9.....	86
Tabla A7	Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 3 a pH 5.....	87
Tabla A8	Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 3 a pH 7.....	88
Tabla A9	Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 3 a pH 9.....	89
Tabla A10	Valores de los parámetros intermedios necesarios para realizar la estimación de los índices LSI y RSI.....	90
Tabla A11	Valores de los parámetros intermedios necesarios para realizar la estimación de los índices LSI y RSI.....	103
Tabla A12	Valores de los parámetros necesarios para realizar la estimación de los índices LSI y RSI.....	104

## ÍNDICE DE FIGURAS

En el Texto	Página
Figura 1. Diagrama del proceso de producción de celulosa Kraft, líneas de residuos industriales sólidos (RISOS), emisiones atmosféricas y líneas de residuos industriales líquidos (RILES).....	10
Figura 2. Diagrama general de los tratamientos utilizados en los efluentes ocasionados de la producción de celulosa Kraft.....	12
Figura 3. Comparación entre el sistema tradicional de uso del agua en una celulosa y la propuesta de tratamiento avanzado que pretende favorecer el reúso de los efluentes.....	22
Figura 4. Diagrama general de las acciones y actividades que se realizaron.....	28
Figura 5. Proceso de lavado y acondicionamiento previo del coquecillo.....	29
Figura 6. Variación de la temperatura (°C) en los ensayos a 200 rpm (círculo) y los ensayos realizados a 600 rpm (triángulo).....	46
Figura 7. Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Para los ensayos control 0 y 1, ambos ensayos con 70 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a diferentes tiempos (min) de reacción.....	47
Figura 8. Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Para los ensayos control 1 y 2, ambos a 200 rpm en diferentes tiempos (min) de reacción.....	48
Figura 9. Porcentajes de remoción de conductividad eléctrica (CE) desde el efluente, para todos los ensayos independiente de su configuración, a los 90 minutos de reacción.....	49
Figura 10. Porcentajes de remoción de color desde el efluente, para todos los ensayos independiente de su configuración, a los 90 minutos de reacción.....	49
Figura 11. Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Por efecto de la agitación, para los ensayos: 3 y 9 a 70 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 4 y 8 a 70 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro; 5 y 7 a 35 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 6 y 10 a 35 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro. En 90 minutos de reacción.....	50
Figura 12. Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Provocado por la adición de solución de hierro, en los ensayos: 3 y 4 a 70 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 200 rpm; 5 y 6 a 35 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 200 rpm; 9 y 8 a 70 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 600 rpm; 7 y 10 a 35 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y	

	600 rpm. En 90 minutos de reacción.....	51
Figura 13.	Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Provocado por la adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , en los ensayos: 3 y 5 a 50 mL de solución de hierro y 200 rpm; 4 y 6 a 75 mL de solución de hierro y 200 rpm; 9 y 7 a 50 mL de solución de hierro y 600 rpm; 8 y 10 a 75 mL de solución de hierro y 600 rpm. En 90 minutos de reacción.....	53
Figura 14.	Sistema de tratamiento del efluente de celulosa a escala de laboratorio, utilizando un sistema de control de temperatura del tipo serpentín.....	54
Figura 15.	Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Para los ensayos 2 y 2*. 35 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 200 rpm, a diferentes tiempos (min) de reacción, donde el ensayo 2* se le incorporó un sistema de control de temperatura.....	54
Figura 16.	Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Para los ensayos 11. a 35 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 12. a 17,5 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 13. a 8,75 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , todos los ensayos a 200 rpm.....	56
En el Anexo		Página
Figura A1.	Efectividad de la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) presentes en el efluente en los ensayos: 0 y 1, ambos ensayos con 70 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en diferentes tiempos (min) de reacción.....	90
Figura A2	Efectividad de la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) presentes en el efluente en los ensayos: 1. 70 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 2. 35 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ambos ensayos a 200 rpm en diferentes tiempos (min) de reacción.....	91
Figura A3	Efectividad de la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) presentes en el efluente. Para todos los ensayos a los 90 minutos de reacción.....	91
Figura A4	Comparación de la efectividad de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Desde el efluente para todos los ensayos a los 120 minutos de reacción.....	92
Figura A5	Comparación de la efectividad de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Desde el efluente para todos los ensayos a los 150 minutos de reacción.....	93
Figura A6	Comparación de la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) desde el efluente por efecto de la agitación, para los ensayos: 3 y 9 a 70 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 4 y 8 a 70 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro;	

	5 y 7 a 35 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 6 y 10 a 35 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro. En 90 minutos de reacción.....	94
Figura A7	Comparación de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Por efecto de la agitación a los 120 minutos de reacción, para los ensayos: 3 y 9 a 70 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 4 y 8 a 70 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro; 5 y 7 a 35 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 6 y 10 a 35 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro.....	95
Figura A8	Comparación de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Por efecto de la agitación a los 150 minutos de reacción, para los ensayos: 3 y 9 a 70 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 4 y 8 a 70 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro; 5 y 7 a 35 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 6 y 10 a 35 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro.....	96
Figura A9	Efecto en la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) en el efluente provocado por la adición de solución de hierro, en los ensayos: 3 y 4 a 70 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 200 rpm; 5 y 6 a 35 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 200 rpm; 9 y 8 a 70 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 600 rpm; 7 y 10 a 35 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 600 rpm. En 90 minutos de reacción.....	97
Figura A10	Comparación de la efectividad de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Desde el efluente por efecto de la adición de solución de hierro a los 120 minutos de reacción, en los ensayos: 3 y 4 a 70 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 200 rpm; 5 y 6 a 35 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 200 rpm; 9 y 8 a 70 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 600 rpm; 7 y 10 a 35 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 600 rpm.....	98
Figura A11	Comparación de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Desde el efluente por efecto de la adición de solución de hierro a los 150 minutos de reacción, en los ensayos: 3 y 4 a 70 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 200 rpm; 5 y 6 a 35 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 200 rpm; 9 y 8 a 70 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 600 rpm; 7 y 10 a 35 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 600 rpm.....	99
Figura A12	Efecto en la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) en el efluente provocado por la adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , en los ensayos: 3 y 5 a 50 mL de solución de hierro y 200 rpm; 4 y 6 a 75 mL de solución de hierro y 200 rpm; 9 y 7 a 50 mL de solución de hierro y 600 rpm; 8 y 10 a 75 mL de solución de hierro y 600 rpm. En 90 minutos de reacción...	100
Figura A13	Comparación de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color.	

	Desde el efluente por la adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , en los ensayos: 3 y 5 a 50 mL de solución de hierro y 200 rpm; 4 y 6 a 75 mL de solución de hierro y 200 rpm; 9 y 7 a 50 mL de solución de hierro y 600 rpm; 8 y 10 a 75 mL de solución de hierro y 600 rpm. En 120 minutos de reacción.....	100
Figura A14	Comparación de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Desde el efluente por la adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , en los ensayos: 3 y 5 a 50 mL de solución de hierro y 200 rpm; 4 y 6 a 75 mL de solución de hierro y 200 rpm; 9 y 7 a 50 mL de solución de hierro y 600 rpm; 8 y 10 a 75 mL de solución de hierro y 600 rpm. En 150 minutos de reacción.....	101
Figura A15	Efectividad de la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) presentes en el efluente en los ensayos, 2. Sin control de temperatura y 2*. Con control de temperatura (20°C), ambos ensayos con 35 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 200 rpm en diferentes tiempos (min) de reacción.....	102
Figura A16	Comparación de la remoción de los sólidos disueltos totales (TDS) en el efluente. Para los ensayos 11. a 35 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 12. a 17,5 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 13. a 8,75 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , todos a 200 rpm.....	102

**ÍNDICE DE ECUACIONES**

	Página
Ecuación 1. Generación de $\text{OH}^-$ a partir $\text{Fe}^{+2}$ .....	20
Ecuación 2. Regeneración de $\text{Fe}^{+2}$ a partir de $\text{Fe}^{+3}$ .....	20
Ecuación 3. Generación de radicales hidroxilos por medio de luz UV..	21
Ecuación 4. Índice de saturación de Langelier.....	25
Ecuación 5. Índice de estabilidad de Ryznar.....	25
Ecuación 6. pH de saturación de carbonato de calcio.....	25
Ecuación 7. Coeficiente de actividad ( $\gamma$ ).....	26
Ecuación 8. Fuerza iónica.....	26

**TRATAMIENTOS AVANZADOS APLICADOS AL EFLUENTE  
SECUNDARIO DEL PROCESO DE CELULOSA KRAFT CON FINES DE  
REUSO DEL AGUA: UNA ALTERNATIVA PARA ENFRENTAR EL FUTURO  
ESCENARIO DE ESCASES HIDRICA**

ADVANCED TREATMENTS APPLIED TO THE SECONDARY EFFLUENT OF  
THE KRAFT PULP PROCESS FOR WATER REUSE PURPOSES: AN  
ALTERNATIVE TO FACE THE FUTURE SCENARIO OF WATER  
SHORTAGES

**Palabras claves:** mega sequía, adsorción, foto Fenton, tratamiento híbrido.

**RESUMEN**

La menor disponibilidad de agua en Chile debido a la “mega sequía” ha impuesto el desafío de mejorar la gestión del agua, en sectores como la generación de celulosa, que representa un 30% de la demanda hídrica del sector industrial, esto con la finalidad de establecer una opción de reúso del agua. Como objetivo general se evaluó la remoción de contaminantes por medio de tratamientos avanzados aplicados al efluente secundario de una planta de celulosa Kraft con finalidad de favorecer el reúso de agua. Se analizó la capacidad de adsorción con coquecillo, a distintas granulometrías, diferentes pH y cargas de éste, en un tiempo máximo de 120 minutos. El segundo tratamiento consistió en un proceso foto Fenton con mineral de hierro como fuente de hierro alternativo en un tiempo máximo de 150 minutos. Finalmente se realizó un tratamiento híbrido con las mejores condiciones operacionales de los procesos anteriores. Como resultado del proceso de adsorción se identificó que el Grupo 2, pH 5, carga 0,5 g en 60 minutos, obtuvo la mejor remoción de CE y color con 1,66% y 5,9% respectivamente. En el

tratamiento AOP se obtuvieron los mejores resultados en el ensayo 13 con 8,75 mL de  $H_2O_2$  en 60 minutos, con remociones de CE y color de 6,51% y 93,55% respectivamente. Para el sistema híbrido la remoción de CE y color fue de 4,4% y 89,4% respectivamente. De los tratamientos avanzados aplicados, el AOP fue sobresaliente en la remoción de color desde el efluente obteniendo un efluente transparente, aunque según los índices de Langelier y Ryznar obtenidos se deben controlar parámetros operacionales para que se pueda llevar a cabo un proceso de reúso del recurso dentro de la planta o fuera de ella.

**ADVANCED TREATMENTS APPLIED TO THE SECONDARY EFFLUENT  
OF THE KRAFT PULP PROCESS FOR WATER REUSE PURPOSES: AN  
ALTERNATIVE TO FACE THE FUTURE SCENARIO OF WATER  
SHORTAGES**

**Keywords:** mega drought, adsorption, Fenton photo, hybrid treatment.

**SUMMARY**

The lower availability of water in Chile due to the "mega drought" has imposed the challenge of improving water management, in sectors such as pulp generation, which represents 30% of the water demand of the industrial sector, this with the purpose to establish a water reuse option. As a general objective, the removal of contaminants was evaluated through advanced treatments applied to the secondary effluent of a Kraft pulp plant in order to favor the reuse of water. The adsorption capacity with coquecillo was analyzed, at different granulometries, different pH and loads of it, in a maximum time of 120 minutes. The second treatment consisted of a Fenton photo process with iron ore as an alternative iron source in a maximum time of 150 minutes. Finally, a hybrid treatment was carried out with the best operational conditions of the previous processes. As a result of the adsorption process, it was identified that Group 2, pH 5, 0.5 g load in 60 minutes, obtained the best EC and color removal with 1.66% and 5.9%, respectively. In the AOP treatment, the best results were obtained in trial 13 with 8.75 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 60 minutes, with CE and color removals of 6.51% and 93.55%, respectively. For the hybrid system, CE and color removal were 4.4% and 89.4%, respectively. Of the advanced treatments

applied, the AOP was outstanding in the removal of color from the effluent, obtaining a transparent effluent, although according to the Langelier and Ryznar indices obtained, operational parameters must be controlled so that a resource reuse process can be carried out. inside the plant or outside of it.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Recursos hídricos y la escasez de agua en Chile

Desde hace unos años la preocupación por el manejo de los recursos hídricos ha ido en aumento, debido a que todas las actividades económicas, productivas y sociales que giran alrededor de éste se han visto afectadas por los cambios en los patrones de precipitaciones, debido al papel de la variabilidad climática natural y el cambio climático antropogénico en el sostenimiento de la escasez de precipitaciones a escala regional (Garreaud *et al.*, 2019), donde el efecto antropogénico va directamente relacionado con el desarrollo económico e industrial que experimentan las sociedades modernas, siendo factores como “una población global más grande y economías en crecimiento las que están imponiendo mayores demandas sobre los suministros de agua” (Vilariño, 2018). Por lo tanto, la escasez de agua es un fenómeno natural, pero además es un efecto inducido por los seres humanos. Se calcula que para el año 2030 el suministro de agua solo será capaz de satisfacer el 60% de la demanda global en promedio (Vilariño, 2018). En el caso particular de nuestro país se ha evidenciado una disminución de las precipitaciones en el centro de Chile, que se ha acentuado en gran medida por una secuencia ininterrumpida de años secos desde 2010 hasta el presente, con déficits anuales de lluvia que oscilan entre el 25 y el 45% (Garreaud *et al.*, 2019). A este periodo de déficit se le diferencia de otros periodos secos por el nombre de “mega sequía” (Sepúlveda, 2021). Es debido a lo anterior que su menor disponibilidad ha impuesto el desafío de mejorar la gestión del agua, de

la infraestructura y de sus usos y así asegurar su disponibilidad en calidad y cantidad suficiente (Celulosa Arauco y Constitución, 2019).

En Chile el sector industrial representa el cuarto lugar en la captación de agua, superado solamente por el sector generador de energía, el uso agrícola y agua y saneamiento, donde la generación de energía sólo consume un pequeño porcentaje de las aguas captadas dentro de su operación, debido a que sus derechos y usos de agua son mayoritariamente no consuntivos (Martínez, 2018). Por otra parte, la agricultura, la minería, el agua y saneamiento y la industria sí consumen un mayor porcentaje en relación con sus captaciones (Tabla 1). El sector industrial tiene un alto consumo de agua y además los efluentes generados son más relevantes de analizar debido a la carga de contaminantes que posee (Peña-Hernández *et al.*, 2015), la generación de celulosa o pulpa de papel forma parte del sector industrial y representa alrededor de un 30% de la demanda hídrica total de este sector (Blank *et al.*, 2016; Meisenbichler, 2020). La celulosa de papel sirve como base para una gran variedad de productos, los cuales son ampliamente utilizados por toda la población, esto se ha traducido en un progresivo aumento de la producción en el tiempo debido a su alta demanda, alcanzando en el año 2015 un total de 5,82 millones de toneladas de celulosa producida en Chile (Barrera, 2018). Por lo anterior, esta investigación se centrará en este proceso, ya que, es posible incentivar mejoras tecnológicas con la implementación de métodos que ayuden a disminuir la utilización de agua y bajar la presencia de contaminantes en los efluentes producidos, fomentando así el reúso de este recurso en sus

procesos.

Tabla 1. Demanda de agua en Chile según sus usos.

Uso	Captación (m <sup>3</sup> /s)	Devolución (m <sup>3</sup> /s)	Consumo HH Azul (m <sup>3</sup> /s)
Agrícola	404,53	217,69	186,84
Minero	10,16	0,02	10,14
Agua y saneamiento	55,29	41,98	13,30
Industrial	12,93	11,74	1,19
Energía	1339,62	1338,29	1,33
Pecuario	3,19	2,27	0,92
<b>Total</b>	<b>1825,71</b>	<b>1611,98</b>	<b>213,73</b>

Consumo HH Azul: volumen de agua fresca extraída de fuentes, superficiales y/o subterráneas, por parte de diferentes usuarios, que no retorna al ambiente de donde se extrajo. Puede ocurrir por: 1) evaporación o evapotranspiración del agua, 2) incorporación del agua en el producto, 3) agua que no retorna a la misma cuenca de extracción o que se descarga al mar.

Fuente: Adaptado de Martínez, 2018.

## 1.2. Plantas productoras de celulosa

En Chile existe un amplio número de industrias productoras de pulpa de celulosa mediante el proceso Kraft (pulpa química) (Barrera, 2018). El consumo de agua se realiza durante todo el proceso, debido a que desempeña un papel importante en el transporte de fibras, limpieza de equipos, blanqueo, lubricación, enfriamiento y en el desarrollo de la calidad del producto (Olejnik, 2011) y es en la etapa de blanqueo donde se consume una mayor cantidad de agua, siendo hasta el 50% del consumo de agua de toda la planta y generando hasta el 80% del efluente total (Santos *et al.*, 2020). El año 2019 la empresa CMPC tuvo un consumo de agua de 31,33 m<sup>3</sup>/ADT (“Air Dried Tonelade”) y debido a su compromiso por disminuir en un 25% el uso de agua para el 2025

se espera alcanzar una extracción de 23,22 m<sup>3</sup> por tonelada de producto (Empresas CMPC, 2019). Es por esto por lo que la implementación de nuevas tecnologías y/o modificaciones en los procesos con el objetivo de disminuir el consumo neto de agua en las plantas es necesario de realizar analizando el contexto de cambio climático y sequía que está viviendo el país y en particular entre las regiones del Maule y Los Lagos, donde se concentra la mayoría de la producción de celulosa Kraft de Chile (Barrera, 2018).

### **1.3. Producción de celulosa y el consumo de agua**

La producción de celulosa mediante el método Kraft, es el proceso de generación de pulpa de papel más utilizado, ya que puede aplicarse a diferentes tipos de madera, permite una recuperación eficiente de los reactivos y genera una pulpa con mejor resistencia (Altesor *et al.*, 2008), dependiendo del uso, esta será blanqueada o no blanqueada. En este proceso de producción, el agua es un factor relevante considerando las dificultades crecientes para acceder a ella y que es utilizada en casi todas las etapas de la producción, tanto en la preparación de materias primas, transporte y dilución de pulpa, limpieza de maquinarias, además de utilizarse para refrigeración, sellado, blanqueo, lubricación y calentamiento en forma de vapor (Olejnik, 2011). Con el paso de los años el consumo de agua en el proceso Kraft ha ido a la baja, debido a la incorporación de procesos de recirculación de las aguas dentro de las plantas de celulosa (Santos *et al.*, 2020). Históricamente en 1980 se consumían aproximadamente 130 m<sup>3</sup>/ADT (Henríquez, 2013) y hoy en día

el consumo bordea los  $31,33 \text{ m}^3/\text{ADT}$  para las plantas de CMPC. Pero aún es alto al compararlo con el uso promedio de agua en las plantas de Europa que va de 10 a  $20 \text{ m}^3/\text{ADT}$  de agua dulce (Olejnik, 2011).

La extracción de agua por parte de CMPC proviene de diferentes fuentes, ya sean aguas superficiales, subterráneas, empresas de saneamiento u otras plantas de la misma compañía (Empresas CMPC, 2019) y una vez finalizado todo el proceso de pulpaje se debe realizar la descarga del agua que fue utilizada pero que no se consumió. Esta descarga fue de alrededor de  $143,6 \text{ Mm}^3$  para el año 2019 y debido a las características del efluente, este debe ser tratado previo a su descarga, para dar cumplimiento a la legislación ambiental vigente y disminuir sus repercusiones en el ecosistema acuático receptor (Urquejo, 2015), ya que, estas aguas residuales contienen una gran variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos, principalmente de taninos, ligninas, resinas y compuestos de cloro que son utilizados u originados de los procesos unitarios (Ashrafi *et al.*, 2015). En el caso particular de la planta Santa Fe que produce aproximadamente  $1,5 \text{ MADT/año}$  (Empresas CMPC, 2019) se traduce en un consumo de agua del orden de los  $47 \text{ Mm}^3/\text{año}$ . En la Figura 1 se muestra un esquema general del proceso de generación de celulosa Kraft con sus respectivas líneas de emisiones de residuos en cada una de las operaciones unitarias.

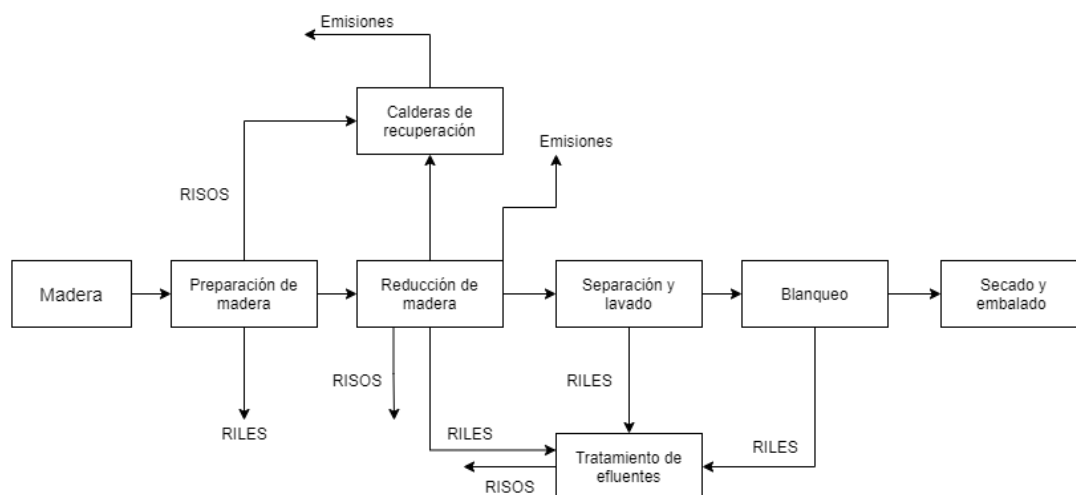


Figura 1. Diagrama del proceso de producción de celulosa Kraft, líneas de residuos industriales sólidos (RISOS), emisiones atmosféricas y líneas de residuos industriales líquidos (RILES).  
Fuente: Adaptado de Fundación Terram (2000).

En la Figura 1 se aprecia que existe un flujo de RILES en 4 etapas de la generación de celulosa Kraft, los cuales deben ser tratados antes de su descarga debido a su volumen y composición, es por esto por lo que cada vez más procesos productivos buscan nuevos mecanismos que disminuyan tanto el consumo de agua en su funcionamiento como también la carga de contaminantes presentes en los efluentes, adaptándose así al escenario hídrico cada vez más desafiante (Garreaud *et al.*, 2019).

