

**Tesista:** Laura Gabriela Covinich

**Título al que aspira:** Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

**Tema:** “Reducción de la carga orgánica recalcitrante presente en efluentes del procesamiento químico de la biomasa forestal”

**Directora de tesis:** PhD María Cristina Area

**Co-directora:** Dra. Rosa J. Fenoglio

**Lugar de Trabajo:** Facultad de Ingeniería, UNMdP

**Fecha de Defensa:** 27 de marzo de 2017

**Jurados:**

Dr. Sergio Ruben de Miguel (UNL-CONICET, INCAPE)

Dr. Gerardo Santori (UNLP-CONICET, CINDECA)

Dra. Miriam Castro (CDS, CONICET – UNMdP, INTEMA)

**Resumen**

Las tecnologías convencionales que incluyen tratamientos biológicos, térmicos, y fisicoquímicos se han utilizado tradicionalmente para eliminar los contaminantes de las corrientes acuosas. Algunas otras técnicas como la floculación, precipitación, adsorción, extracción, y ósmosis inversa requieren tratamientos posteriores para desechar los contaminantes separados. Los procesos de oxidación avanzada (AOP por sus siglas en inglés) han demostrado ser opciones interesantes para degradar o mineralizar los compuestos peligrosos y/o recalcitrantes presentes en efluentes industriales. La alta reactividad de los HO• y su baja selectividad para la oxidación son atributos útiles que hicieron de estos procesos una tecnología prometedora para el tratamiento de efluentes que contienen compuestos orgánicos refractarios. En este sentido, se propone el desarrollo de catalizadores sólidos para llevar a cabo los procesos denominados tipo-Fenton en fase heterogénea, que utilizan metales de transición soportados sobre diversos materiales. Los catalizadores en fase heterogénea utilizan soportes sólidos para depositar la fase activa que activa el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para la generación de radicales. Se logra de este modo evitar la complejidad y el costo de separar el catalizador usado del medio de reacción. Entre las posibles opciones, la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporosa presenta una elevada área superficial y permite fuertes interacciones fase activa/ soporte minimizando la lixiviación de los iones de cobre en el medio de reacción.

El trabajo propone verificar la reducción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y del Contenido de Carbono Orgánico Total (COT) producido por procesos de oxidación con catálisis heterogénea, tomando como caso particular un efluente de fabricación de pulpa celulósica industrial mediante el proceso a la soda- sulfito alcalino. La hipótesis de esta tesis fue que es viable la reducción de la carga orgánica recalcitrante presente en efluentes del

procesamiento soda-sulfito alcalino de la biomasa forestal mediante procesos de tipo FENTON. Sus objetivos fueron: investigar la aplicación de distintos catalizadores metálicos para oxidación avanzada y su aplicación en el tratamiento de los efluentes de fabricación de pulpas celulósicas industriales mediante procesos a la soda- sulfito alcalino; seleccionar el sistema metálico más apropiado para el tratamiento oxidativo, optimizar el catalizador utilizado (la cantidad de metal soportado y la cantidad, en gramos, de catalizador); optimizar las condiciones de reacción para maximizar la oxidación de los compuestos y aumentar la estabilidad del sistema catalítico (minimizar la lixiviación de la fase activa en el medio de reacción).