#### 1.4. Efluentes del proceso de pulpage y sus tratamientos

Los RILES son los que tienen mayor relevancia medioambiental, debido a su cantidad y composición. Actualmente el blanqueo de la celulosa se realiza por medio del proceso de blanqueo libre de cloro elemental (ECF) y libre de cloro total (TCF), en donde el  $\text{Cl}_2$  fue sustituido por  $\text{ClO}_2$  y/o  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  y enzimas

(Salazar, 2014), aun así se pueden obtener como resultado de las reacciones químicas compuestos organoclorados, mercaptanos y otros compuestos orgánicos semi oxidados (Henríquez, 2013), además de generar igualmente moléculas de  $\text{Cl}_2$  que “son responsables de la generación de los aproximadamente 1000 compuestos organoclorados presentes en los efluentes de blanqueo de celulosa, de los cuales solo 300 han logrado ser identificados” (Salazar, 2014). Por ende, los efluentes de los procesos deben ingresar a algún tratamiento dependiendo de los parámetros de descarga que posea el cuerpo receptor, en el caso de la planta Santa Fe de CMPC, que descarga sus efluentes hacia el río Bio bio (Carrasco, 2015) debe regirse por el Decreto Supremo N°90 (2001). La mayoría de las industrias cuentan con sistemas de tratamiento primario y secundario (Altesor *et al.*, 2008), siendo los primarios procesos físicos que buscan remover los sólidos y el material particulado en suspensión. Los tratamientos secundarios son generalmente procesos biológicos donde la tecnología de lodos activados es una de las más utilizadas a nivel mundial para la depuración la materia orgánica de los efluentes (Urquejo, 2015), puesto que resisten bien a las variaciones de carga orgánica y composición en el caudal de entrada. Los parámetros comúnmente medidos en los efluentes de celulosa Kraft, se pueden apreciar en la Tabla 2 y en la Figura 2 se presenta un diagrama general de los tratamientos empleados comúnmente en la producción de celulosa.

Tabla 2. Caracterización del efluente generados luego del tratamiento secundario desde una planta productora de celulosa Kraft.

Parámetro	Unidad	Rango
pH		7,1 – 7,4
DBO <sub>5</sub>	mg/L	16,0 – 34,0
DQO	mg/L	202,9 – 213,7
SST	mg/L	22,9 – 27,38
AOx	mg/L	2,2 – 2,31
Color (400 nm, pH 9)	Abs	0,2 – 1,0
Fenoles totales (215 nm)	mg/L	164,0 – 204,2
PT	mg/L	0,8 – 0,9
NT	mg/L	1,7 – 1,9

PT: Fósforo total; NT: Nitrógeno total.

Fuente: Adaptado de Jarpa (2014) y Empresas CMPC (2019).

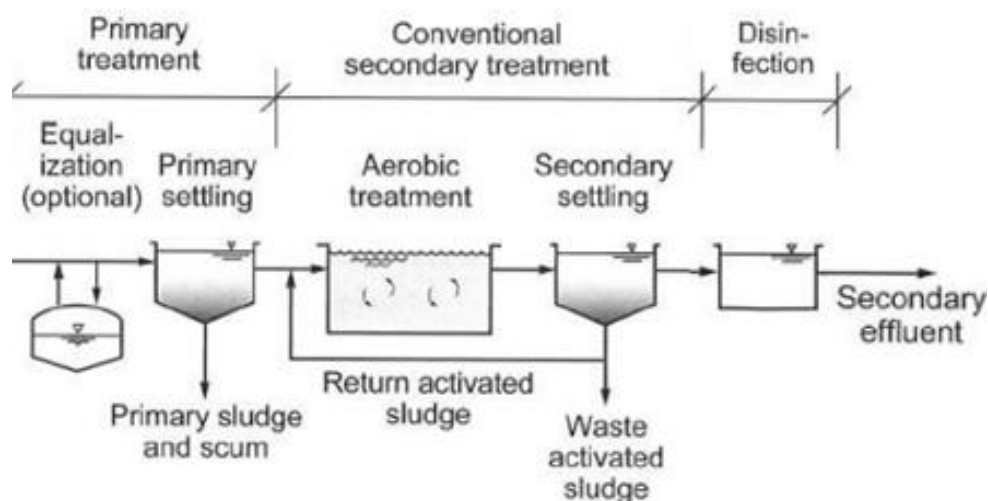


Figura 2. Diagrama general de los tratamientos utilizados en los efluentes ocasionados de la producción de celulosa Kraft.

Fuente: Adaptado de Metcalf & Eddy *et al.* (2014).

Actualmente se están incorporando tratamientos terciarios, que tienen como objetivo complementar los procesos anteriores para lograr efluentes más puros, buscando reducir la carga de contaminante residual, sólidos en suspensión y turbidez asegurando la calidad sanitaria del agua (Lorenzi, 2018)

o para cumplir las exigencias de alguna normativa en particular como lo sería una resolución de calificación ambiental (RCA) más exigente, la cual es propia de cada proyecto. Estos tratamientos son utilizados principalmente para favorecer el reúso del agua en los procesos (Urquejo, 2015), pero se deben considerar los límites de reúso, debido a que el cierre de los circuitos de agua dentro de las fábricas de celulosa y papel han resultado en una mayor carga de contaminación del efluente final que debe ser tratado (Merayo *et al.*, 2013), además el cierre de circuitos de agua puede ocasionar una serie de problemas relacionados con la acumulación de materia coloidal y sustancias disueltas que repercuten en el proceso de manufactura y en las propiedades del producto final (Bullón *et al.*, 2007).

### **1.5. Tratamientos terciarios utilizados para reúso industrial**

Los tratamientos terciarios son eficaces eliminando contaminantes emergentes, contaminantes persistentes, entre otros. (Morillo, 2020), de forma general se implementan como una manera de controlar aquellos parámetros que no fueron regulados en los tratamientos anteriores. Estos ayudan a reducir la carga de contaminantes del efluente y permiten principalmente aumentar el reuso del recurso hídrico dentro de los procesos, al adaptar las aguas según la calidad requerida en el uso posterior (Bullón *et al.*, 2007). Sin embargo, la implementación de estos tratamientos tiene costos energéticos, de inversión y operacionales elevados (U.S. EPA, 2012), puesto que se requiere diseñar un mecanismo de depuración acorde a las necesidades de cada proceso. Existen

distintos tipos de tratamientos terciarios algunos de los cuales se mencionan en la Tabla 3.

Tabla 3. Tratamientos terciarios agrupados según su mecanismo de operación.

Filtración	Tecnologías de membranas	Técnicas de desinfección	Oxidación avanzada	Otras técnicas
Profunda	Microfiltración	Cloración	Electro-oxidación	Adsorción con carbón activado
	Ultrafiltración		Ozono (O <sub>3</sub> )	Desmineralización
	Nanofiltración			Desorción de aire (stripping)
Superficial	Ósmosis inversa	Radiación UV	Peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Intercambio iónico
	Biorreactores de membranas (MBR)			
	Electrodialisis		Combinación de los anteriores u otro oxidante	Pos-Precipitación química

Fuente: Adaptado de Morillo (2020).

Mediante la implementación de algunas de las alternativas expuestas anteriormente, en conjunto con procesos que empleen productos menos contaminantes y dañinos para el medio ambiente, es que diversas fábricas de celulosa y papel han logrado un importante porcentaje de cerrado en sus circuitos de agua (Lorenzi, 2018).

Teniendo en consideración la variedad de compuestos contaminantes presente en el efluente de celulosa Kraft y que la mayoría de ellos son difíciles de eliminar por los métodos convencionales producto de su toxicidad,

bioacumulación, potencial carcinogénico (Pérez *et al.*, 2002), la alta cantidad de materia orgánica presente en el efluente, además considerando el cierre del circuito del agua para favorecer el reúso, es que los procesos de oxidación avanzada (AOP por sus siglas en inglés) surgen como una alternativa para la eliminación del color, disminución de materia orgánica y contaminantes en general (fenoles clorados, compuestos poli fenólicos, etc.) (Pérez *et al.*, 2002; Muñoz *et al.*, 2006), siendo estos algunos de los parámetros más relevantes de mitigar, ya que, los tratamientos secundarios no son eficientes en su remoción y la exposición de estos efluentes en los cuerpos de agua puede interferir en los procesos fotosintéticos del medio (Castro-Peña y Durán-Herrera, 2014).

#### **1.5.1. ¿Qué son los AOP?**

Los AOP son aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\cdot$ ) en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio (Rodríguez *et al.*, 2006; Gil *et al.*, 2012), por medio de una oxidación química en condiciones de presión y temperatura ambiente se pueda llegar a la mineralización completa de los contaminantes presentes (Castro-Peña y Durán-Herrera, 2014), mejoran las características organolépticas de las aguas tratadas, pueden no generar subproductos (o generar en baja cantidad) que deban ser tratados (Bes Monge *et al.*, 2018). Existen diferentes tipos de AOP que se pueden emplear y esto dependerá del efluente a tratar y de los recursos disponibles, con lo cual se debe seleccionar

el más adecuado, debido a que algunos reactivos son costosos y su utilización debe realizarse si los tratamientos previos no pudieron reducir la carga de contaminante que se busca controlar (Rodríguez *et al.*, 2006).

En la Tabla 4 se puede apreciar la amplia variedad de procesos AOP, tanto en procesos homogéneos, que son mezclas uniformes donde no se diferencian los componentes o sustancias (Pokhrel and Viraraghavan, 2004; Julca, 2019) que generan la reacción oxidativa, como también procesos heterogéneos donde la mezcla de sustancias son visiblemente diferentes o de fases distintas y presentan un aspecto no uniforme (Julca, 2019), ya que, normalmente se utilizan catalizadores sólidos soportados, con sitios de reacción específicos para la degradación de los contaminantes (Rodríguez *et al.*, 2006).

Tabla 4. Procesos de oxidación avanzada.

Procesos homogéneos	Sin aporte de energía	Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )	
		Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ ) y ( $O_3/H_2O_2/OH^-$ )	
		Peróxido de hidrógeno y catalizador ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ )	
	Con aporte de energía	Energía procedente de radiación ultravioleta (UV)	Ozonización y radiación ultravioleta ( $O_3/UV$ )
			Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ( $H_2O_2/UV$ )
			Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ( $O_3/H_2O_2/UV$ )
			Foto-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ )
	Energía procedente de	Ozonización y ultrasonidos ( $O_3/US$ )	

		ultrasonidos (US)	Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos ( $H_2O_2/US$ )
		Electroquímica	Oxidación electroquímica
			Oxidación anódica
			Electro-Fenton
Procesos heterogéneos	Ozonización catalítica ( $O_3/Cat.$ )		
	Ozonización foto catalítica ( $O_3/TiO_2/UV$ )		
	Fotocatálisis heterogénea ( $H_2O_2/TiO_2/UV$ )		

Fuente: Adaptado de Rodríguez *et al.* (2006).

De los procesos anteriores destacan la radiación ultravioleta en presencia de ozono ( $O_3/UV$ ), puesto que posee una alta eficiencia en remover DBO en un efluente de celulosa (alrededor del 60% a pH 7) (Merayo *et al.*, 2013), la fotocatalisis heterogénea ( $H_2O_2/TiO_2/UV$ ) por otro lado presenta la mejor relación entre menor impacto ambiental y mayor remoción de carbono orgánico disuelto (COD) para los efluentes de celulosa Kraft (Muñoz *et al.*, 2006). El proceso Fenton o su variante foto Fenton son eficientes eliminando color, DQO, COT, entre otros (Silva *et al.*, 2009; Agudelo *et al.*, 2020) desde los efluentes de celulosa, presentando bajos costos de operación en comparación a la ozonización en medio alcalino o la ozonización con peróxido de hidrógeno (Ashrafi *et al.*, 2015). Los AOP en general son un gran aporte en la eliminación de compuestos fenólicos y una gran variedad de moléculas orgánicas presentes en la industria de la celulosa y papel, logrando en la mayor parte la eliminación total de estos gracias a los radicales hidroxilos que estas reacciones generan (Muñoz, 2011).

### **1.5.2. Carbón como favorecedor de la depuración de efluentes**

El carbón es un material que puede proceder de fuentes vegetales o minerales. Presenta un elevado y variado grado de porosidad, una considerable superficie interna y un contenido de grupos químicos superficiales principalmente de oxígeno y nitrógeno que la hacen tener gran capacidad de adsorción (Moreno-Piraján *et al.*, 2007; Solís-Fuentes *et al.*, 2012), lo cual aumenta la intercepción física de partículas no deseadas presentes en el agua (U.S. EPA, 2012), permitiendo adsorber una amplia variedad de sustancias que son atraídas por su superficie interna (Grisales y Rojas, 2016).

Existen diferentes tipos de carbones y estos pueden poseer microporos (<2 nm) hasta macroporos (>50 nm) (Grisales y Rojas, 2016). El carbón posee una amplia variedad de aplicaciones a nivel industrial como se aprecia en la Tabla 5, ya sea en medio líquido o gaseoso (Grisales y Rojas, 2016) y se complementa con los AOP al aumentar la capacidad de remoción de color dependiendo del tipo de afluente y la necesidad de salida del agua tratada (Solís-Fuentes *et al.*, 2012) o mejorando la eliminación de algunos materiales poco biodegradables (Grandclément *et al.*, 2017).

Tabla 5. Aplicaciones industriales típicas del carbón tipo activado.

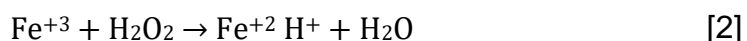
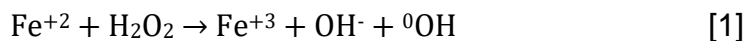
Aplicaciones
Remoción de impurezas que le dan color, olor y sabor al agua potable
Destrucción del cloro, ozono y otros oxidantes del agua potable
Decoloración de licores, jugos, etc.
Eliminación de cloro de aguas para la fabricación de bebidas gaseosas
Tratamiento de agua en procesos industriales
Purificación de grasa y aceites comestibles
Tratamiento terciario de aguas residuales
Purificación de aire y gases industriales
Purificación de plasma sanguíneo
Recuperación de oro, plata y otros metales.
Eliminación de olores: cocinas, bodegas, refrigeradores, etc.

Fuente: Adaptado de Carbón Activo (201?) y Grisales y Rojas (2016).

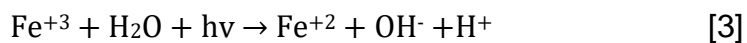
El potencial de depuración de los AOP se ve incrementado al incluir otro tratamiento que funcione en conjunto (Bes Monge *et al.*, 2018), debido a que la aplicación de los AOP a los RILES de celulosa sólo puede ser económicamente atractivo en combinación con otro tipo de tratamiento, particularmente considerando que suelen implicar una alta demanda de energía, o un exceso de consumo de reactivos (Merayo *et al.*, 2013). La tendencia actual para tratar los efluentes es mediante el empleo de procesos híbridos para obtener una mayor eficiencia del sistema general (Amaral *et al.*, 2014), ya sean procesos híbridos que combinen varias opciones de AOP (Pérez *et al.*, 2002) o asociando diferentes técnicas de tratamientos terciarios, es por esto que es factible incorporar a un proceso de AOP un sistema de adsorción con carbón como un tratamiento híbrido (Bes Monge *et al.*, 2018), ya que el carbón logra aumentar la intercepción física de aquellas partículas no deseadas presentes en los efluentes del proceso de celulosa (U.S. EPA,

2012), además de lograr buenas tasas de remoción de color (Buyukkamaci and Koken, 2010) y otros compuestos no deseados que se puedan generar durante la reacción AOP. Es por ello por lo que surge como opción viable utilizar sistemas híbridos o secuenciales que aprovechen los efectos sinérgicos de los procesos (Grandclément *et al.*, 2017; Kumar *et al.*, 2021).

La presente investigación tuvo como propósito el desarrollo e implementación a escala de laboratorio de una tecnología híbrida de oxidación avanzada y adsorción con carbón, utilizando un proceso foto Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ) que es un tratamiento homogéneo foto catalítico más eficiente que el proceso Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), ya que, requiere menos  $\text{Fe}^{2+}$  al permitir la regeneración desde  $\text{Fe}^{3+}$  a su forma reducida  $\text{Fe}^{2+}$  reduciendo así la turbidez (Merayo, 2014), esto se aprecia de mejor forma con las siguientes ecuaciones de Agudelo *et al.* (2020).



la luz (UV) provoca que la generación de radicales hidroxilos aumente, gracias a la foto reducción de complejos de  $\text{Fe}^{3+}$  en presencia de peróxido de hidrógeno que ocurre dentro del reactor, como lo presenta Méndez (2009) en la siguiente ecuación.



Es por esto por lo que la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos con sistemas Fenton resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz ultravioleta-visible (longitudes de onda mayores de 300 nm). En este sentido se analizó el efecto de cambiar la fuente de hierro comúnmente empleada (sulfato de hierro heptahidrato) por mineral de hierro extraído desde la planta Siderúrgica Huachipato, el cual es un residuo generado frecuentemente debido a su procesos productivos (Grupo CAP, 2018), este mineral fue la fuente de hierro para la reacción foto Fenton y el carbón ocupado fue el coquecillo (coque de menor granulometría) que es uno de los componentes de la escoria producida por la Siderúrgica Huachipato (Grupo CAP, 2018), este coquecillo se empleará como sustituto al carbón activado comercial, esto para ver la posibilidad de valorizar los residuos generados desde la siderúrgica al incorporarlos a nuevos procesos, puesto que estos materiales se generan en gran cantidad y solo son almacenados y posteriormente desechados (Grupo CAP, 2018) no pudiendo darles otro uso, fomentando así la economía circular. Lo anterior con la finalidad de mejorar la calidad del efluente secundario a analizar y establecer una opción de reúso del recurso hídrico dentro de los procesos de generación de celulosa de papel y disminuir el consumo neto de agua, en la Figura 3 se presenta un esquema del sistema a implementar.

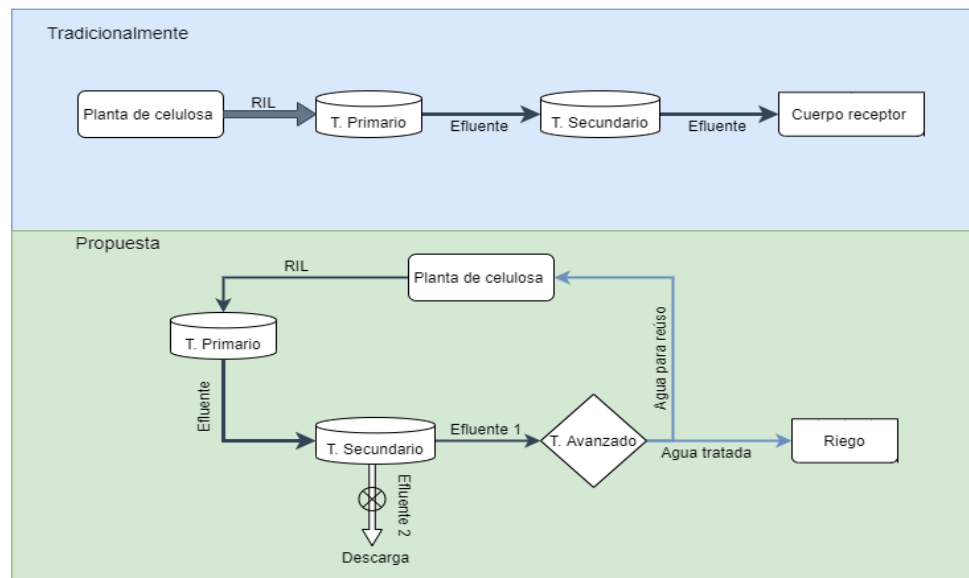


Figura 3. Comparación entre el sistema tradicional de uso del agua en una celulosa y la propuesta de tratamiento avanzado que pretende favorecer el reúso de los efluentes.  
Fuente: Elaboración propia.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo general**

Evaluar la remoción de contaminantes por medio de tratamientos avanzados aplicados al efluente secundario de una planta de celulosa Kraft con finalidad de favorecer el reúso de agua.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Analizar la capacidad de adsorción de contaminantes presentes en el efluente por medio del uso de coquecillo.
- Analizar la efectividad de remoción de contaminantes presentes en el efluente secundario de celulosa Kraft utilizando un proceso de oxidación avanzada foto Fenton.
- Comparar la eficiencia de un tratamiento híbrido oxidación avanzada/coquecillo con los tratamientos realizados de forma individual que fueron aplicados a un efluente de celulosa.

### **3. METODOLOGÍA**

#### **3.1. Obtención y conservación del efluente**

La muestra se tomó a la salida del proceso de tratamiento secundario de residuos líquidos de la planta de celulosa, esto según el manual operativo de la Norma Chilena NCh 411/10 sobre el muestreo de aguas residuales, recolección y manejo de las muestras de la Superintendencia de Servicios Sanitarios (SISS), donde se recolectaron 100 L de efluente en 4 envases P (polietileno de alta densidad) con tapa (25 L c/u), que fueron rotulados con el nombre del punto de muestreo, la fecha y hora de este. Una vez obtenida la muestra se le ajustó el pH a 4 con la finalidad de disminuir la actividad microbiana propia del RIL, esta se almacenó y fue transportada al laboratorio de biotecnología hidroambiental según lo establecido en manual antes mencionado, donde posteriormente se le realizaron los estudios necesarios, basándose en el “Standard Methods for the examination of water and wastewater”, Norma Chilena 2313 sobre métodos de análisis en sus diferentes partes, además de otros documentos científicos disponibles.

#### **3.2. Caracterización del efluente a tratar**

A fin de conocer la condición inicial del efluente a tratar, es que se le realizó una caracterización de los principales parámetros de interés para esta investigación, además con estos se determinó el índice de saturación de Langelier (LSI) y el índice de estabilidad de Ryznar (RSI) (Mora y Cedeño, 2006). Estos se utilizan para establecer las posibilidades de reúso del efluente

analizado en diferentes procesos, logrando determinar la posibilidad de producir corrosión o incrustaciones dentro de las maquinarias y/o procesos, ya que son problemas operacionales que se desean evitar (Pardillos, 2010) estos índices se calcularon, utilizando las fórmulas expuestas en el libro “Wastewater Engineering Treatment and Resource Recovery” 5ta edición.

$$LSI = pH - pH_s \quad [4]$$

$$RSI = 2pH_s - pH \quad [5]$$

Donde: pH= medida de pH en la muestra.

pH<sub>s</sub>= medida de saturación de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>).

$$pH_s = -\log \left( \frac{K_{a2} * \gamma_{Ca^{2+}} * [Ca^{2+}] * \gamma_{HCO_3^-} * [HCO_3^-]}{K_{sp}} \right) \quad [6]$$

Donde: K<sub>a2</sub>= constante de equilibrio de disociación del bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

$\gamma_{Ca^{2+}}$ = coeficiente de actividad de calcio (Ca<sup>2+</sup>).

[Ca<sup>2+</sup>]= concentración de calcio en moles (mol/L).

$\gamma_{HCO_3^-}$ = coeficiente de actividad del HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]= concentración de bicarbonato en moles (mol/L).

K<sub>sp</sub>= constante del producto de la solubilidad para la disociación del carbonato de calcio.

El coeficiente de actividad ( $\gamma$ ) puede estimarse como.

$$\log \gamma = -0.5 * (Z_i)^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 * (I) \right) \quad [7]$$

Donde:  $Z_i$ = carga de la especie iónica.

$I$ = fuerza iónica.

La fuerza iónica entonces se puede determinar de la siguiente forma.

$$I = 2.5 * 10^{-5} * TDS \quad [8]$$

Donde: TDS= sólidos totales disueltos.

Para el correcto desarrollo de las ecuaciones fue necesario conocer la cantidad de bicarbonato presente en la muestra de efluente, utilizando las conversiones presentadas por Supelco (2018). La alcalinidad en mg/L  $\text{CaCO}_3$  se debe multiplicar por 1,22, obteniendo así su equivalencia en mg/L de  $\text{HCO}_3^-$ , lo que después se transforma a mol/L. Para conocer la concentración del calcio se determinó siguiendo las conversiones de Supelco (2021b), donde al valor de dureza total en mg/L  $\text{CaCO}_3$  se debe multiplicar por 0,400 quedando como mg/L Ca, luego se transforma a mol/L, la temperatura de análisis se estableció a 20°C y con esto se pueden identificar los valores de las constantes de equilibrio  $K_{a2}$  y  $K_{sp}$ , datos extraídos del libro "Wastewater Engineering Treatment and Resource Recovery" 5ta edición.

Los parámetros caracterizados desde el efluente de análisis se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros caracterizados desde el efluente.

Parámetro	Unidad de medida
pH	-
Color (Hazen 455)	mg/L Pt
Sólidos totales (ST)	mg/L
Sólidos suspendidos totales (SST)	mg/L
Sólidos totales disueltos (TDS)	mg/L
Conductividad eléctrica (CE)	$\mu\text{S/cm}$
Dureza total	mg/L $\text{CaCO}_3$
Alcalinidad total	mg/L $\text{CaCO}_3$
LSI	-
RSI	-

Fuente: Elaboración propia.

Los métodos empleados para la medición de cada parámetro están descritos en el Anexo A.

En la Figura 4 se presenta un diagrama general de las actividades que fueron realizadas en esta sección.

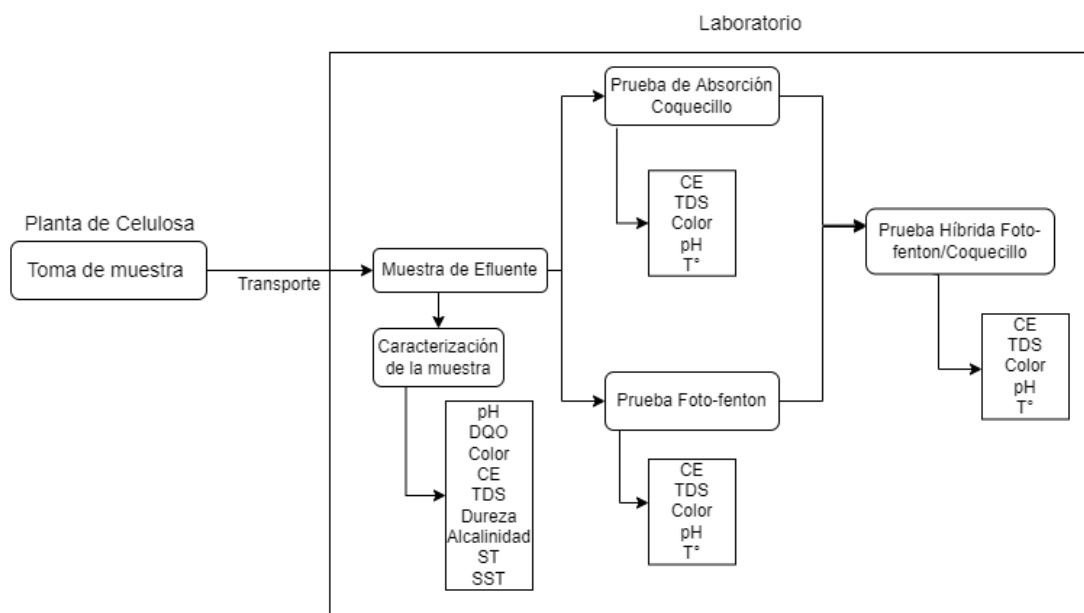


Figura 4. Diagrama general de las acciones y actividades que se realizaron.  
Fuente: Elaboración propia.

### 3.3. Prueba de absorción con coquecillo.

La preparación de la muestra de coquecillo fue realizada siguiendo las metodologías descritas por Rodríguez *et al.* (2010) y Basso *et al.* (2001).

Para la preparación del coquecillo, primero se establecieron 3 granulometrías distintas las cuales fueron, grupo 1) 0,18 a 0,5 mm; grupo 2) 0,5 a 2,0 mm; grupo 3) 2,0 a 4,75 mm.

Se debió realizar un lavado a cada grupo, que incluía un prelavado con agua destilada para quitar el exceso de color o partículas pequeñas presentes, donde se midió previamente las propiedades del agua destilada (CE y pH), posterior a ello se llevó el coquecillo a una olla a presión y se incorporó agua destilada hasta cubrirlo, una vez que comenzó a hervir el agua se mantuvo por un periodo de 30 minutos en la olla. Realizado el lavado se procedió a filtrar y

enjuagar con agua destilada el coquecillo obtenido sobre una malla de 147 micras o filtro de papel similar para cada grupo de coquecillo, se repitió todo lo anterior hasta lograr un agua de lavado con parámetros similares al agua destilada en un principio, lo anterior se explica a través de la Figura 5.

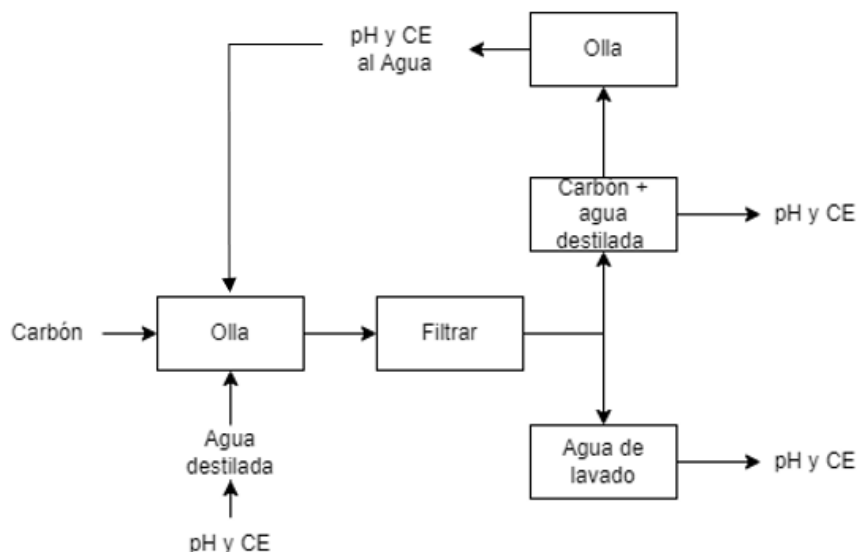


Figura 5. Proceso de lavado y acondicionamiento previo del coquecillo.  
Fuente: Elaboración propia.

Finalmente, una vez realizados los procedimientos anteriores se llevaron a una Mufla ITELMAcc ST-1200 los 3 grupos por separado, donde fueron sometidos desde 30 hasta 300°C durante 1 hora y una vez frío el coquecillo se almacenó en bolsas herméticas para su posterior uso.

Procedimiento de adsorción con coquecillo:

1. En matraces Erlenmeyer con 100 mL de efluente de celulosa a 20 °C.
2. Se le agregaron a cada matraz diferentes cargas de coquecillo (0,5; 1,25 y 2.0 g) pesadas en una balanza analítica KERN ABT-BA-S-0610.

3. Se llevó a un agitador mecánico ZHICHENG ZHWY-211C a 200 rpm, durante 120 minutos.
4. Además, se realizó una muestra control en un matraz de Erlenmeyer con 100 mL de efluente sin coquecillo, en los diferentes pH empleados.
5. Se realizaron mediciones cada 30 minutos de CE y TDS para registrar la variación en la remoción de estos parámetros.

Lo anterior se puede ver mejor detallado en la Tabla 7.

Tabla 7. Ensayo de adsorción con coquecillo en el efluente de celulosa, con las diferentes configuraciones de cargas (g), grupos, pH y tiempos de medición.

Prueba de adsorción						
N°	Efluente (mL)	Carga (g)	Grupo	pH	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
1	100	0,5	1	5	30-60-90-120	20
2	100	1,25	1	5	30-60-90-120	20
3	100	2	1	5	30-60-90-120	20
4	100	0,5	1	7	30-60-90-120	20
5	100	1,25	1	7	30-60-90-120	20
6	100	2	1	7	30-60-90-120	20
7	100	0,5	1	9	30-60-90-120	20
8	100	1,25	1	9	30-60-90-120	20
9	100	2	1	9	30-60-90-120	20
10	100	0,5	2	5	30-60-90-120	20
11	100	1,25	2	5	30-60-90-120	20
12	100	2	2	5	30-60-90-120	20
13	100	0,5	2	7	30-60-90-120	20
14	100	1,25	2	7	30-60-90-120	20
15	100	2	2	7	30-60-90-120	20
16	100	0,5	2	9	30-60-90-120	20
17	100	1,25	2	9	30-60-90-120	20
18	100	2	2	9	30-60-90-120	20
19	100	0,5	3	5	30-60-90-120	20
20	100	1,25	3	5	30-60-90-120	20
21	100	2	3	5	30-60-90-120	20
22	100	0,5	3	7	30-60-90-120	20
23	100	1,25	3	7	30-60-90-120	20
24	100	2	3	7	30-60-90-120	20
25	100	0,5	3	9	30-60-90-120	20
26	100	1,25	3	9	30-60-90-120	20
27	100	2	3	9	30-60-90-120	20
28	100	-	-	5	30-60-90-120	20
29	100	-	-	7	30-60-90-120	20
30	100	-	-	9	30-60-90-120	20

Fuente: Elaboración propia

Una vez realizados todos los ensayos se seleccionó aquel ensayo que tuvo un

mejor desempeño en la remoción de la CE, TDS y color, realizándose posteriormente una medición completa de los parámetros analizados (ST, SST, dureza total, alcalinidad total, LSI y RSI).

#### **3.4. Prueba foto Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )**

El tratamiento foto Fenton se basó en lo expuesto por Pereira *et al.* (2009) y Amor *et al.* (2021), con adaptaciones que permitieron incluir el mineral de hierro como la fuente de hierro dentro de la reacción.

Las pruebas se realizaron en duplicados, donde en un recipiente se dispuso 1L de efluente que luego se conectó a un reactor de 800 mL por medio de mangueras de silicona y una bomba peristáltica MasterFlex L/S®, iniciando a temperatura ambiente ( $20 \pm 5^\circ\text{C}$ ). El recipiente de 1 L se mantuvo agitado mediante agitación magnética por medio del LabTech LMS-1003 Hotplate Stirrer y fue cubierto con PARAFILM M® para evitar que ingresara cualquier material extraño, en este recipiente fue añadido el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y se fueron tomando las mediciones en los tiempos de reacción establecidos. El mineral de hierro se incorporó por medio de una bomba peristáltica LongerPump® conectada al reactor a través de una manguera de silicona en disolución con agua destilada, esta adición se realizó a razón de 1 rpm, para así lograr una adición constante, de igual forma la incorporación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  se realizó cada 10 minutos durante la primera hora de análisis en 5 dosis iguales. El pH del efluente se ajustó previamente a  $\text{pH } 3 \pm 0,5$  ya sea con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M) o con hidróxido de sodio (NaOH 1M), al iniciar la reacción

se encendió una lámpara UV (Vilbert - Loumart VL-6-LC, 245–365 nm), para favorecer la reacción de oxidación.

El material de hierro se debió pasar por tamices ASTM – E11 para separar la muestra en diferentes grupos. Por medio de pruebas de sedimentación con las diferentes granulometrías, se utilizó aquella que sedimentó más lento y por lo tanto permaneciera un mayor tiempo en suspensión lo que favorecía la posibilidad de interacción entre el mineral de hierro, el efluente y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dentro del reactor. En la Tabla 8 se presentan los diferentes ensayos realizados para el proceso foto Fenton.

Tabla 8. Configuración de cantidades de reactivos y tiempos de reacción para el tratamiento foto Fenton.

Ensayo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (20%v/v) (mL)	Solución de Fe <sup>+</sup> (mL)	Tiempo (min)	rpm
0	70	0	90-120-150	600
1	70	0	90-120-150	200
2	35	0	90-120-150	200
2*	35	0	90-120-150	200
3	70	50	90-120-150	200
4	70	75	90-120-150	200
5	35	50	90-120-150	200
6	35	75	90-120-150	200
7	35	50	90-120-150	600
8	70	75	90-120-150	600
9	70	50	90-120-150	600
10	35	75	90-120-150	600

(2\*) ensayo realizado incorporando un sistema de control de temperatura del tipo serpentín.

Fuente: Elaboración propia.

Una vez transcurrido el tiempo de cada tratamiento se debieron extraer muestras desde el recipiente de 1 L a las cuales se le midió la CE, TDS, color,

además de la variación de pH y T°, donde posteriormente se seleccionó el ensayo de mejor resultado para hacer una medición completa de los parámetros mencionados en la caracterización inicial.

### **3.5. Prueba de tratamiento híbrido foto Fenton/coquecillo**

Para la realización de esta prueba, se seleccionó la configuración del sistema foto Fenton que representa un menor tiempo de reacción, menor cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y que tuvo una remoción de color sobre el 85%. Para la adsorción con coquecillo se utilizó el mismo criterio anterior que combinara las mejores remociones, un tiempo bajo de reacción y la mínima cantidad de carbón posible. Una vez transcurrido el tiempo total del tratamiento combinado se procedió a medir CE, TDS, color, variación de pH y T°, contenido de ST, SST, dureza y alcalinidad totales, LSI y RSI todo esto según lo expuesto en el ANEXO A.

### **3.6. Análisis de la información**

El análisis de los datos obtenidos en las pruebas tanto de caracterización como de carbón activado, oxidación avanzada y el tratamiento híbrido se realizaron utilizando las herramientas de cálculo de Excel que permitió un correcto manejo de los datos, proporcionando de manera adecuada la información en forma de gráficos y tablas.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1. Caracterización del afluente

Por medio de los diferentes métodos expuestos en el ANEXO A se realizó la medición de cada parámetro, esta medición se realizó a un pH 7, debido a que se considera que la descarga a un cuerpo de agua desde el sistema debiese ser a un pH neutro (6-8) para cumplir con las normas establecidas en la legislación como en el Decreto Supremo N°90 para aguas marinas y continentales superficiales. Los resultados se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados de la caracterización inicial del efluente secundario del proceso de generación de celulosa.

Parámetro	Unidad	Promedio y DE
pH	-	7 ± 0,3
Color	mg/L Pt	202,5 ± 0,7
ST	mg/L	2508 ± 43,28
SST	mg/L	55,3 ± 2,31
TDS	mg/L	1930,64 ± 22,62
CE	μS/cm	3857,45 ± 29,42
Dureza total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	112,46 ± 2,52
Alcalinidad total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	207,2 ± 1,41

Fuente: Elaboración propia.

La dureza total del efluente se clasifica como “blanda”, ya que se encontró en un valor menor a 150 mg/L CaCO<sub>3</sub> según la clasificación expuesta en la metodología de medición. Siguiendo las ecuaciones presentadas en la metodología se obtuvieron los valores de los parámetros intermedios necesarios para el cálculo de LSI y RSI, estos parámetros intermedios se presentan en el APÉNDICE A. Al desarrollar las ecuaciones se obtuvieron los

siguientes resultados.

Tabla 10. Resultados índices de Langelier y Ryznar.

Parámetro	Valor
LSI	-0,83
RSI	8,65

Fuente: Elaboración propia.

Se pudo apreciar que los valores obtenidos de pH y color se encontraron dentro de los rangos presentados por Jarpa (2014). El rango de SST obtenido fue cercano al doble de la cantidad presentada por Empresas CMPC (2019), aunque sigue estando dentro del límite establecido en la ley (Decreto N°90, 2001). El nivel de CE es alto según la clasificación presentada por Ramírez (2010) donde los valores mayores a 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  son inapropiados para el riego, debido a las altas concentraciones de minerales o iones disueltos que este valor representa. Por ende, este es un parámetro importante de mitigar si se pretende fomentar el reúso del efluente. La elevada alcalinidad del efluente crudo (sin tratamiento) indica que, en aguas naturales posee una capacidad de fijar ácidos actuando como un amortiguador (Supelco, 2018), aunque en equipos y tuberías puede ocasionar obstrucciones (Mora y Cedeño, 2006; Pardillos, 2010).

El efluente presentó una tendencia corrosiva debido a que a valores de LSI bajo -0,3 la insaturación de carbonato de calcio provoca una corrosión de ciertos materiales. Esta tendencia corrosiva se pudo ver afectada mayormente por el contenido de Ca y  $\text{HCO}_3$  presente en el efluente, lo que implica que de

recircular el efluente sin controlar estos parámetros provocaría un daño en las maquinarias y tuberías con las que tengan contacto, puesto que se tiende a disolver el  $\text{CaCO}_3$  con el que están recubiertas las tuberías, bombas, llaves, etc. (Mora y Cedeño, 2006), debido a que el RIL está subsaturado de carbonato de calcio, lo que implica que estos RILES pueden ocasionar daños en los sistemas de conducción de líquidos en los que se dispongan (Pardillos, 2010).

## **4.2. Preparación de material**

### **4.2.1. Mineral de hierro**

Luego del proceso de tamizado de la muestra de mineral de hierro se identificaron 4 grupos diferentes como se puede apreciar en la Tabla 11, donde el grupo utilizado en el tratamiento foto Fenton fue el menor a 0,18 mm (105 g) debido a que es en este grupo donde se pudo apreciar un mejor movimiento de las partículas dentro del reactor, esto por medio de las pruebas de sedimentación realizadas, donde se observó que las partículas más grandes precipitaron con mayor velocidad que las de menor tamaño, produciendo además una acumulación de sedimento de color rojizo en el fondo del recipiente.

Tabla 11. Presencia de mineral de hierro según su granulometría.

Rango de tamaño	Porcentaje
$\leq 0,18$ mm	10,5
$0,18 \leq 0,25$ mm	16,3
$0,25 \leq 0,35$ mm	23,5
$>0,35$ mm	49,7

Fuente: Elaboración propia.

Una vez seleccionado el grupo de interés, se realizó una prueba de contenido de hierro, a través de tiras de ensayo MQuant® 110004, con una solución de 1 g de hierro en 10 mL de agua destilada, entregando un valor en la escala colorimétrica de 3 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  lo que es un bajo contenido de iones de hierro (II) disponibles para interaccionar en la reacción foto Fenton.

El mineral de hierro utilizado poseía un 59% de hierro en su composición según Compañía Siderúrgica Huachipato (2021), esto sumado al bajo contenido de iones de hierro (II), lo cual se pudo deber a que la muestra de mineral de hierro al estar en su fase sólida no se encuentra disponible químicamente para solubilizar debido a que es prácticamente insoluble en agua y los iones de hierro (II) disponibles son los de las partículas más pequeñas y por la presencia de óxido de hierro (que entrega un color rojizo a la solución). Los pocos iones de hierro (II) disueltos que pueden interactuar con el peróxido presente lo hacen ayudando en la generación de más radicales  $\text{OH}^\cdot$ . Pero la baja concentración no permitió mejorar significativamente la reacción foto Fenton.

A la muestra de mineral de hierro se le podría analizar su contenido de óxido de hierro, ya que, este podría utilizarse en otros procesos y/o tratamientos, como lo mencionan López-Paraguay y Alarcón-Herrera (2014) que analizaron

la capacidad de adsorción del óxido de hierro para fijar arsénico del agua.

#### 4.2.2. Coquecillo

Una vez tamizado el carbón se obtuvieron los siguientes resultados en cuanto a la cantidad de material disponible por cada grupo de análisis.

Tabla 12. Presencia de coquecillo según cada grupo.

Grupo	Porcentaje
1 (0,18 < 0,5 mm)	17,3
2 (0,5 < 2,0 mm)	75,0
3 (2,0 < 4,75 mm)	7,7

Fuente: Elaboración propia.

La mayoría del coquecillo analizado se concentró en el grupo 2. Esto se pudo deber a la manipulación del material, ocasionando que los carbones de mayor tamaño se fracturaran por el movimiento y el roce generando una pérdida de material, disminuyendo así su granulometría (Ramírez *et al.*, 2013). En la prueba de lavado se identificó que ya en el tercer ciclo de lavado las variaciones de CE y pH por efecto del coquecillo en el agua destilada fueron mínimas, tal como se presenta en la Tabla 13.

Tabla 13. Variación de CE y pH respecto a la cantidad de coquecillo empleado en las pruebas de lavado.

Grupo	Carga (g) en 100 mL H <sub>2</sub> O	CE ( $\mu$ S/cm)	pH	T°
1	0,5	4,702	6,5	25,6
	1,25	6,598	6,42	
	2	8,072	6,51	
2	0,5	5,476	6,4	
	1,25	6,249	6,46	
	2	12,28	6,48	
3	0,5	6,302	7,38	
	1,25	5,08	7,44	
	2	8,122	6,49	
Agua destilada	-	1,406	6,52	26,9

Fuente: Elaboración propia.

Se pudo observar que luego del proceso de lavado la influencia que tuvo la carga de coquecillo en la variación de la conductividad y el pH en el agua destilada fueron mínimas.

### 4.3. Adsorción con coquecillo

En las Tablas 14, 15 y 16 se presentan los mejores resultados en la remoción de la CE, TDS y color, que se obtuvieron en el grupo 2. Los demás grupos de análisis y sus diferentes configuraciones no presentaron remociones positivas debido a esto es que no se hace posible hacer un análisis acabado de la acción que tuvo cada parámetro operacional dentro del proceso, los resultados de los demás ensayos se presentan en el APÉNDICE A.

Tabla 14. Porcentaje de remoción de los parámetros medidos para el grupo 2, pH 5 y carga 0,5 g.

Tiempo (min)	30	60	90	120
CE	1,22	1,66	0,93	0,44
TDS	1,12	1,64	0,86	0,42
pH	-16,10	-15,90	-15,90	-16,30
Color	2,59	5,90	4,48	4,48
T°	7,79	9,84	13,52	14,75

Datos con signo negativo (-) representan un aumento del valor del parámetro.  
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 15. Porcentaje de remoción de los parámetros medidos para el grupo 2, pH 5 y carga 1,25 g.

Tiempo (min)	30	60	90	120
CE	1,01	0,69	0,90	0,84
TDS	1,04	0,65	1,01	0,88
pH	-14,71	-15,31	-15,51	-16,50
Color	6,37	4,72	2,59	0,71
T°	7,79	9,84	13,52	14,75

Datos con signo negativo (-) representan un aumento del valor del parámetro.  
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 16. Porcentaje de remoción de los parámetros medidos para el grupo 2, pH 5 y carga 2,0 g.

Tiempo (min)	30	60	90	120
CE	0,36	0,32	0,70	0,75
TDS	0,31	0,29	0,80	0,86
pH	-15,51	-16,90	-16,90	-16,70
Color	2,59	0,94	4,72	1,18
T°	7,79	9,84	13,52	14,75

Datos con signo negativo (-) representan un aumento del valor del parámetro.  
Fuente: Elaboración propia.

La Tabla 14 muestra los mayores niveles de remoción de entre todos los ensayos realizados, entregando una remoción de 1,66% de CE y 1,64% de

TDS, en el caso del color se produjo un aumento respecto al valor inicial, esto ocurrió en todos los ensayos realizados. El pH de igual manera presentó un aumento en su valor con respecto al valor inicial. Pero al ser el único grupo de coquecillo donde se obtuvo una remoción positiva, es que se procedió a realizar en este ensayo (grupo 2, pH5, carga 0,5 g y tiempo de 60 minutos) una medición completa de los parámetros medidos en la caracterización inicial, esta medición se realizó a un pH 7, debido a que se considera que la descarga a un cuerpo de agua desde el sistema debiese ser a un pH neutro (6-8) para cumplir con las normas establecidas en la legislación.

Tabla 17. Caracterización del efluente generado luego del proceso de adsorción con coquecillo.

Parámetro	Unidad	Valor entrada	Valor salida
Color	mg/L Pt	202,5 ± 0,7	196,5 ± 4,95
ST	mg/L	2508 ± 43,28	2427,25 ± 82,46
SST	mg/L	55,3 ± 2,31	44 ± 10,71
TDS	mg/L	1701,64 ± 22,62	1623 ± 12,91
CE	μS/cm	3405 ± 29,42	3245 ± 25,81
Dureza total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	112,46 ± 2,52	113,35 ± 1,27
Alcalinidad total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	207,2 ± 1,41	45,85 ± 4,88

Los valores expuestos representan el promedio entre las réplicas ± su desviación estándar.

Fuente: Elaboración propia.

Los valores de dureza total obtenidos se pueden clasificar como un agua “blanda”, debido a que el valor del efluente generado es menor a 150 mg/L CaCO<sub>3</sub> según la clasificación expuesta en la metodología de medición. Los índices de saturación de Langelier (LSI) y estabilidad de Ryznar (RSI) se calcularon siguiendo las ecuaciones mencionadas en la metodología. Los

valores de los parámetros intermedios se presentan en el APÉNDICE A.

Tabla 18. Resultados de las ecuaciones planteadas y determinación de parámetros LSI y RSI.

Parámetro	Valor entrada	Valor salida
LSI	-0,83	-1,47
RSI	8,65	9,94

Fuente: Elaboración propia.

En cuanto a los índices LSI y RSI, estos se vieron afectados debido a que se produjo una disminución de la presencia de  $\text{HCO}_3$ , lo que causó un aumento del pHs del efluente tratado y por ende aumenta la instauración de  $\text{CaCO}_3$  que significa que su tendencia corrosiva incrementa con respecto al valor inicial.

Los bajos resultados en la eliminación de color se pueden deber al tipo de poro que posee el coquecillo, puesto que hay una correlación entre el tamaño del carbón y el diámetro de poro que posee (Malekian *et al.*, 2019), según Muñoz (2020) los tipos de poros predominantes en el coquecillo siderúrgico analizado se encuentran entre microporos (< 2 nm) y mesoporos (de 2 nm a 50 nm), pero las moléculas de lignina (principales causantes del color) presentan tamaños de 10 nm (macromolécula individual) y 100-200 nm (macromoléculas asociadas) (Chávez-Sifontes y Domine, 2013) lo que tiene directa relación con la baja remoción de color presentada. Se logró una remoción del 77,9% de alcalinidad en el efluente, lo que ayuda a aumentar las posibilidades de reúso, debido a que una baja alcalinidad ayuda a disminuir las obstrucciones en las tuberías. La remoción de CE se pudo ver afectada debido a que la química de

la superficie del carbón no contaba con los heteroátomos (generalmente oxígeno) necesarios para que el coquecillo tuviera una carga contraria al de los iones a adsorber (Moreno-Piraján *et al.*, 2007) ocasionando que se rechace la superficie del coquecillo con los iones presentes en la solución y al aumentar el pH este efecto se acrecienta generando así una baja adsorción de CE (Basso *et al.*, 2001), por ende, se recomienda analizar el potencial de carga (zeta) del coquecillo, que es una medida de la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula para desestabilizarla (Sandoval *et al.*, 199?) y así identificar su rango de operación óptimo y posterior a ello realizar nuevos ensayos.

La casi nula efectividad en la adsorción que presentan las diferentes configuraciones de los ensayos con el coquecillo se pudo deber a que el carbón utilizado si bien posee un tipo activación física en el proceso de coquificación, donde alcanza temperaturas sobre los 1000 °C, este proceso no se realiza de forma adecuada para obtener una activación completa y por ende no cuenta con un desarrollo de la porosidad (Basso *et al.*, 2001). Sería necesario utilizar una activación química para así desarrollar la porosidad necesaria para la adsorción de los contaminantes indeseados, hay variadas maneras de realizar ésta activación, se puede utilizar como agente activante una solución acuosa de ácido fosfórico al 85%, agregar el carbón a activar y llevar a agitación constante a 120°C por 24 h. Bañón (2012) menciona que durante el proceso de activación los poros cerrados se abren y los poros existentes se agrandan, lo que genera un aumento de la superficie interna del

carbón utilizado que permite una mayor adsorción de moléculas o iones, al no tener sus poros desarrollados no se favorece la remoción.

#### 4.4. Oxidación avanzada foto Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

La Tabla 19 presenta un resumen de los resultados expresados en porcentaje de eliminación de cada parámetro analizado para todos los ensayos y sus réplicas.

Tabla 19. Resumen de la capacidad de remoción de CE, TDS y Color, en porcentaje, en los diferentes ensayos realizados.

Tiempo	Parámetro	N° de ensayo											
		0	1	2	2*	3	4	5	6	7	8	9	10
90 minutos	CE	3,21	2,55	0,08	5,76	10,99	13,69	5,59	9,01	7,89	10,67	11,25	6,94
	TDS	4,09	1,99	0,00	5,66	11,19	14,62	5,15	9,06	7,99	10,68	11,21	6,94
	Color	98,52	95,07	91,13	97,04	96,55	93,60	97,04	96,06	97,04	98,03	98,52	96,55
	T°	-41,13	-31,53	-25,57	0,99	-54,97	-22,58	-33,80	-33,64	-72,36	-47,14	-50,25	-44,93
	pH	2,33	2,94	0,97	1,67	-0,98	-1,63	-1,99	-1,96	-3,61	-0,65	-4,58	-3,33
120 minutos	CE	4,82	3,15	1,51	6,06	11,58	14,23	6,96	9,71	9,27	11,11	10,86	8,21
	TDS	5,20	2,72	1,46	6,06	11,76	15,13	6,55	9,74	9,30	10,94	10,74	8,19
	Color	98,03	99,01	96,55	97,54	97,54	97,04	97,54	97,04	97,54	98,52	98,52	97,54
	T°	-46,32	-36,04	-30,14	3,47	-62,83	-30,88	-38,80	-38,32	-79,40	-49,52	-56,72	-52,17
	pH	3,00	2,29	0,97	0,00	-0,98	-1,96	-2,66	-2,94	-5,25	-1,62	-5,88	-4,00
150 minutos	CE	4,48	3,54	1,71	5,68	12,42	14,28	7,04	9,90	8,78	10,39	11,41	8,45
	TDS	5,30	3,08	1,72	5,51	12,64	15,18	6,66	9,95	8,83	10,36	11,36	8,45
	Color	99,01	99,51	98,03	98,03	97,54	95,07	98,03	97,54	98,03	98,52	99,01	97,54
	T°	-50,65	-40,99	-32,88	2,97	-70,16	-36,41	-46,76	-40,65	-79,40	-52,38	-64,18	-56,04
	pH	2,33	0,98	0,97	0	-1,96	-2,29	-4,32	-3,92	-6,23	-2,60	-7,19	-5,00

Los datos negativos (-) representan un aumento en el valor del parámetro analizado; ensayo (2\*) fue realizado adicionando un sistema de control de temperatura.

Fuente: Elaboración propia.

Como se puede apreciar en la Tabla 19, la temperatura experimentó un aumento respecto a su valor de inicio, incrementando en mayor medida en los ensayos con mayor agitación. Se analizó la variación de temperatura dentro de los ensayos para los diferentes tiempos de reacción como se puede apreciar en la Figura 6.

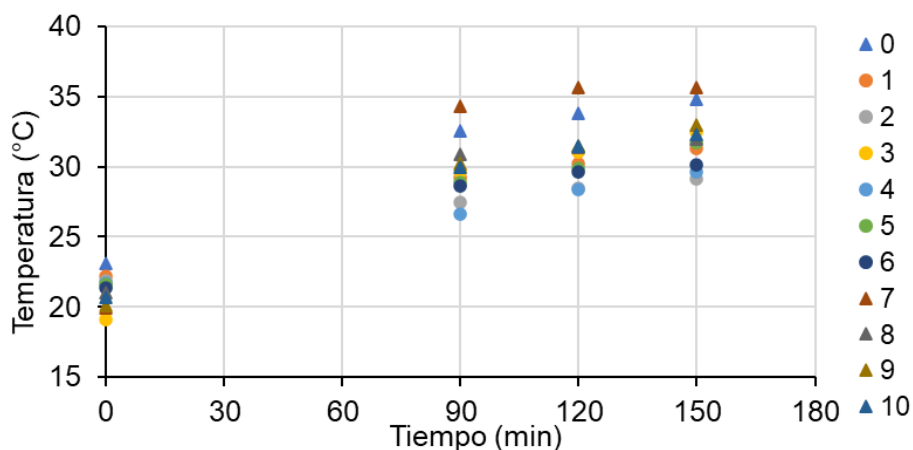


Figura 6. Variación de la temperatura (°C) en los ensayos a 200 rpm (círculo) y los ensayos realizados a 600 rpm (triángulo).  
Fuente: Elaboración propia.

En todos los ensayos la temperatura fluctuó de forma similar a iguales tiempos de reacción. Los ensayos realizados a menor agitación tuvieron un comportamiento similar en el aumento de la temperatura. En los ensayos con agitación mayor los datos obtenidos tuvieron mayor variación y su temperatura tendió a ser más alta. De modo general para ensayos a igual agitación los resultados sí son comparables debido a que no existió una variación considerable de la temperatura, tal que, permita deducir una afectación a las cinéticas de reacción.

En la Figura 7 se observan los resultados de los ensayos 0 y 1 para la CE y color, los demás resultados se presentan en el APÉNDICE A.

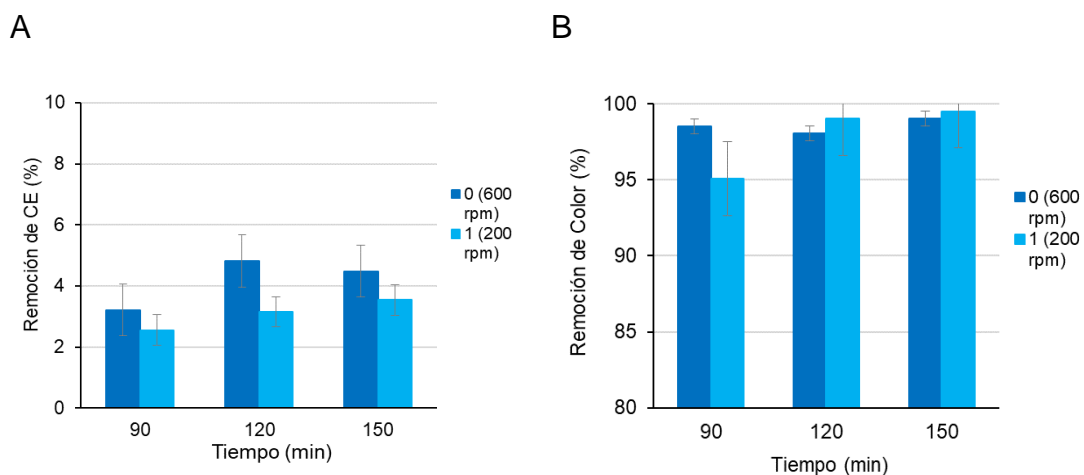


Figura 7. Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Para los ensayos control 0 y 1, ambos ensayos con 70 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a diferentes tiempos (min) de reacción. Fuente: Elaboración propia.

Se analizó primero la efectividad del aumento de agitación en la capacidad de remoción de los parámetros, frente a igual dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin añadir solución de hierro, donde según la Figura 7 no se observaron grandes variaciones en la remoción de CE o color entre el ensayo 0 y 1, teniendo un mejor resultado el ensayo 0 a 600 rpm en 120 minutos, con un 1,67% más de remoción de CE en comparación al ensayo 1 en el mismo tiempo, para el caso del color, el mejor resultado lo tuvo el ensayo 1 a 200 rpm a los 150 minutos, con un 0,50% más de remoción que el ensayo 0 a igual tiempo. Por ende, aumentar la agitación no conlleva un aumento de la remoción CE o color, además la diferencia de remoción entre los distintos tiempos de reacción tampoco fue notoria. Se realizó un ensayo esta vez a 200 rpm, pero modificando la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, analizando la efectividad de remoción de CE, TDS, color, variación de temperatura y pH (Figura 8, demás resultados revisar el APÉNDICE A).

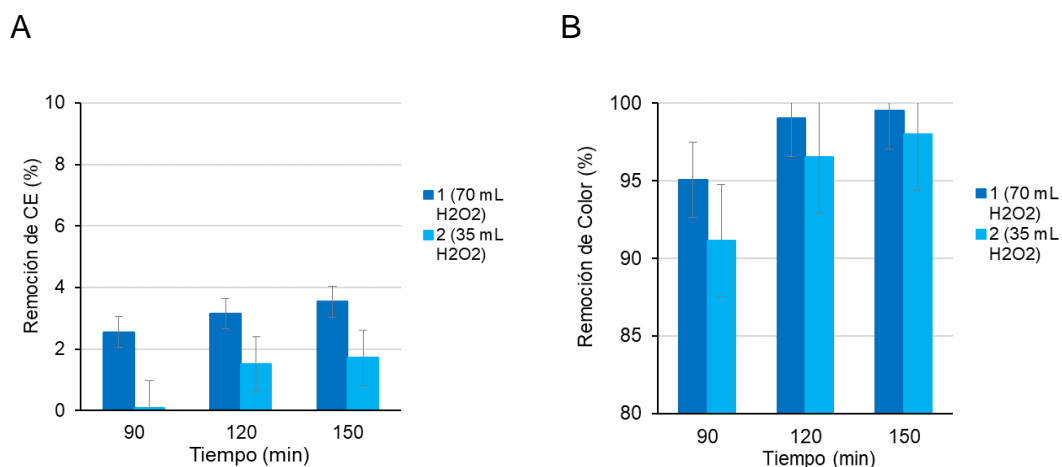


Figura 8. Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Para los ensayos control 1 y 2, ambos a 200 rpm en diferentes tiempos (min) de reacción.  
Fuente: Elaboración propia.

Según la Figura 8 el efecto provocado por la disminución a la mitad de la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a los 90 minutos de reacción entregó una diferencia de remoción de 2,47% y 3,94% de CE y color respectivamente que es una diferencia muy baja, aunque se disminuyó a la mitad la dosis de peróxido.

Se pudo apreciar que los ensayos control (0, 1 y 2) fueron altamente efectivos en la eliminación de color desde el efluente para todos los tiempos de reacción, superando en todos los casos el 90% de remoción, no así con la eliminación de CE, que no superó el 5% de remoción en ningún tiempo de reacción.

Una vez realizados los ensayos control, se procedió a analizar el efecto combinado de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, solución de hierro y la agitación en la efectividad de remoción de los parámetros de interés.

Se pudo apreciar que los ensayos que presentaron mayores remociones y menor gasto energético fueron aquellos realizados a los 90 minutos de

reacción, a continuación, se presentan los resultados en la remoción de CE y color obtenidos para todos los ensayos a los 90 minutos de reacción (Figura 9 y Figura 10, los resultados de los demás parámetros y tiempos de reacción se pueden revisar en el APÉNDICE A).

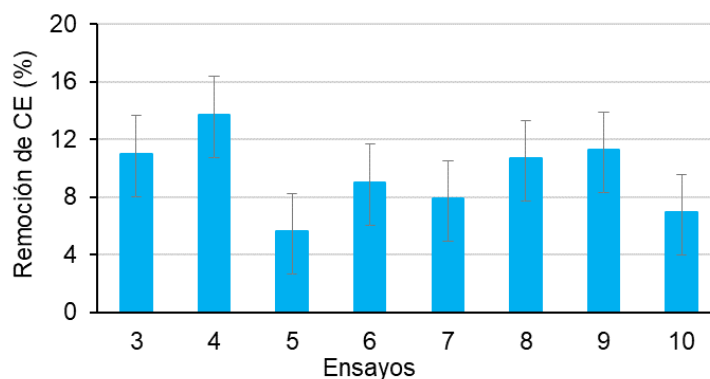


Figura 9. Porcentajes de remoción de conductividad eléctrica (CE) desde el efluente, para todos los ensayos independiente de su configuración, a los 90 minutos de reacción.  
Fuente: Elaboración propia.

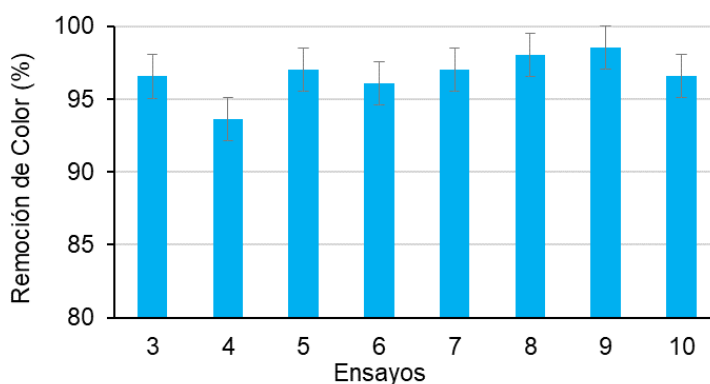


Figura 10. Porcentajes de remoción de color desde el efluente, para todos los ensayos independiente de su configuración, a los 90 minutos de reacción.  
Fuente: Elaboración propia.

La mejor remoción de CE se obtuvo en el ensayo 4. La mejor remoción de

color se realizó en el ensayo 9.

Se debió analizar qué efecto tuvieron los parámetros operacionales establecidos en la remoción de la CE y color. En la Figura 11 se puede apreciar el efecto de la agitación en la eliminación de los contaminantes analizados.

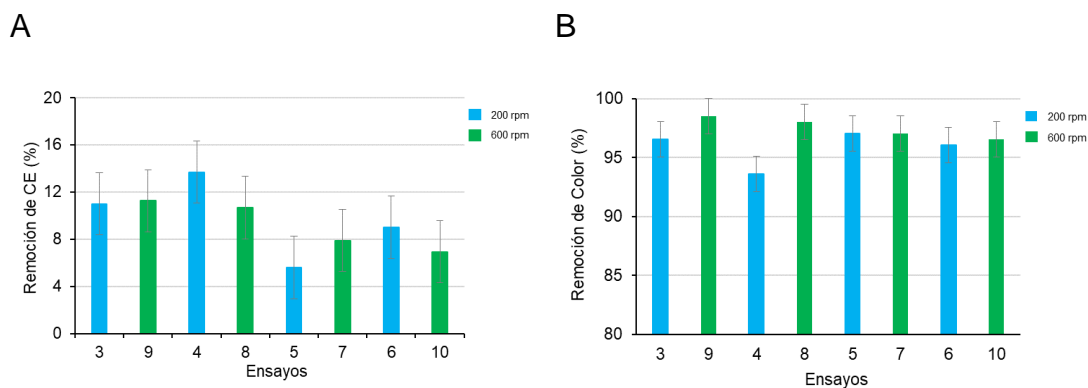


Figura 11. Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Por efecto de la agitación, para los ensayos: 3 y 9 a 70 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 4 y 8 a 70 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro; 5 y 7 a 35 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 6 y 10 a 35 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro. En 90 minutos de reacción. Fuente: Elaboración propia.

Se pudo observar que el ensayo 4 presentó mejor remoción de CE con 13,69%, utilizando las mayores cantidades de peróxido y de solución de hierro a 200 rpm, aunque comparado con el ensayo 5 de menor cantidad de peróxido y solución de hierro e igual rpm solo hay una diferencia en un 8,1%. Se pudo observar también que al comparar el mejor resultado a 200 rpm (4) con el mejor a 600 rpm (8) e igual cantidad de peróxido y solución de hierro solo existió una diferencia de 3,0% de remoción de CE siendo mayor la remoción a 200 rpm. Para el caso del color existió una mejor remoción en el ensayo 9 a

600 rpm, aunque solo es de un 1,97% más que el ensayo 3 a 200 rpm e igual cantidad de  $H_2O_2$  y solución de hierro, entonces el efecto que genera una mayor agitación en la remoción de CE y color es muy bajo y no compensa el mayor gasto energético que implica realizar los ensayos a 600 rpm y no a 200 rpm.

El efecto de la adición de hierro en la reacción foto Fenton se puede apreciar en la Figura 12, que compara el efecto de las diferentes cantidades de solución de hierro empleadas en los ensayos y sus variaciones en la remoción.

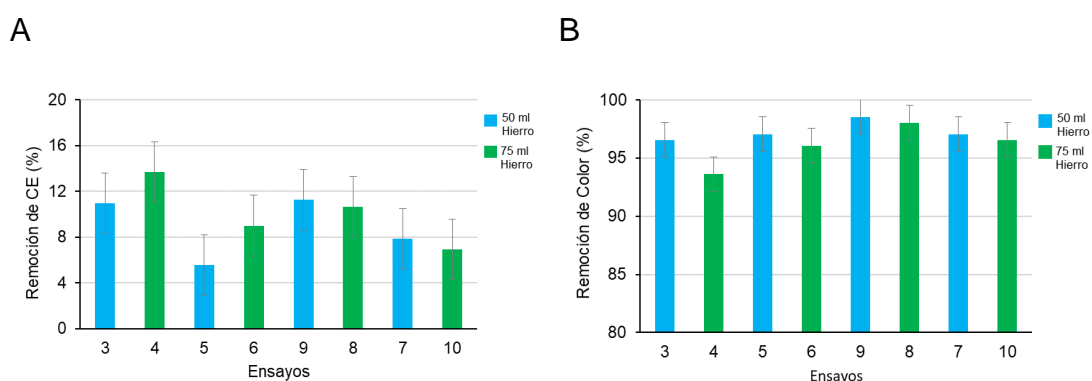


Figura 12. Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Provocado por la adición de solución de hierro, en los ensayos: 3 y 4 a 70 mL de  $H_2O_2$  y 200 rpm; 5 y 6 a 35 mL de  $H_2O_2$  y 200 rpm; 9 y 8 a 70 mL de  $H_2O_2$  y 600 rpm; 7 y 10 a 35 mL de  $H_2O_2$  y 600 rpm. En 90 minutos de reacción. Fuente: Elaboración propia.

Se observó que el aumento en la cantidad de hierro empleado si ayudó a remover mayor cantidad de CE en los ensayos 4 y 8 (mejores resultados que sus pares con menor cantidad de hierro), aunque lo hizo en una diferencia de porcentaje muy bajo. Para el color ocurrió el efecto contrario, entre mayor

cantidad de solución de hierro menor fue su remoción, aunque estas diferencias de remoción son menores a un 3%.

Al incluir la solución de hierro en la reacción, la capacidad de remoción de color se vio afectada a mayores cantidades de hierro usadas, esto se pudo deber a que el mineral de hierro trae consigo óxido de hierro y otras partículas que dejan una coloración rojiza en la solución o contribuyen a aumentar la turbidez del efluente (Bes Monge *et al.*, 2018). Además, estas partículas generan una acumulación de sedimentos en las mangueras del sistema, los recipientes y reactor en general, lo que causa que cuando la muestra es filtrada para medir color, partículas pequeñas procedentes de la solución de hierro pasen el filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  y generen un aumento del color en la medición. El hierro si ayudó (en un porcentaje muy bajo) a aumentar la cantidad de remoción de CE y TDS en el efluente, aunque es baja su concentración en la solución, los iones presentes ayudan a aumentar la generación de radicales hidroxilos como se mencionó anteriormente, aunque de forma general no variaron notoriamente los valores de remoción con la adición de este, ya que, como menciona Rubio-Clemente *et al.* (2014) tanto la cantidad de peróxido utilizado como la concentración de iones de hierro son reactivos limitantes del proceso foto Fenton. Silva *et al.* (2009) menciona que en esta reacción se puede generar hidróxido de hierro insoluble, cuya presencia genera una ralentización de la reacción evitando la generación de radicales hidroxilos, lo que también podría afectar la efectividad del tratamiento.

El efecto de la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empleado produjo la misma tendencia que en

las pruebas de control, entregando mejores remociones a mayor cantidad de peróxido, aunque nuevamente sin tener notorias diferencias con los ensayos en los que se utilizó una menor dosis, estas diferencias fueron de 4,68% en la remoción de CE (ensayos 4 y 6). La diferencia en la remoción de color fue aún menor con un 1,48 % de remoción (ensayos 9 y 7), lo anterior se representa de mejor manera en la Figura 13.

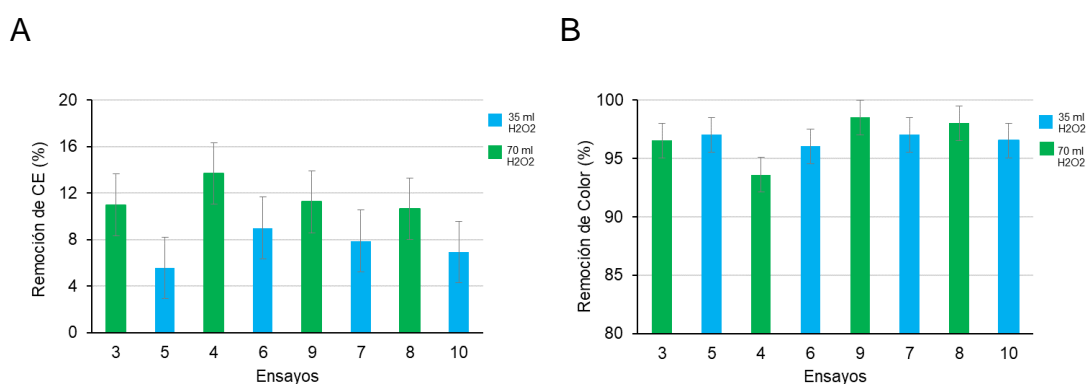


Figura 13. Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Provocado por la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en los ensayos: 3 y 5 a 50 mL de solución de hierro y 200 rpm; 4 y 6 a 75 mL de solución de hierro y 200 rpm; 9 y 7 a 50 mL de solución de hierro y 600 rpm; 8 y 10 a 75 mL de solución de hierro y 600 rpm. En 90 minutos de reacción. Fuente: Elaboración propia.

Una vez finalizados los ensayos se volvió a realizar el ensayo control (2), pero esta vez utilizando un sistema de regulación de temperatura. El ensayo (2\*) poseyó las mismas características que el ensayo control, pero incorporando un serpentín de vidrio que se puede ver en la Figura 14 en la zona superior derecha. En este serpentín se realizó el intercambio de calor entre el efluente tratado y el agua de refrigeración.



Figura 14. Sistema de tratamiento del efluente de celulosa a escala de laboratorio, utilizando un sistema de control de temperatura del tipo serpentín.

Fuente: Elaboración propia.

Se analizó la variación de remoción de CE, TDS, color y variación de pH que pudiese haber entre estos, los resultados de la CE y color se presentan a continuación, los demás resultados se presentan en el APÉNDICE A.

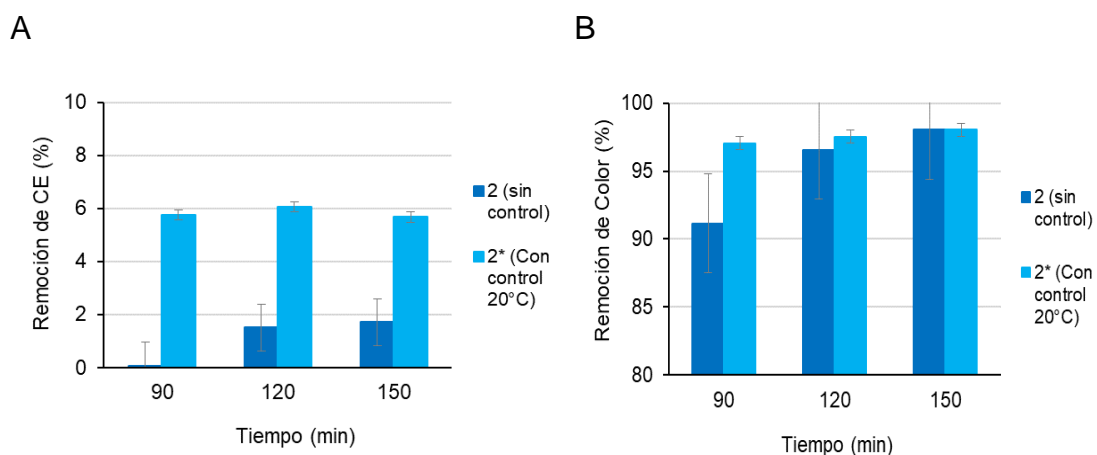


Figura 15. Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Para los ensayos 2 y 2\*. 35 mL  $H_2O_2$  a 200 rpm, a diferentes tiempos (min) de reacción, donde el ensayo 2\* se le incorporó un sistema de control de temperatura.

Fuente: Elaboración propia.

El ensayo 2\* obtuvo los mejores resultados en remoción de CE en todos los tiempos de reacción, aunque sus diferencias no fueron mayores al 5%. En la remoción de color se obtuvieron resultados más semejantes en el ensayo 2\* promediando un 97,5% de remoción en sus diferentes tiempos de reacción, sólo un 2,5% más que el promedio de remoción del ensayo 2. Por ende, al analizar los beneficios de la inclusión del sistema de control de temperatura con los costos que éste genera, los beneficios (aumento de remoción) no superan los costos (uso de agua de refrigeración) que representa mantener funcionando dicho sistema durante todo el tiempo de reacción, además se puede inferir que las cinéticas de degradación se comportaron de forma similar para los ensayos con control de temperatura y sin control de temperatura. Por ello los valores obtenidos en los ensayos realizados en la primera etapa sí son replicables y no se ven comprometidos sus resultados por el aumento de la temperatura en la reacción.

A fin de obtener una alta remoción empleando la menor cantidad de peróxido posible es que se realizaron nuevas pruebas disminuyendo aún más la dosis de peróxido, sin utilizar hierro debido a su bajo o nulo aporte en la remoción general de los parámetros. También se ampliaron los muestreos, esto a fin de encontrar el tiempo ideal de reacción que entregue los mejores resultados.

Tabla 20. Ensayos realizados buscando la mejor configuración, tanto de cantidades de reactivos como tiempos de reacción que entreguen buenas remociones.

Ensayo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (20%v/v) (mL)	Solución de Fe <sup>+</sup> (mL)	Tiempo (min)	RPM
11	35	0	30-60-90-120-150	200
12	17,5	0	30-60-90-120-150	200
13	8,75	0	30-60-90-120-150	200

Fuente: Elaboración propia.

A continuación, se presenta la Figura 16, en la cual se realizó una comparación de la remoción de CE y color respectivamente entre los diferentes ensayos, los demás resultados se presentan en el APÉNDICE A

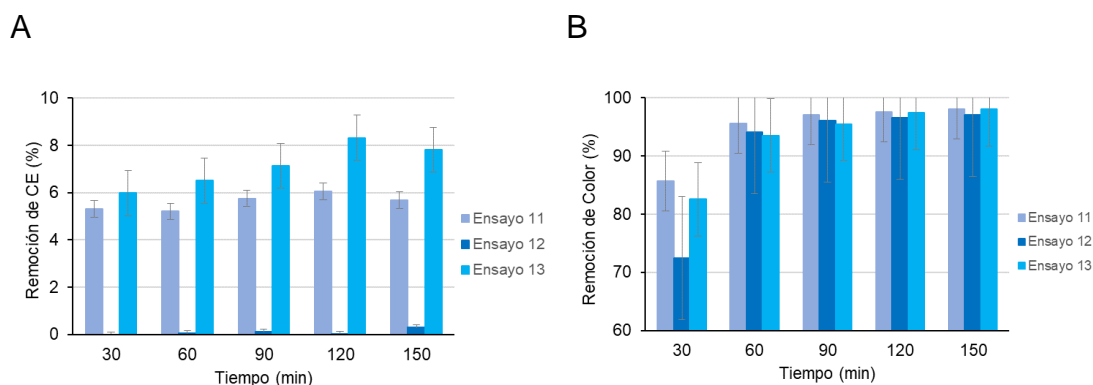


Figura 16. Comparación de la remoción desde el efluente de: A. Conductividad eléctrica (CE); B. Color. Para los ensayos 11. a 35 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 12. a 17,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 13. a 8,75 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, todos los ensayos a 200 rpm.

Fuente: Elaboración propia.

Se puede observar que, aunque se redujo 2 veces la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> desde el ensayo 11 al 13 aun así este último presentó remociones de CE y una alta remoción color. Se pudo observar a los 60 minutos de reacción el ensayo 13

ya presenta una remoción sobre el 90% de color y la más baja dosis de peróxido empleado. El ensayo 12 no obtuvo remociones notorias en ningún tiempo de reacción y por ende es el menos atractivo de analizar. El ensayo 13 se seleccionó para realizar la prueba híbrida posterior, realizándose una medición completa de los parámetros, cuyos resultados se presentan a continuación (pH ajustado a 7,0 para la medición de los parámetros).

Tabla 21. Caracterización del efluente generado posterior al tratamiento de oxidación avanzada.

Parámetro	Unidad	Valor entrada	Valor salida
Color	mg/L Pt	202,5 ± 0,7	6,25 ± 4,43
ST	mg/L	2508 ± 43,28	2548,8 ± 29,1
SST	mg/L	55,3 ± 2,31	45 ± 16,4
TDS	mg/L	1917,64 ± 22,62	1881,5 ± 65,05
CE	μS/cm	3833,45 ± 29,42	3763,25 ± 109,75
Dureza total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	112,46 ± 2,52	111,56 ± 1,26
Alcalinidad total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	207,2 ± 1,41	39,2 ± 6,37

Los valores expuestos representan el promedio entre las réplicas ± su desviación estándar.

Fuente: Elaboración propia.

Los valores de dureza total del efluente se mantuvieron en valores considerados como “blandos” según la clasificación expuesta en la metodología de medición para este parámetro. Con los datos expuestos se calcularon los índices de saturación de Langelier y estabilidad de Ryznar siguiendo las ecuaciones mencionadas en la metodología, los valores intermedios de estas ecuaciones se presentan en el APÉNDICE A.

Tabla 22. Resultados de las ecuaciones planteadas y determinación de parámetros LSI y RSI.

Parámetro	Valor entrada	Valor salida
LSI	-0,84	-1,57
RSI	8,69	10,14

Fuente: Elaboración propia.

En base a los valores de la Tabla 22 se observó un aumento en la tendencia corrosiva del efluente tratado y un aumento del valor de estos índices con respecto a tratamiento con coquecillo. Este tratamiento provocó una intensificación de las propiedades del efluente que son causantes de generar corrosión en las tuberías o maquinarias donde se vierta este RIL.

El uso del peróxido de hidrogeno es altamente efectivo en la remoción de color para todos los ensayos realizados así lo mencionan Jarpa (2014) y Salazar (2014), esto es debido a su alto potencial oxidativo (Rubio-Clemente *et al.*, 2014) que genera una degradación de las moléculas orgánicas presentes en el efluente como lo es la lignina o sus derivados. Agudelo *et al.* (2020) y Martínez-López *et al.* (2014) mencionan la efectividad de la reacción foto Fenton para remover DQO y COD y otros compuestos orgánicos que pueda presentar el efluente, además es efectivo degradando compuestos alifáticos, aromáticos clorados, PCP, fenoles, fenoles clorados, entre otros. Aunque no es efectivo en la reducción de la CE y TDS, ya que, la reacción foto Fenton no fue diseñada para tal efecto (Bes Monge *et al.*, 2018). El porcentaje de remoción obtenido en esta investigación se pudo deber a que ocurrió un proceso de mineralización de algunos iones o se provocó un cambio de fase,

al pasar de estar como ion acuoso a estado sólido y esto permite que no sea capaz de conducir la corriente eléctrica y esto haya generado la disminución al momento de hacer la medición (Bes Monge *et al.*, 2018).

El sistema de AOP foto Fenton no funcionó de la forma en que se había establecido inicialmente y por ello se configuró nuevamente el proceso, quedando como una oxidación del tipo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo que tiene como ventaja que se utilicen menos reactivos en el tratamiento, pero también conlleva inconvenientes. Bes Monge *et al.* (2018) menciona que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solo absorbe UV a menos de 300 nm, entonces esta tecnología puede verse afectada por factores como la intensidad y rango de emisión de la fuente de UV utilizada.

Los índices de Langelier y Ryznar aumentaron respecto al valor obtenido en la caracterización inicial producto de la diferencia que de las concentraciones de HCO<sub>3</sub> que genera un aumento del pHs y se provoque una mayor diferencia con respecto al valor de pH del RIL, generando que se mantenga la tendencia corrosiva del efluente.

#### **4.5. Tratamiento híbrido oxidación avanzada/coquecillo**

Una vez identificados los parámetros operacionales óptimos de cada uno de los procesos, los cuales se presentan en la Tabla 23.

Tabla 23. Configuración de las diferentes pruebas del tratamiento híbrido AOP/coquecillo.

Tratamiento	Cantidad de material	Tiempo de reacción (min)	RPM	pH
AOP	8,75 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60	200	3
Coquecillo	0,5 g Carbón	60	200	5

Fuente: Elaboración propia.

Luego de conocer los parámetros de cada tratamiento, se procedió a realizar el proceso híbrido, registrando los valores de entrada y salida de cada proceso, los cuales se presentan en la Tabla 24 (pH ajustado a 7,0 para la medición de los parámetros).

Tabla 24. Caracterización de los parámetros de control tanto en la entrada como salida de cada tratamiento aplicado.

Parámetro	Unidad	Entrada AOP	Salida AOP/Entrada Coquecillo	Salida Coquecillo
Color	mg/L Pt	202,5 ± 0,7	6,25 ± 4,43	21,3 ± 1,53
ST	mg/L	2508 ± 43,28	2548,8 ± 29,1	2567 ± 25,53
SST	mg/L	55,3 ± 2,31	45 ± 16,4	49,33 ± 8,08
TDS	mg/L	1930,64 ± 22,62	1881,5 ± 65,05	1843 ± 25,5
CE	μS/cm	3857,45 ± 29,42	3763,25 ± 109,75	3687 ± 55,9
Dureza total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	112,46 ± 2,52	111,56 ± 1,26	107,70 ± 4,49
Alcalinidad total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	207,2 ± 1,41	39,2 ± 6,37	15,15 ± 3,75

Valores presentados representan el promedio entre las réplicas ± su desviación estándar;

Fuente: Elaboración propia.

Según los valores obtenidos en cada uno de los procesos, la dureza total del efluente se mantuvo en valores menores a 150 mg/L CaCO<sub>3</sub> lo que se considera como un agua “blanda” según la clasificación expuesta en la

metodología de medición. Se puede apreciar que el proceso de oxidación avanzada (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) es altamente efectivo para remover el color del efluente con un promedio sobre el 95%. Se generó una reducción de 66,29% en la alcalinidad total. Se obtuvo una remoción de CE de 2,47% similar a la remoción de TDS. Para el proceso de adsorción con coquecillo se observó un aumento en el color a la salida del proceso, aunque de forma general la remoción se mantuvo en un 89,5%, si tuvo una remoción importante en la alcalinidad total con un 30,82% respecto al valor de entrada, la remoción de CE y TDS fue de 2,27% y 2,05% respectivamente. Para ambos procesos se mantuvieron similares los valores tanto de entrada como salida de los ST, SST y dureza total.

Se calcularon los índices de saturación de Langelier y estabilidad de Ryznar siguiendo las ecuaciones ya conocidas para este efecto.

Tabla 25. Resultados de las ecuaciones planteadas y determinación de parámetros LSI y RSI.

Parámetro	Entrada AOP	Salida AOP/Entrada coquecillo	Salida coquecillo
LSI	-0,85	-1,53	-1,76
RSI	8,69	10,06	10,53

Fuente: Elaboración propia.

Se pudo observar que la tendencia corrosiva del agua aumenta en el proceso de oxidación avanzada y la adsorción, siendo considerados valores elevados en comparación a la etapa inicial del tratamiento, aunque de forma general se mantuvo la tendencia corrosiva del efluente durante todo el proceso híbrido,

generando un efluente que se debe tratar previamente a su disposición en alguna tubería o maquinaria con la finalidad de proteger esta de la acción del RIL. Al analizar los índices de Langelier y Ryznar, ya sea en los procesos individuales o en el híbrido se pudo ver que se produjo un aumento en la tendencia corrosiva del efluente debido a la variación de pH y el aumento de la instauración de  $\text{CaCO}_3$  (Mora y García, 2013) ocasionado por las reacciones de cada tratamiento que provocaron una variación en el pHs el cual identifica el rango de estabilidad para el efluente, el cual fluctúa por efecto de la concentración Ca y  $\text{HCO}_3$ , el LSI y RSI se pueden controlar manteniendo un pHs cercano al pH de descarga del RIL (pH 7) para de esa forma obtener un rango de LSI considerado óptimo que va desde el -0,3 a 0,3.

Al intentar utilizar productos que son considerados desechos producidos por otras industrias e intentar utilizarlos en el tratamiento del RIL analizado, se descubrió que en esta ocasión un proceso combinado que generalmente es más efectivo en la decoloración, eliminación de COT, entre otros, desde efluentes industriales (Grandclément *et al.*, 2017; Bes Monge *et al.*, 2018) que sus procesos unitarios por sí solos, fue menos efectivo y a raíz de los resultados presentados no se hace posible continuar con este proceso tal como se planteó en un comienzo, es posible que al cambiar ciertos materiales (fuente de hierro para el AOP y un carbón activado para el caso de la adsorción) o tipos de tratamiento sea posible seguir disminuyendo la cantidad usada de los reactivos y aun así manteniendo una alta remoción de los contaminantes analizados.

Analizando las características del efluente tratado no se hace posible en una primera instancia fomentar el reusó del agua dentro de los procesos, puesto que es necesario controlar ciertos parámetros que son relevantes entre ellos el LSI y el RSI, TDS u otros que son propios del proceso al que se quiera incorporar este efluente.

## 5. CONCLUSIÓN

El tratamiento con coquecillo no presentó una adsorción que permita continuar escalando esta tecnología, ya que sus resultados no justifican la continuación del proceso. Es por ello por lo que se debe reconfigurar tanto los materiales como el proceso en sí, con la finalidad de mejorar la relación de eliminación de contaminantes y materiales usados, para ello se debe realizar un trabajo previo con el coquecillo (activación química), considerando también la opción de un pretratamiento al efluente que permita fragmentar las partículas más grandes presentes (lignina y celulosa) y así facilitar la adsorción.

La oxidación avanzada UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obtuvo un rendimiento sobresaliente en la remoción del color desde el efluente a tratar, utilizando bajas cantidades del medio oxidante y en un tiempo corto de reacción, la remoción se mantuvo sobre el 85%, lo que entrega una buena relación entre gasto de reactivo/eliminación de color, de esta forma este sistema surge como una alternativa para desarrollar este tratamiento a una mayor escala logrando mantener la eficiencia.

La aplicación del proceso híbrido no logró potenciar las cualidades depurativas propias de los tratamientos individuales. No se logró potenciar las cualidades depurativas de los tratamientos analizados debido a que los materiales y/o configuraciones de estos no fueron afines y por lo tanto no se maximizaron las reacciones de degradación y remoción.

De los diferentes tratamientos avanzados aplicado al efluente secundario del proceso de generación de celulosa Kraft, solo la oxidación avanzada obtuvo

un buen desempeño, si bien ya se tiene un efluente más limpio que al inicio. Aún el RIL no reúne las características necesarias para su reúso dentro de los procesos de generación de celulosa o fuera de ellos, puesto que es necesario controlar los parámetros que influyen directamente en los índices LSI y RSI, los cuales son pH, dureza cálcica, alcalinidad total y TDS, los cuales indican la posibilidad de utilizar los RILES sin afectar la infraestructura o el entorno donde se aplican y dependiendo de en qué proceso se requiera reusar el agua, esta deberá cumplir además con las especificaciones propias de cada máquina y/o proceso en el cual se aplique.

## 6. LITERATURA CITADA

1. Agudelo, R.N., D.P. Ovalle y L.F. Rodríguez. 2020. Aplicación de foto fenton (VIS) para la remoción de sulfuros y DQO en aguas residuales de curtiembre. *Luna Azul* 50: 215-228.
2. Altesor, A., G. Eguren, N. Mazzeo, D. Panario y C. Rodríguez. 2008. La industria de la celulosa y sus efectos: certezas e incertidumbres. *Ecol. Austral* 18(3): 291-303.
3. Amaral, M.C.S., L.C. Lange and C.P. Borges. 2014. Evaluation of the use of powdered activated carbon in membrane bioreactor for the treatment of bleach pulp mill effluent. *Water Environ. Res.* 86(9): 788-799.
4. Amor, C., J.R. Fernandes, M.S. Lucas and J.A. Peres. 2021. Hydroxyl and sulfate radical advanced oxidation processes: Application to an agro-industrial wastewater [en línea]. *Environ. Technol. Innov.* 21. <<https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101183>>. [Consulta: 02 mayo 2022].
5. Ashrafi, O., L. Yerushalmi and F. Haghghat. 2015. Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. *J. Environ. Manag.* 158: 146-157.
6. Baird, R.G., A.D. Eaton and E.W. Rice. 2017. Standard methods for examination of water and wastewater. (23th. ed.). APHA. AWWA. WEF. Washington D.C., USA.
7. Bañón, H. 2012. Diseño de un sistema de adsorción en carbón activado para la eliminación de cromo hexavalente en disolución acuosa. Memoria de título, Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Valencia, Escuela

Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Valencia, España.

8. Barrera, D. 2018. Celulosa chilena: Avances y perspectivas de su comercio exterior: enero de 2018. ODEPA. Santiago, Chile.
9. Basso, M.C., E.G. Cerrella y A.L. Cukierman. 2001. Tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados mediante carbones activados obtenidos de un precursor renovable. AVERMA 5: 09.01-09.06.
10. Bes Monge, S., A.M.T. Silva y C. Bengoa. 2018. Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales. CYTED. Madrid, España.
11. Blank, C.E., R.W. Parks and N.W. Hinman. 2016. Chitin: a potential new alternative nitrogen source for the tertiary, algal-based treatment of pulp and paper mill wastewater. J. Appl. Phycol. 28: 2753-2766.
12. Bullón, J., L. Rennola, F. Salazar, M. Hoeger, A. Cárdenas y O.J. Rojas. 2007. Tratamiento de aguas de circuitos cerrados de la industria papelera utilizando técnicas de separación por membranas. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia 30: 90-97.
13. Buyukkamaci, N., E. Koken. 2010. Economic evaluation of alternative wastewater treatment plant options for pulp and paper industry. Sci. Total Environ. 408(24): 6070-6078.
14. Carbón Activo. 201? ¿Qué es el carbón activado? [en línea]. Carbón Activo, Chile. <<https://carbonactivo.cl/informacion-tecnica-carbon-activado/>>. [Consulta: 10 agosto 2021].
15. Carrasco, G.R. 2015. Reúso de efluente de celulosa kraft en la producción

- aeropónica de liliium asiático como planta ornamental. Habilitación, Ingeniero Ambiental. Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Ambientales. Concepción, Chile.
16. Castro-Peña, L., J.E. Durán-Herrera. 2014. Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Tecnol. Marcha* 27(2): 40-50.
  17. Celulosa Arauco y Constitución. 2019. Memoria 2019. Celulosa Arauco y Constitución. Santiago, Chile.
  18. Chávez-Sifontes, M., M.E. Domine. 2013. Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Av. Cien. Ing.* 4(4): 15-46.
  19. Compañía Siderúrgica Huachipato. 2021. Manual de subproductos. Ficha de subproducto. CAP Acero. Concepción, Chile (Documento de trabajo, jconcha@csh.cl).
  20. Decreto N°90. Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. *Diario Oficial de la República de Chile*. 07 marzo 2001. Santiago, Chile.
  21. Empresas CMPC. 2019. Somos la fibra del futuro. Reporte integrado. Empresas CMPC. Santiago, Chile.
  22. Fundación Terram. 2000. Evaluación de los impactos de la producción de celulosa. *Análisis de Políticas Públicas N°4*. Fundación Terram. Santiago, Chile.

23. Garreaud, R.D., J.P. Boisier, R. Rondanelli, A. Montecinos, H.H. Sepúlveda and D. Veloso-Aguila, 2019. The central Chile mega drought (2010-2018): a climate dynamics perspective. *Int. J. Climatol.* 40(1): 421-439.
24. Gil, M.J., A.M. Soto, J.I. Usma y O.D. Gutiérrez. 2012. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Rev. P+L* 7(2): 52-73.
25. Grandclément, C., I. Seyssiecq, A. Piram, P. Wong-Wah-Chung, G. Vanot, N. Tiliacos, N. Roche and P. Doumenq. 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review. *Water Res.* 111: 297-317.
26. Grisales, A.L., W. Rojas. 2016. Obtención de carbón activado a partir de activación química de pulpa de café y su aplicación en la remoción de colorantes en aguas residuales industriales. Trabajo de grado, Tecnólogo Químico. Universidad Tecnológica de Pereira, Facultad de Tecnología. Pereira, Colombia.
27. Grupo CAP. 2018. Memoria anual 2018. Grupo CAP. Santiago, Chile.
28. Henríquez, J.N. 2013. Generación de una línea base del funcionamiento del tratamiento secundario de efluentes de CMPC Celulosa S.A. Planta Santa Fe. Habilitación, Ingeniero Ambiental. Universidad de Concepción, Centro de Ciencias Ambientales. Concepción, Chile.
29. Jarpa, M.A. 2014. Tratamiento secundario y terciarios de efluentes de la industria forestal y su efecto sobre la toxicidad. Tesis, Doctorado en Ciencias Ambientales mención Sistemas Acuáticos Continentales.

Universidad de Concepción, Centro de Ciencias Ambientales.  
Concepción, Chile.

30. Julca, R.I. 2019. Separamos mezclas heterogéneas por medio del método de filtración. Trabajo de suficiencia profesional, Licenciada en Educación Primaria. Universidad Nacional de Trujillo, Facultad de Educación y Ciencias de la Comunicación. Trujillo, Perú.
31. Kumar, A., N. Kumar and P. Gera. 2021. Removal of color from pulp and paper mill wastewater- methods and techniques- A review [en línea]. *J. Environ. Manag.* 298. <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113527>>. [Consulta: 12 mayo 2022].
32. López-Paraguay, M.Z., M.T. Alarcón-Herrera. 2014. Adsorción de arsenito del agua subterránea usando nanopartículas de óxido de hierro. *Rev. Ambient.* 5(1): 1-5.
33. Lorenzi, S.A. 2018. Propuesta de mejora tecnológica en sistema de tratamiento y reutilización de aguas residuales de una planta papelera para la implementación de ciclo cerrado. Memoria de título, Ingeniero Civil Mecánico. Universidad Técnica Federico Santa María, Departamento de Ingeniería Mecánica. Santiago, Chile.
34. Malekian, F., H. Ghafourian, K. Zare, A.A. Sharif and Y. Zamani. 2019. Surface characteristics of different wood and coal-based activated carbons for preparation of carbon molecular sieve. *J. Mex. Chem. Soc.* 63(2): 120-129.

35. Martínez, M.L. 2018. Radiografía del agua: brecha y riesgo hídrico en Chile. Resumen estratégico. Fundación Chile. Santiago, Chile.
36. Martínez-López, A.G., W. Padrón-Hernández, O.F. Rodríguez-Bernal, O. Chiquito-Coyoti, M.A. Escarola-Rosas, J.M. Hernández-Lara, E.A. Elvira-Hernández, J.C. Tinoco-Magaña y J. Martínez-Castillo. 2014. Alternativas actuales del manejo de lixiviados. Av. Quím. 9(1): 37-47.
37. Meisenbichler, N.O. 2020. Reducción del uso de agua en una planta de celulosa: Análisis técnico y propuesta de mejora. Memoria de título, Ingeniero Civil Químico. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Santiago, Chile.
38. Méndez, E. 2009. Estudio sobre la generación de peróxido de hidrogeno en un reactor fotoelectroquímico de flujo ascendente. Tesis, Maestro en Ciencia y Tecnología especialidad de Ingeniería Ambiental. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Posgrado Interinstitucional en Ciencia y Tecnología. Santiago de Querétaro, México.
39. Merayo, N., D. Hermosilla, L. Blanco, L. Cortijo and A. Blanco. 2013. Assessing the application of advanced oxidation processes, and their combination with biological treatment, to effluents from pulp and paper industry. J. Hazard. Mater. 262(13): 420-427.
40. Merayo, N. 2014. Desarrollo y evaluación de procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales papeleras. Tesis, Doctor en Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid,

Facultad de Ciencias Químicas. Madrid, España.

41. Metcalf & Eddy, F. Burton, M. Abu-Orf, G. Bowden and W. Pfrang. 2014. Wastewater engineering treatment and resource recovery. (5th. ed.). McGraw-Hill Education. New York, USA.
42. Mora, V., J. Cedeño. 2006. Simulación de índices de tendencias de incrustación y corrosión por agua en planta de potabilización. *Saber Univ. Oriente* 18(2): 212-219.
43. Mora, V., A. García. 2013. Evaluación de la calidad del agua y su tendencia corrosiva en los morichales “Guaricongo” y “Los Caribes”, Municipio Heres, ciudad Bolívar, Estado Bolívar, Venezuela. *Bol. Mal. Salud Amb.* 53(2): 183-191.
44. Moreno-Piraján, J.C., L.F. Navarrete, L. Giraldo y V. García. 2007. Adsorción de fenol y 3-cloro fenol sobre carbones activados mediante calorimetría de inmersión. *Inf. Tecnol.* 18(3): 71-80.
45. Morillo, I.A. 2020. Evaluación de la recarga artificial de acuíferos como tratamiento terciario en depuración de aguas residuales y comparación frente a otros tratamientos terciarios. Trabajo final, Máster en Ingeniería Ambiental. Universidad Politécnica de Catalunya Barcelona Tech, Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental. Barcelona, España.
46. Muñoz, I., J. Rieradevall, F. Torrades, J. Peral and X. Domènech. 2006. Environmental assessment of different advanced oxidation processes applied to a bleaching kraft mill effluent. *Chemosphere* 62(1): 9-16.
47. Muñoz, A.E. 2011. Proceso fenton y foto-fenton para la remoción de

- fenoles de efluentes generados en una planta de celulosa kraft. Tesis, Magíster en Ciencias. Universidad Federal de Viçosa. Viçosa, Brasil.
48. Muñoz, W.A. 2020. Alternativas de reutilización de polvo de coque de la compañía siderúrgica Huachipato S.A. Proyecto de habilitación profesional, Ingeniero Ambiental. Universidad de Concepción, Facultad de Ingeniería Agrícola. Chillán, Chile.
49. Olejnik, K. 2011. Water consumption in paper industry – reduction capabilities and the consequences. pp: 113-129. In: A. Atimtay and S.K. Sikdar (Eds.). Security of industrial water supply and management. Springer Science+Business Media. Dordrecht, The Netherlands.
50. Pardillos, R.J. 2010. Tratamiento del agua de una caldera de vapor. Proyecto final, Ingeniero Técnico Industrial especialidad Química Industrial. Universidad de Zaragoza, Escuela Universitaria Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza. Zaragoza, España.
51. Peña-Hernández, G.A., F.A. Cuesta-González y J.F. Betancur. 2015. Remoción de carga contaminante en aguas residuales industriales a escala de laboratorio. Rev. Investig. Agrar. Amb. 6(2): 157-168.
52. Pereira, R., S.C. Antunes, A.M.M. Goncalves, S.M. Marques, F. Goncalves, F. Ferreira, A.C. Freitas, T.A.P. Rocha-Santos, M.S. Diniz, L. Castro, I. Peres and A.C. Duarte. 2009. The effectiveness of a biological treatment with *Rhizopus oryzae* and of a photo-fenton oxidation in the mitigation of toxicity of a bleached kraft pulp mill effluent. Water Res. 43(9): 2471-2480.

53. Pérez, M., F. Torrades, X. Domènech and J. Peral. 2002. Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOPs: an economic study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75: 525-532.
54. Pokhrel, D., T. Viraraghavan. 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review. *Sci. Total Environ.* 333: 37-58.
55. Ramírez, E.P. 2010. Evaluación de la calidad del agua de tres plantas tratadoras con fines de riego. Tesis, Ingeniero en Procesos Ambientales. Universidad Autónoma Agraria Antonio Navarro, División de Carreras Agronómicas. Torreón, México.
56. Ramírez, J.H., O.M. Martínez y L.M. Fernández. 2013. Remoción de contaminantes en aguas residuales industriales empleando carbón activado de pino pátula. *Av. Investig. Ing.* 10(1): 42-49.
57. Rodríguez, A., P. Letón, R. Rosal, M. Dorado, S. Villar y J.M. Sanz. 2006. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. CEIM. Madrid, España.
58. Rodríguez, P., L. Giraldo y J.C. Moreno. 2010. Influencia del pH sobre la adsorción en carbón activado de Cd(II) y Ni(II) desde soluciones acuosas. *Rev. Colomb. Quím.* 39(3): 401-412.
59. Rubio-Clemente, A., E.L. Chica y G.A. Peñuela. 2014. Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ing. Competitividad* 16(2): 211-223.
60. Salazar, C.A. 2014. 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, Doctor en Ciencias Ambientales mención Sistemas Acuáticos Continentales. Universidad de Concepción, Dirección de Postgrado, Facultad de Ciencias Ambientales. Concepción, Chile.

61. Sandoval, L., L. Montellano, M. Piña y L. Oliva. 1997. Potencial zeta como una herramienta para determinar la aglomeración de las partículas en la reducción del volumen del lodo a disponer [en línea]. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. <<http://www.elaguapotable.com/POTENCIAL%20ZETA%20COMO%20UNA%20HERRAMIENTA%20PARA%20DETERMINAR%20LA.pdf>>. [Consulta: 20 marzo 2022].
62. Santos, E.N., C. Silva, J.L. Colodette, S.B. Zanith de Almeida, A.J. Zanuncio, T. Oliveira de Souza, K. Menezes, B.L. Pessoa da Silveira and Y.B. Paucar. 2020. Recirculation of treated effluent in the bleaching of kraft pulp. *Bioresources* 15(4): 8944-8964.
63. Sepúlveda, A. 2021. ¿Mega sequía o el clima cambió? centro de estudios reconoce que avanzamos hacia un clima más seco (Chilevisión) [en línea]. (CR)2, Chile. <<https://www.cr2.cl/megasequia-o-el-clima-cambio-centro-de-estudios-reconoce-que-avanzamos-hacia-un-clima-mas-seco-chilevision/>>. [Consulta: 20 julio 2021].
64. Severiche, C.A., M.E. Castillo y R.L. Acevedo. 2013. Manual de métodos analíticos para la determinación de parámetros fisicoquímicos básicos

- en aguas [en línea]. ResearchGate, Alemania. <[https://www.researchgate.net/publication/329153132\\_Manual\\_de\\_Metodos\\_Analiticos\\_para\\_la\\_Determinacion\\_de\\_Parametros\\_Fisicoquimicos\\_Basicos\\_en\\_Aguas](https://www.researchgate.net/publication/329153132_Manual_de_Metodos_Analiticos_para_la_Determinacion_de_Parametros_Fisicoquimicos_Basicos_en_Aguas)>. [Consulta: 20 julio 2021].
65. Silva, S.M., J. Trujillo, L.G. Aguilar y M. Hincapié. 2009. Tratamiento de contaminantes orgánicos por foto fenton con luz artificial. *Rev. Ing. Univ. Medellín* 8(15): 53-62.
66. Solís-Fuentes, J.A., M. Morales-Téllez, R.C. Ayala-Tirado y M.C. Durán-de-Bazúa. 2012. Obtención de carbón activado a partir de residuos agroindustriales y su evaluación en la remoción de color del jugo de caña. *Tecnol. Cienc. Educ.* 27(1): 36-48.
67. Supelco. 2018. Test en cubetas Capacidad de ácido hasta pH 4,3 (alcalinidad total). Merck. Burlington, USA (Documento de trabajo, [merckgroup@info.merckgroup](mailto:merckgroup@info.merckgroup)).
68. Supelco. 2021a. Iron test. Merck. Burlington, USA (Documento de trabajo, [merckgroup@info.merckgroup](mailto:merckgroup@info.merckgroup)).
69. Supelco. 2021b. Test Durezza total. Merck. Burlington, USA (Documento de trabajo, [merckgroup@info.merckgroup](mailto:merckgroup@info.merckgroup)).
70. Urquejo, P.A. 2015. Mejoramiento de la calidad de depuración de efluente de celulosa kraft, tratado por un sistema biológico incorporando una tecnología de tratamiento terciario. Seminario de título, Ingeniero en Biotecnología Marina y Acuicultura. Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas. Concepción, Chile.

71. U.S. EPA. 2012. Guidelines for water reuse. U.S. Environmental Protection Agency. Washington D.C., USA.
72. Vilariño, A. 2018. La gestión responsable del agua en las empresas: riesgos y oportunidades [en línea]. Revista Haz, España. <<https://hazrevista.org/rsc/2018/08/la-gestion-responsable-del-agua-en-las-empresas-riesgos-y-oportunidades/>>. [Consulta: 22 julio 2021].

## **7. ANEXOS Y APÉNDICES**

### **ANEXO A**

#### **MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE**

##### **Medición pH**

Para realizar la medición del pH se basó en lo expuesto por Severiche *et al.* (2013) donde se extrajo una muestra del efluente en un vaso precipitado de 100 mL y por medio de un pH metro HANNA HI 2211 (ajustado), se debe introducir el electrodo en la muestra, agitar suavemente para garantizar homogeneidad y facilitar el equilibrio entre electrodo y muestra, donde una vez finalizado el tiempo de determinación se registrará el valor que entrega el aparato con dos cifras decimales.

##### **Medición de Color**

Se realizará la medición de coloración Hazen 455 determinado por espectrofotometría, utilizando el equipo Spectroquant® Prove 600 UV/VIS con cubetas de cuarzo de 50 mm.

El color verdadero se obtiene filtrando o centrifugando las sustancias en suspensión, si se desea obtener el color aparente solo hay que medir una muestra del efluente sin filtrar. A continuación, se describen los pasos que se deben realizar para la medición del color de una muestra.

- a) Se debe armar el aparato de filtrado uniendo el filtro de membrana, soporte del filtro y el aspirador.
- b) Se debe filtrar la muestra del efluente tratado utilizando una membrana

de diámetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

- c) Introducir la muestra filtrada en la cubeta de cuarzo, seleccionar el método 180 en el Spectroquant® Prove 600 UV/VIS.
- d) Introducir la cubeta en el compartimento de cubetas, luego la medición se realiza de manera automática.
- e) Se debe registrar el valor presentado en pantalla, al igual que el valor presentado en los duplicados de cada muestra, este valor será de 1 a 1000 mg/L de Pt.

### **Determinación de dureza (Calcio y/o magnesio)**

Para la determinación de la dureza total se realizó siguiendo el método expuesto por Supelco (2021b), donde por medio de la determinación volumétrica con pipeta de valoración, los iones calcio y magnesio forman con un indicador un complejo de color rojo. A partir de éste se libera el indicador al valorar con una solución de dihidrato de la sal disódica del ácido etilendinitrilotetraacético (Titriplex® III). En el punto final de la valoración tiene lugar un viraje a verde. La dureza total se deduce del consumo de solución valorante esto por medio de la prueba 108039 MQuant®.

### **Determinación de sólidos suspendidos totales (SST)**

Para la determinación de los SST se empleará el método 2540 D por Baird *et al.* (2017), donde se debe tener una muestra homogénea de 500 mL, esta muestra debe pasarse por un filtro de fibra de vidrio estándar previamente pesado y luego se tiene que llevar a un horno a 103 -105°C durante un periodo

de 2 h, hasta que el residuo retenido en el filtro alcance un peso constante, luego se dispone en una balanza y se registra el valor obtenido como mg SST/L.

### **Determinación de Conductividad eléctrica (CE) y sólidos totales disueltos (TDS)**

La conductividad eléctrica es la capacidad que tiene un fluido con presencia iones de conducir la corriente eléctrica, la determinación de la CE se realizó según el método 2510 descrito por Baird *et al.* (2017). Por medio del multiparamétrico HANNA HI 4522 previamente calibrado, se tomaron las muestras a analizar y se introdujo el sensor correspondiente hasta quedar sumergido en la muestra, luego en la pantalla se seleccionó el tipo de parámetro a medir (CE y/o TDS) luego se espera que se realice la medición automática y se anota el valor de la CE en  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y los TDS en mg/L. Los TDS son calculados a partir de una relación matemática que relaciona el valor de la CE con el contenido de sólidos disueltos presentes en la muestra.

### **Determinación de hierro en la muestra**

La determinación se realizó por medio de la prueba de hierro 1.10004.0001 MQuant® en forma de tiras reactivas, siguiendo el método establecido por Supelco (2021a), con una solución de 1 g de hierro de granulometría menor a 0,18 mm en 10 mL de agua destilada, luego se introdujo la tira reactiva en la solución por 3 segundos, se retiró y esperó a que se obtuviera un color en la punta reactiva, y este se comparó según la clasificación de colores establecida

en este método.

### **Determinación de la capacidad de ácido (alcalinidad total)**

La capacidad de ácido de un agua es una medida de sus propiedades básicas (alcalinidad), esto es, de su capacidad para fijar ácidos (iones H+) y con ello de actuar como amortiguador. Para determinar este parámetro se basó en los expuesto por Supelco (2018), utilizando la prueba en cubetas Capacidad de ácido hasta pH 4,3 101758 Spectroquant®.

## **APÉNDICE A**

### **Caracterización inicial**

En la Tabla A1 se presentan los resultados obtenidos para los parámetros intermedios en el cálculo de los índices LSI y RSI en la caracterización inicial del efluente.

Tabla A1. Valores de los parámetros necesarios para realizar la estimación de los índices LSI y RSI.

Parámetro	Unidad	Valor
Ca <sup>2+</sup>	mol/L	0,0011
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mol/L	0,0041
K <sub>a2</sub>	-	4,17E-11
K <sub>sp</sub>	-	5,25E-09
I		0,0483
γ <sub>Ca2+</sub>		0,4664
γ <sub>HCO3-</sub>		0,8264
pHs		7,85

Fuente: Adaptado de Metcalf & Eddy *et al.*, 2014; Supelco, 2018, 2021b.

### Adsorción con coquecillo.

Se presentan los resultados de las otras pruebas de adsorción con coquecillo para el grupo 1 de análisis, con sus diferentes configuraciones de pH, tiempo y carga de coquecillo.

Tabla A2. Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 1 a pH 5.

Carga (0,5 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-3,47	-4,67	-4,37	-4,90
TDS	-3,19	-4,22	-4,08	-4,61
pH	-7,21	-8,20	-9,49	-9,49
Color	0,94	-0,23	-1,17	-1,64
T°	9,21	11,72	12,55	12,55
Carga (1,25 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-3,89	-4,14	-4,44	-5,22
TDS	-3,83	-3,17	-4,19	-4,94
pH	-11,07	-10,87	-10,97	-12,75
Color	1,17	0,94	-1,41	-1,17
T°	9,21	11,72	12,55	12,55
Carga (2 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-4,87	-4,78	-4,72	-5,25
TDS	-4,64	-3,97	-4,39	-4,97
pH	-11,56	-12,35	-13,93	-15,22
Color	2,11	-0,23	-2,35	-3,52
T°	9,21	11,72	12,55	12,55

Valores negativos (-) representan un aumento en el valor del parámetro analizado.

Fuente: Elaboración propia.

Donde se puede observar que no hubo una remoción de la CE, si no que aumentó con respecto al valor medido inicialmente. Para la remoción de color el mejor resultado se presentó con una carga de 2 g a los 30 minutos con una

remoción de 2,11 %.

Tabla A3. Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 1 a pH 7.

Carga (0,5 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-4,68	-4,59	-7,17	-5,71
TDS	-4,64	-4,44	-7,05	-5,51
pH	-6,00	-4,79	-5,86	-8,93
Color	-4,70	-6,20	-5,56	-11,11
T°	-19,32	-3,86	-1,45	-4,35
Carga (1,25 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-3,79	-3,90	-5,38	-4,79
TDS	-3,73	-3,78	-5,35	-4,69
pH	-6,50	-6,14	-7,07	-8,29
Color	-3,21	-4,06	-3,85	-14,10
T°	-19,32	-3,86	-1,45	-4,35
Carga (2 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-3,51	-5,08	-5,77	-4,21
TDS	-3,21	-4,94	-5,65	-3,89
pH	-6,71	-6,71	-8,71	-9,21
Color	-1,50	-2,99	-4,06	-3,21
T°	-19,32	-3,86	-1,45	-4

Valores negativos (-) representan un aumento en el valor del parámetro analizado.

Fuente: Elaboración propia.

En este grupo de ensayos no se presentaron remociones de CE o color en ningún tiempo de reacción ni carga aplicada. En la Tabla A4 se presentan los valores de los ensayos realizados para el grupo 1 a pH 9.

Tabla A4. Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 1 a pH 9.

Carga (0,5 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-7,24	-6,96	-7,90	-7,81
TDS	-7,23	-6,99	-7,90	-7,78
pH	1,00	0,95	1,17	0,28
Color	-3,17	-3,50	-4,67	-4,17
T°	16,92	19,62	20,38	15,00
Carga (1,25 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-8,58	-7,20	-7,59	-6,77
TDS	-8,67	-7,17	-7,55	-6,67
pH	1,17	1,11	1,17	0,11
Color	-1,17	-0,33	-2,00	-2,67
T°	16,92	19,62	20,38	15,00
Carga (2 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-7,24	-6,65	-6,70	-6,92
TDS	-7,20	-6,70	-7,17	-7,02
pH	0,89	0,56	0,45	-0,45
Color	1,83	2,00	1,50	1,17
T°	16,92	19,62	20,38	15,00

Valores negativos (-) representan un aumento en el valor del parámetro analizado.

Fuente: Elaboración propia.

Para los ensayos presentados en la Tabla A4, se puede observar que no presentan remociones de CE en ninguna configuración. La remoción de color tuvo su mayor valor en el grupo con carga 2 g a 60 minutos con un 2 %.

A continuación, se realizaron los ensayos con el grupo 2 con los pH 7 y 9, cuyos resultados se muestran en las tablas siguientes.

Tabla A5. Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 2 a pH 7.

Carga (0,5 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-2,28	-1,84	-2,28	-2,24
TDS	-2,20	-1,78	-1,84	-1,96
pH	-8,66	-8,44	-7,65	-8,58
Color	-2,58	-2,95	-3,32	-2,77
T°	-12,82	-6,67	-7,18	-5,64
Carga (1,25 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-1,39	-1,48	-2,31	-1,00
TDS	-1,47	-1,26	-2,11	-0,98
pH	-8,80	-7,80	-8,01	-8,51
Color	-2,21	-2,95	-2,95	-2,40
T°	-12,82	-6,67	-7,18	-5,64
Carga (2 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-1,04	-0,77	-1,70	-2,34
TDS	-0,98	-0,98	-2,05	-2,27
pH	-8,66	-8,15	-8,01	-8,51
Color	-2,03	-2,40	-2,21	-4,61
T°	-12,82	-6,67	-7,18	-5,64

Valores negativos (-) representan un aumento en el valor del parámetro analizado.

Fuente: Elaboración propia.

Tabla A6. Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 2 a pH 9.

Carga (0,5 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-3,91	-3,56	-3,62	-4,03
TDS	-3,91	-3,48	-3,57	-3,82
pH	-3,11	-3,22	-3,50	-4,39
Color	-2,30	-1,80	-2,62	-1,97
T°	-2,39	0,00	1,91	1,91
Carga (1,25 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-3,82	-3,79	-4,15	-4,33
TDS	-3,79	-3,76	-4,15	-4,30
pH	-3,56	-3,39	-3,44	-4,39
Color	-1,97	-1,80	-1,97	-1,97
T°	-2,39	0,00	1,91	1,91
Carga (2 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-4,27	-4,68	-3,50	-4,24
TDS	-4,27	-4,63	-3,48	-4,27
pH	-3,61	-3,67	-3,61	-4,50
Color	-1,64	2,13	-0,82	-0,82
T°	-2,39	0,00	1,91	1,91

Valores negativos (-) representan un aumento en el valor del parámetro analizado.

Fuente: Elaboración propia.

Se puede observar que en los ensayos realizados cuyos resultados se presentaron en la Tabla A5 y Tabla A6, no ocurrieron remociones para ningún parámetro (CE o color) en ningún tiempo de reacción, a ningún pH y a ninguna carga de coquecillo aplicado.

Finalmente se presentan en las Tablas A7, A8 y A9 los resultados obtenidos para las pruebas de adsorción con coquecillo realizadas con el grupo 3 a sus diferentes pH, tiempos de reacción y cargas de coquecillo aplicadas

Tabla A7. Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 3 a pH 5.

Carga (0,5 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-4,54	-2,50	-3,03	-1,36
TDS	-5,88	-2,46	-3,33	-1,38
pH	-9,20	-10,20	-18,50	-13,10
Color	2,64	4,33	4,33	0,48
T°	6,49	8,23	9,52	8,23
Carga (1,25 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-3,21	-2,35	-2,97	-2,16
TDS	-4,86	-2,43	-3,24	-2,28
pH	-9,70	-9,60	-10,20	-12,30
Color	3,85	3,13	3,13	1,44
T°	6,49	8,23	9,52	8,23
Carga (2 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-2,70	-2,22	-3,19	-3,43
TDS	-2,55	-2,28	-3,15	-3,48
pH	-10,60	-11,20	-10,80	-16,00
Color	4,09	3,37	3,37	0,72
T°	6,49	8,23	9,52	8,23

Valores negativos (-) representan un aumento en el valor del parámetro analizado.

Fuente: Elaboración propia.

Tabla A8. Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 3 a pH 7.

Carga (0,5 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-4,47	-4,88	-4,32	-4,94
TDS	-4,50	-4,88	-4,38	-4,91
pH	-8,29	-11,57	-12,86	-9,79
Color	-1,50	-0,75	-3,20	-6,95
T°	4,09	5,45	6,82	5,00
Carga (1,25 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-3,95	-5,09	-4,91	-4,45
TDS	-3,97	-5,12	-4,83	-4,50
pH	-9,29	-10,43	-11,93	-9,29
Color	0,19	-1,13	-2,82	-2,26
T°	4,09	5,45	6,82	5,00
Carga (2 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-5,02	-4,44	-5,56	-4,54
TDS	-5,00	-4,53	-5,62	-4,74
pH	-9,36	-11,29	-11,00	-10,93
Color	-0,19	-1,32	-1,69	-1,32
T°	4,09	5,45	6,82	5,00

Valores negativos (-) representan un aumento en el valor del parámetro analizado.  
Fuente: Elaboración propia.

Tabla A9. Porcentajes de remoción de los parámetros analizados para el Grupo 3 a pH 9.

Carga (0,5 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-7,00	-6,11	-6,01	-6,55
TDS	-6,46	-5,56	-5,47	-6,08
pH	2,11	2,33	2,61	1,78
Color	-1,45	-1,61	-0,81	-1,29
T°	0,85	10,26	12,82	13,25
Carga (1,25 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-7,09	-6,70	-6,51	-6,04
TDS	-6,64	-6,14	-5,88	-5,53
pH	2,22	2,22	2,66	2,33
Color	-1,13	-0,65	-1,13	-0,81
T°	0,85	10,26	12,82	13,25
Carga (2 g)				
Tiempo (min)	30	60	90	120
C.E	-7,25	-6,07	-5,98	-5,97
TDS	-6,75	-5,53	-5,47	-5,44
pH	2,33	1,55	1,55	2,11
Color	-0,16	0,81	-0,16	0,00
T°	0,85	10,26	12,82	13,25

Valores negativos (-) representan un aumento en el valor del parámetro analizado.

Fuente: Elaboración propia.

En base a los datos expuestos, solo ocurrió una remoción de color en el ensayo realizado a pH 5, carga 0,5 g, a los 69 y 90 minutos con una eliminación del 4,33% para ambos tiempos de reacción. Para la CE no ocurrió una remoción en ningún ensayo realizado.

En base al mejor ensayo realizado y su posterior caracterización se procedió a estimar los índices de Langelier y Ryznar, en la Tabla A10 se presentan los resultados de los cálculos de los valores intermedios que son necesarios para

estimar estos índices para el proceso de tratamiento de adsorción con coquecillo.

Tabla A10. Valores de los parámetros intermedios necesarios para realizar la estimación de los índices LSI y RSI.

Parámetro	Unidad	Valor entrada	Valor salida
$\text{Ca}^{2+}$	mol/L	0,0011	0,0011
$\text{HCO}_3^-$	mol/L	0,0041	0,0009
$K_{a2}$	-	4,17E-11	4,17E-11
$K_{sp}$	-	5,25E-09	5,25E-09
I	-	0,0425	0,0406
$\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$	-	0,4826	0,4887
$\gamma_{\text{HCO}_3^-}$	-	0,8335	0,8361
pHs	-	7,83	8,47

Fuente: Adaptado de Metcalf & Eddy *et al.*, 2014; Supelco, 2018, 2021b.

### Resultados oxidación avanzada foto Fenton

En la Figura A1, se presentan los resultados de la remoción de TDS desde el efluente para los ensayos control 0 y 1 a diferentes agitaciones.

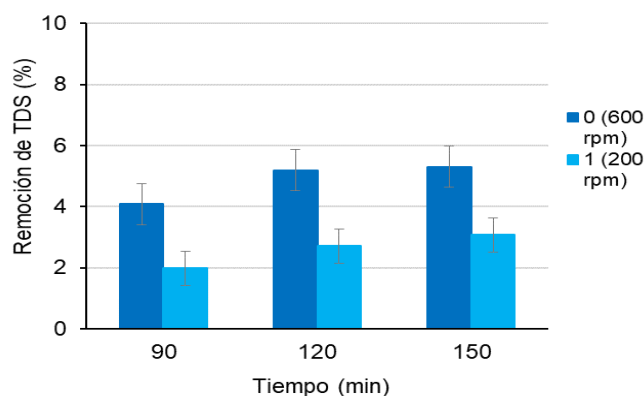


Figura A1. Efectividad de la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) presentes en el efluente en los ensayos: 0 y 1, ambos ensayos con 70 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  en diferentes tiempos (min) de reacción.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura A2 se presentan los resultados de la remoción de los TDS para los ensayos control 1 y 2 con diferentes cantidades de peróxido de hidrógeno.

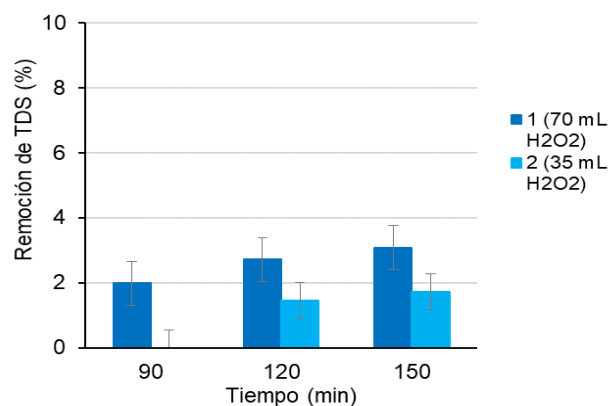


Figura A2. Efectividad de la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) presentes en el efluente en los ensayos: 1. 70 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 2. 35 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ambos ensayos a 200 rpm en diferentes tiempos (min) de reacción.  
Fuente: Elaboración propia.

El mejor resultado, en cuanto a remoción de TDS y menor gasto energético se presenta en la Figura A3.

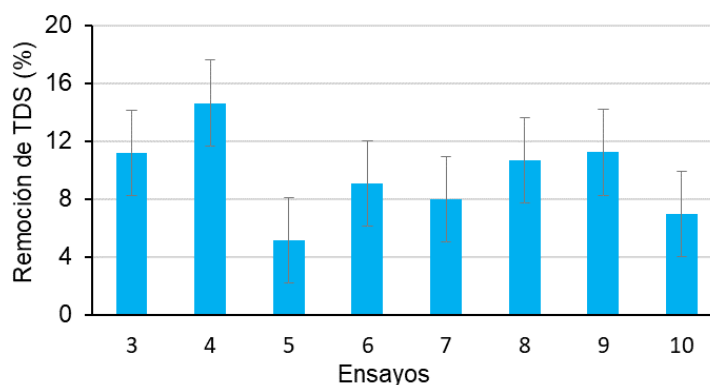


Figura A3. Efectividad de la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) presentes en el efluente. Para todos los ensayos a los 90 minutos de reacción.  
Fuente: Elaboración propia.

En la Figura A4 se presentan los resultados que se obtuvieron en la eliminación de los parámetros analizados a los 120 minutos en la reacción foto Fenton.

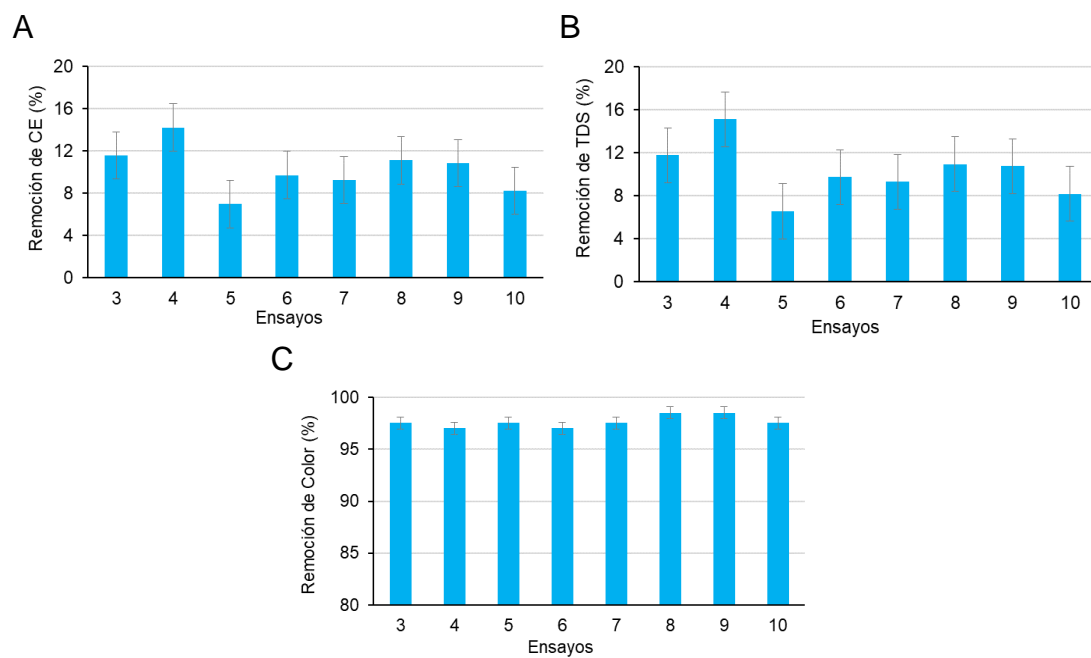


Figura A4. Comparación de la efectividad de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Desde el efluente para todos los ensayos a los 120 minutos de reacción. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura A5 se presentan los resultados en la eliminación de los parámetros analizados a los 150 minutos de la reacción foto Fenton, el cual fue el tiempo final del tratamiento.

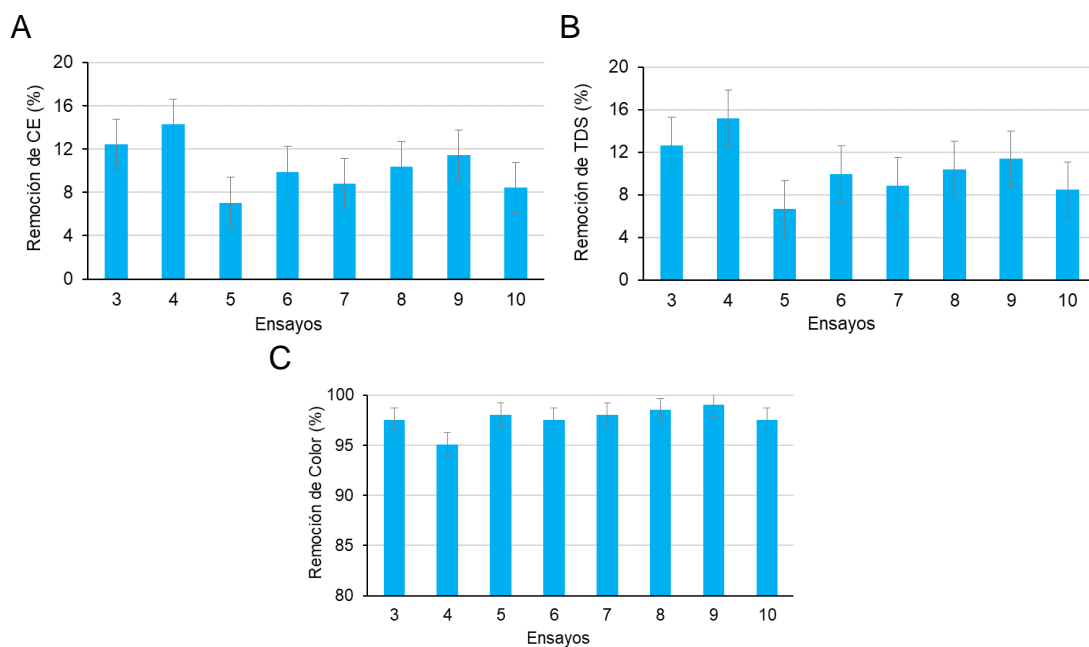


Figura A5. Comparación de la efectividad de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Desde el efluente para todos los ensayos a los 150 minutos de reacción. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura A6 se presenta la comparación entre los diferentes ensayos y el efecto que tuvo la agitación en estos para remover TDS a los 90 minutos de tratamiento.

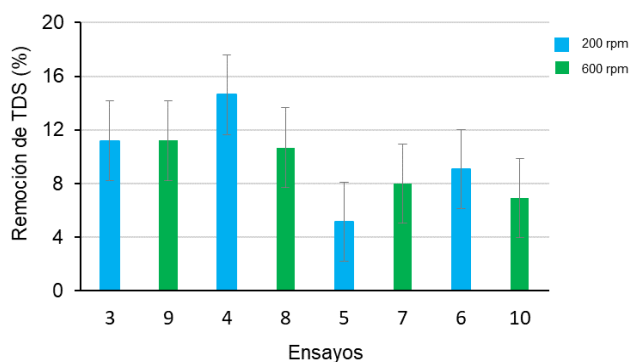


Figura A6. Comparación de la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) desde el efluente por efecto de la agitación, para los ensayos: 3 y 9 a 70 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 4 y 8 a 70 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro; 5 y 7 a 35 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 6 y 10 a 35 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro. En 90 minutos de reacción.  
Fuente: Elaboración propia.

En la Figura A7 y A8 se presentan las comparaciones de los resultados de depuración de CE, TDS y Color que se obtuvieron a los 120 y 150 minutos de tratamiento respectivamente por efecto de la agitación.

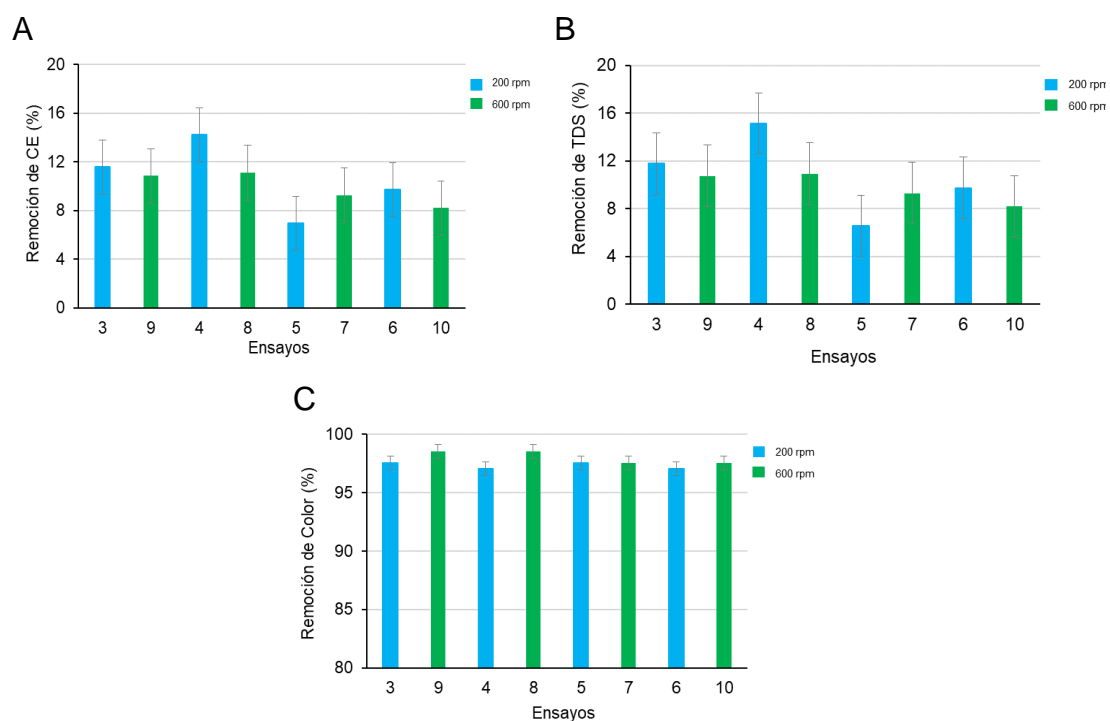


Figura A7. Comparación de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Por efecto de la agitación a los 120 minutos de reacción, para los ensayos: 3 y 9 a 70 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 4 y 8 a 70 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro; 5 y 7 a 35 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 6 y 10 a 35 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro. Fuente: Elaboración propia.

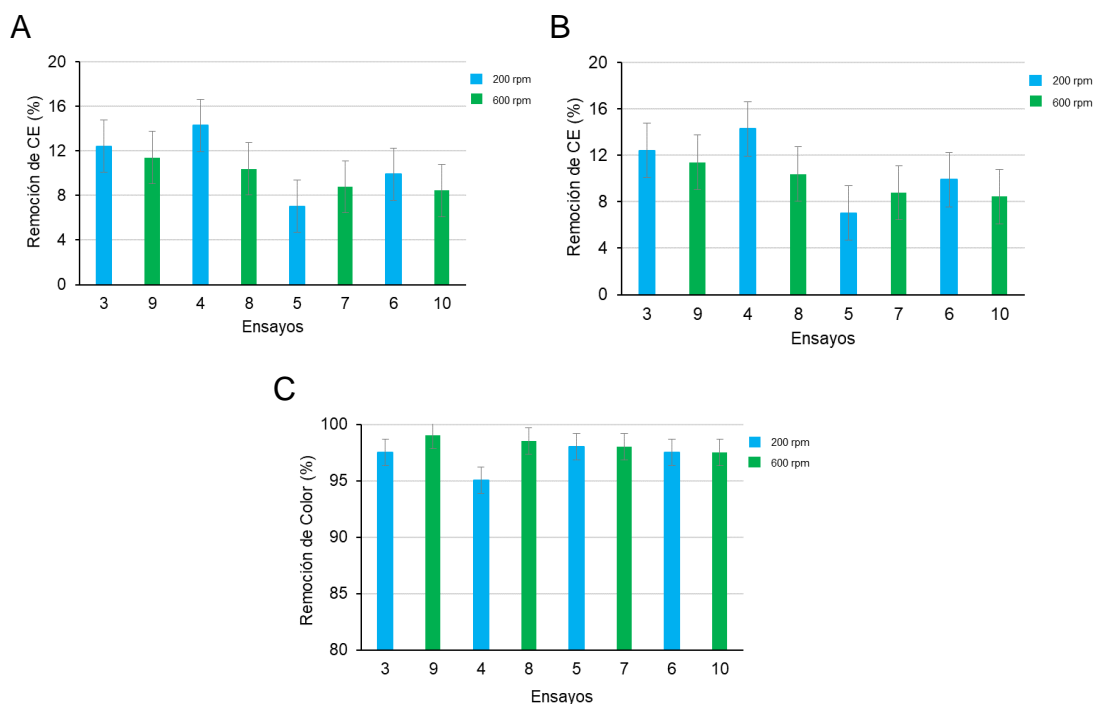


Figura A8. Comparación de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Por efecto de la agitación a los 150 minutos de reacción, para los ensayos: 3 y 9 a 70 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 4 y 8 a 70 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro; 5 y 7 a 35 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 50 mL de solución de hierro; 6 y 10 a 35 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 75 mL de solución de hierro. Fuente: Elaboración propia.

Una vez analizado el efecto de la agitación, se debe analizar el efecto de la adición de la solución de mineral de hierro en la reacción foto Fenton, en la Figura A9 se presenta el efecto de la dosis de hierro en la remoción de TDS desde el efluente a los 90 minutos. En la Figura A10 y Figura A11 se encuentran los resultados obtenidos para la remoción de CE, TDS y color a los 120 y 150 minutos respectivamente.

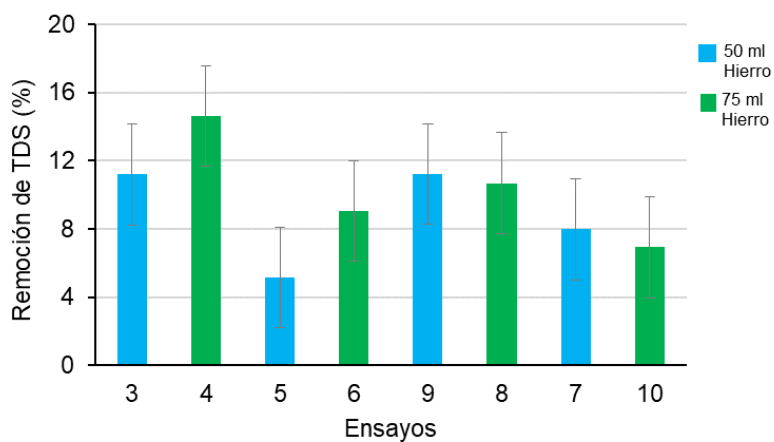


Figura A9. Efecto en la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) en el efluente provocado por la adición de solución de hierro, en los ensayos: 3 y 4 a 70 mL de  $H_2O_2$  y 200 rpm; 5 y 6 a 35 mL de  $H_2O_2$  y 200 rpm; 9 y 8 a 70 mL de  $H_2O_2$  y 600 rpm; 7 y 10 a 35 mL de  $H_2O_2$  y 600 rpm. En 90 minutos de reacción. Fuente: Elaboración propia.

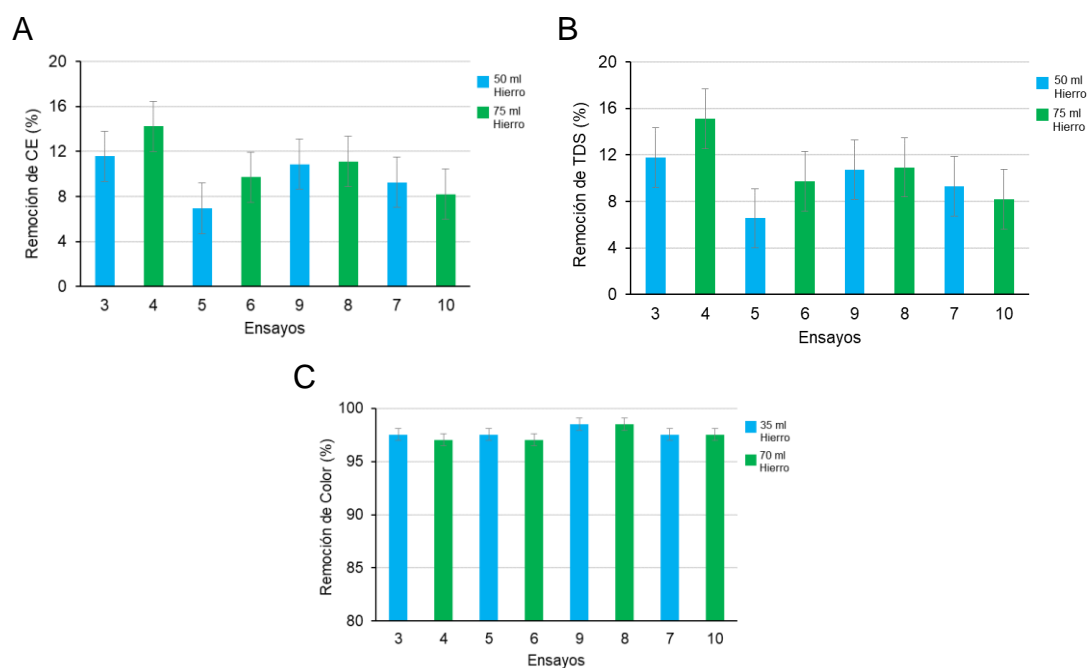


Figura A10. Comparación de la efectividad de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Desde el efluente por efecto de la adición de solución de hierro a los 120 minutos de reacción, en los ensayos: 3 y 4 a 70 mL de  $H_2O_2$  y 200 rpm; 5 y 6 a 35 mL de  $H_2O_2$  y 200 rpm; 9 y 8 a 70 mL de  $H_2O_2$  y 600 rpm; 7 y 10 a 35 mL de  $H_2O_2$  y 600 rpm.  
Fuente: Elaboración propia.

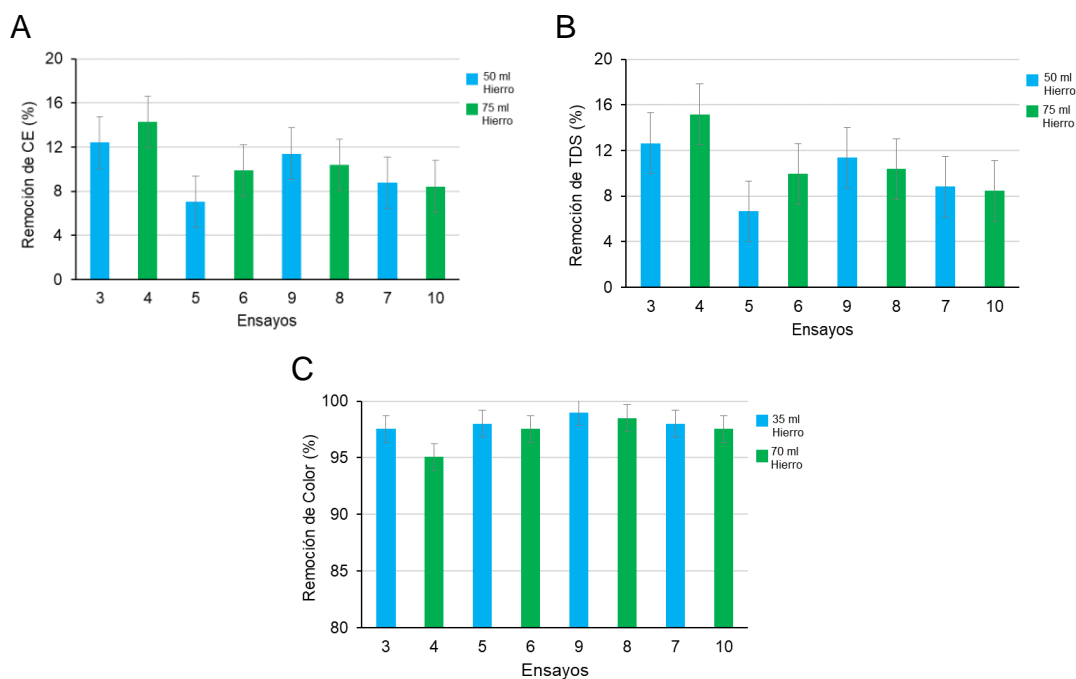


Figura A11. Comparación de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Desde el efluente por efecto de la adición de solución de hierro a los 150 minutos de reacción, en los ensayos: 3 y 4 a 70 mL de  $H_2O_2$  y 200 rpm; 5 y 6 a 35 mL de  $H_2O_2$  y 200 rpm; 9 y 8 a 70 mL de  $H_2O_2$  y 600 rpm; 7 y 10 a 35 mL de  $H_2O_2$  y 600 rpm.  
Fuente: Elaboración propia

Finalmente se debe analizar el efecto de la adición de peróxido de hidrógeno en el efluente, donde en la Figura A12 se puede observar el efecto provocado en la eliminación de TDS desde el efluente a los 90 minutos de tratamiento. En la Figura A13 y Figura A14 se presentan los resultados obtenidos luego de aplicado el tratamiento en la remoción de los parámetros de CE, TDS y color a los 120 y 150 minutos respectivamente.

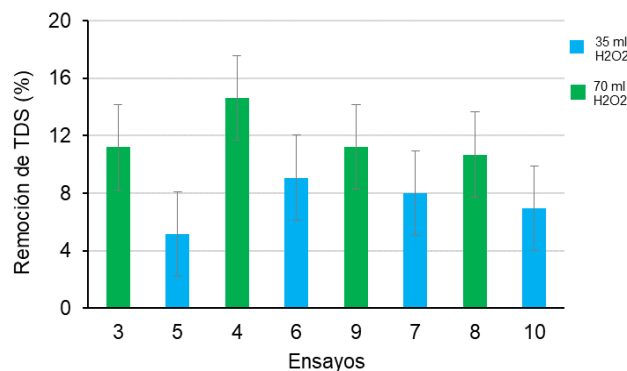


Figura A12. Efecto en la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) en el efluente provocado por la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en los ensayos: 3 y 5 a 50 mL de solución de hierro y 200 rpm; 4 y 6 a 75 mL de solución de hierro y 200 rpm; 9 y 7 a 50 mL de solución de hierro y 600 rpm; 8 y 10 a 75 mL de solución de hierro y 600 rpm. En 90 minutos de reacción.  
Fuente: Elaboración propia.

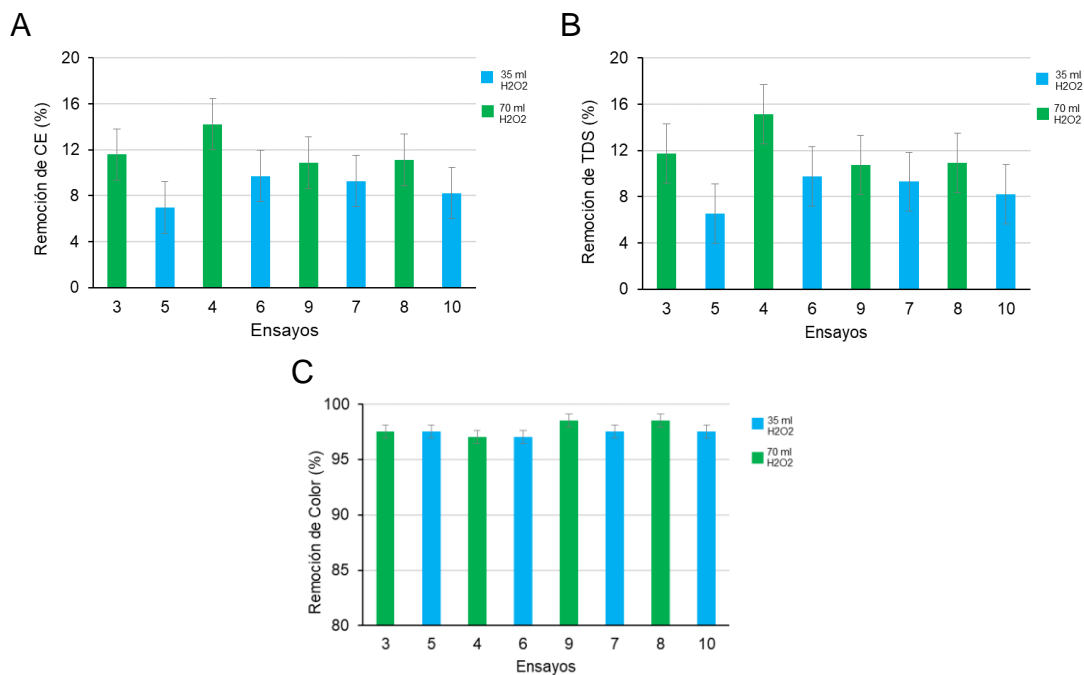


Figura A13. Comparación de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Desde el efluente por la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en los ensayos: 3 y 5 a 50 mL de solución de hierro y 200 rpm; 4 y 6 a 75 mL de solución de hierro y 200 rpm; 9 y 7 a 50 mL de solución de hierro y 600 rpm; 8 y 10 a 75 mL de solución de hierro y 600 rpm. En 120 minutos de reacción.  
Fuente: Elaboración propia.

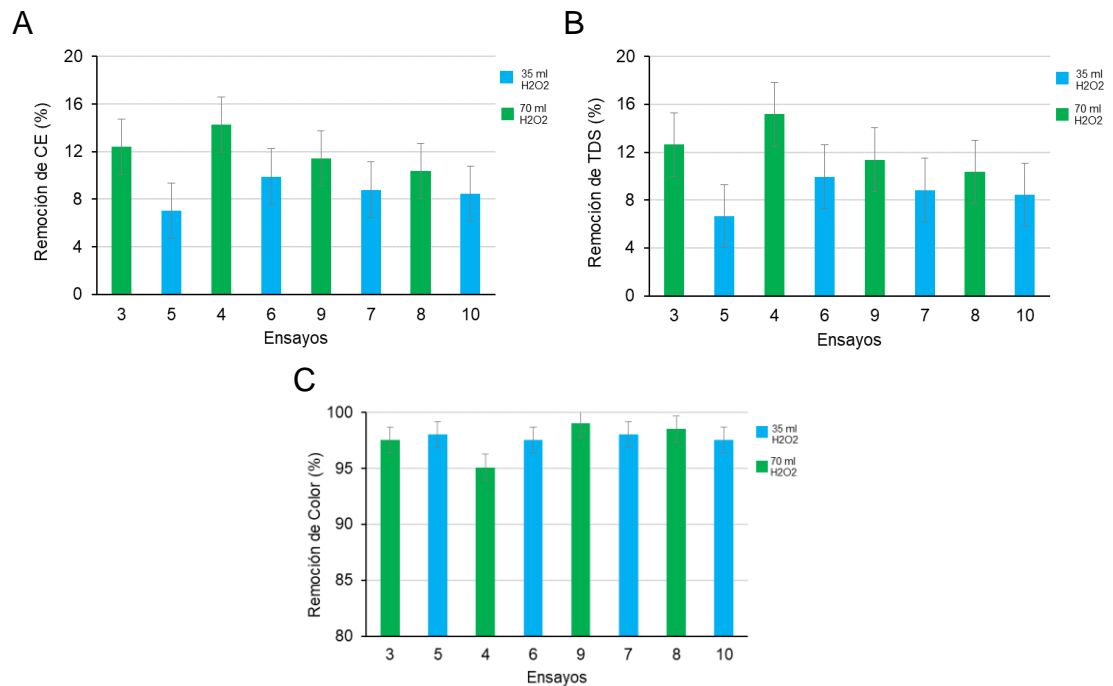


Figura A14. Comparación de la remoción de: A. conductividad eléctrica (CE); B. sólidos totales disueltos (TDS); C. color. Desde el efluente por la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en los ensayos: 3 y 5 a 50 mL de solución de hierro y 200 rpm; 4 y 6 a 75 mL de solución de hierro y 200 rpm; 9 y 7 a 50 mL de solución de hierro y 600 rpm; 8 y 10 a 75 mL de solución de hierro y 600 rpm. En 150 minutos de reacción. Fuente: Elaboración propia.

Adicionalmente se repitió el ensayo control 2, pero esta vez añadiendo un sistema de control de temperatura del tipo serpentín, que funciona como un intercambiador de calor entre el efluente y el agua de refrigeración manteniendo el efluente a temperatura ambiente (20°C), en la Figura A15 se puede observar el efecto que tuvo este sistema en la remoción de TDS comparado con el ensayo sin control de temperatura.

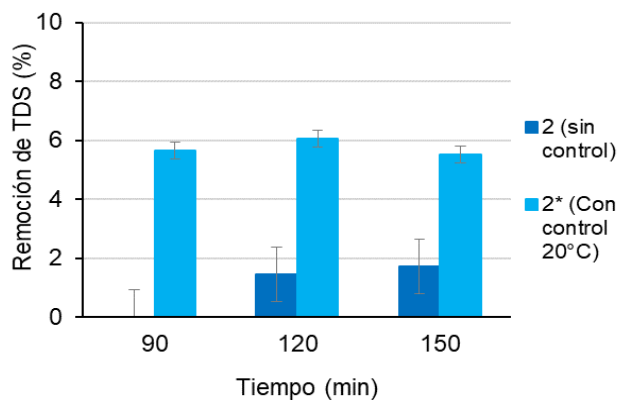


Figura A15. Efectividad de la remoción de sólidos totales disueltos (TDS) presentes en el efluente en los ensayos, 2. Sin control de temperatura y 2\*. Con control de temperatura (20°C), ambos ensayos con 35 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 200 rpm en diferentes tiempos (min) de reacción.

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura A16 se presenta la remoción de TDS obtenida para los ensayos 11, 12 y 13.

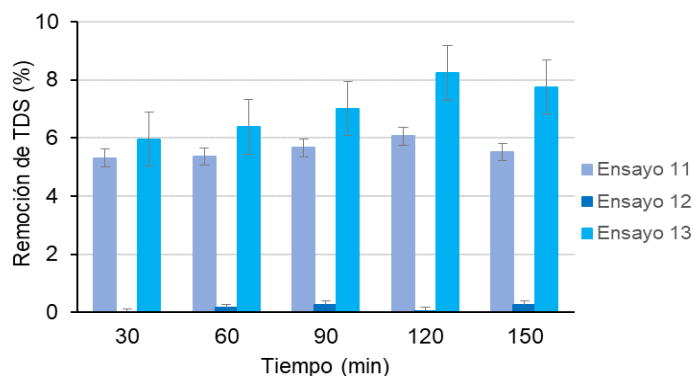


Figura A16. Comparación de la remoción de los sólidos disueltos totales (TDS) en el efluente. Para los ensayos 11. a 35 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 12. a 17,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 13. a 8,75 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, todos a 200 rpm.

Fuente: Elaboración propia.

Una vez obtenido los valores de la caracterización del efluente generado luego

de la prueba de oxidación avanzada seleccionada como más eficiente, procedió a realizar la estimación de los parámetros intermedios necesarios para calcular los índices LSI y RSI, estos resultados se presentan en la Tabla A11.

Tabla A11. Valores de los parámetros intermedios necesarios para realizar la estimación de los índices LSI y RSI.

Parámetro	Unidad	Valor entrada	Valor salida AOP
Ca <sup>2+</sup>	mol/L	0,0011	0,0011
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mol/L	0,0041	0,0008
K <sub>a2</sub>	-	4,17E-11	4,17E-11
K <sub>sp</sub>	-	5,25E-09	5,25E-09
I		0,0479	0,0470
Y <sub>Ca2+</sub>		0,4672	0,4696
Y <sub>HCO3-</sub>		0,8268	0,8278
pHs		7,84	8,56

Fuente: Adaptado de Metcalf & Eddy *et al.*, 2014; Supelco, 2018, 2021b.

### Resultados prueba híbrida

Una vez caracterizado el efluente en cada punto de interés, es que se pudo realizar la estimación de los valores intermedios de los parámetros necesarios en el cálculo de los índices de Langelier y Ryznar y estos se presentan en la Tabla A12.

Tabla A12. Valores de los parámetros necesarios para realizar la estimación de los índices LSI y RSI.

Parámetro	Unidad	Entrada AOP	Salida AOP/Entrada coquecillo	Salida coquecillo
Ca <sup>2+</sup>	mol/L	0,0011	0,0011	0,0011
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mol/L	0,0041	0,0009	0,0005
K <sub>a2</sub>	-	4,17E-11	4,17E-11	4,17E-11
K <sub>sp</sub>	-	5,25E-09	5,25E-09	5,25E-09
I		0,0425	0,0406	0,0461
γ <sub>Ca2+</sub>		0,4826	0,4887	0,4723
γ <sub>HCO3-</sub>		0,8335	0,8361	0,8290
pHs		7,83	8,47	8,76

Fuente: Adaptado de Metcalf & Eddy *et al.*, 2014; Supelco, 2018, 2021b.