El proceso al sulfito alcalino utiliza maderas duras de baja densidad como materia prima y consiste en una impregnación con NaOH y Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (en bajas concentraciones y por corto tiempo) previa a la refinación, logrando así una cierta degradación de la lignina, pero sin llegar al punto de separación de fibras. Las aguas residuales de estos procesos se caracterizan por su contenido de sólidos en suspensión (incluyendo partículas de corteza), sustancias orgánicas, compuestos cromóforos (principalmente extractivos y fragmentos lábiles de lignina), compuestos inorgánicos (nitrógeno y fósforo, como resultado del tratamiento de efluentes) y diversas sales. El tratamiento químico es leve y la mayor parte de la lignina no se elimina, sólo se ablanda. El efluente real comprende varias corrientes: 1) los desechos líquidos de la planta de destintado del papel reciclado; 2) el agua de tratamiento de la madera; 3) el licor negro del tratamiento químico de la madera (pH 7-8, color rojo profundo, compuesto principalmente por extractivos y derivados de la lignina, producto de la reacción química entre la madera y el licor blanco de fabricación); 4) el efluente de lavado de la pasta quimiomecánica; 5) el efluente de la planta de blanqueo; 6) agua blanca de la sección de fabricación de papel. Se utilizó la corriente 3, que es la de mayor carga contaminante. El licor se almacenó en recipientes de plástico y se lo utilizó sin filtración previa. Debido a la compleja naturaleza química de estas corrientes (principalmente debido a la amplia variedad de compuestos que pueden contener) la determinación cuantitativa de todos o de la mayoría de los compuestos orgánicos no es factible. Se utilizaron dos parámetros referenciales globales: Carbono Orgánico Total (COT) y Demanda Química de Oxígeno, ya que ambos proporcionan información cuantitativa y cualitativa del valor absoluto y la tendencia de variación de la materia orgánica en el efluente. Se realizaron diluciones del licor negro para obtener el efluente de trabajo. Las concentraciones de COT y DQO iniciales se fijaron en base a datos de bibliografía, donde se establece en alguna medida el rango de los valores normalmente encontrado de los efluentes, teniendo en cuenta que no se encontraron datos exclusivos de efluentes del proceso al sulfito alcalino y que se trabaja con la corriente 3, que compone el efluente final real de la fábrica. Las condiciones iniciales fueron fijadas además en base a consultas con expertos en el área celulósico-papelera del Programa de Celulosa y Papel (PROCYP) del Instituto de Materiales de Misiones (IMAM).

Debido a la ausencia de antecedentes del tratamiento necesario para la oxidación de este tipo de licor, se analizó la presencia y/o influencia de procesos no catalíticos como la adsorción sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como ensayos de referencia. De manera adicional, se analizó la descomposición térmica del licor en condiciones extremas de temperatura. Las muestras de catalizadores frescos y luego de ser usados en reacción se caracterizaron mediante diferentes técnicas analíticas: Área BET, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica (MET

y MEB-EDAX), Análisis Térmicogravimétrico (TGA) y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

La primer parte de este estudio consistió en evaluar el comportamiento de distintos óxidos metálicos para eliminar los compuestos recalcitrantes de este tipo de aguas residuales mediante un tratamiento de tipo Fenton. Se determinaron los principales parámetros que intervienen en el proceso oxidativo y su influencia en los resultados. Se prepararon catalizadores de CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO y ZnO, soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y se probaron para la oxidación catalítica. El catalizador de CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró el mayor efecto sobre la reducción de COT.

Posteriormente se realizó una serie de experimentos con el catalizador de CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elegido. Se llevó a cabo un diseño factorial a dos niveles para evaluar el rango más favorable de las condiciones de reacción para la aplicación de CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las variables estudiadas fueron la concentración de peróxido de hidrógeno ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], g/L), el contenido de fase activa (óxido metálico soportado sobre alúmina, %), la masa de catalizador (alúmina, g), y la temperatura de reacción (°C). Como ensayos complementarios al diseño factorial 24, se realizaron análisis para investigar el sistema catalítico utilizado, con respecto a la habilidad del catalizador preparado para descomponer el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la influencia de la estructura química del licor en la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estos ensayos permitieron asumir que las características del licor no ejercen un efecto inhibitorio sobre la generación de radicales. De manera adicional, se realizaron ensayos de adsorción sobre el sistema CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para verificar las posibles contribuciones de adsorción durante las reacciones de oxidación. Las experiencias demostraron que este fenómeno es exotérmico, y de naturaleza física y que el licor se comporta como una corriente aniónica. El fenómeno de adsorción se ajustó a una cinética de primer orden. En función a los resultados se determinó que los efectos de adsorción sobre la superficie CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no debieran despreciarse.

En función a los resultados obtenidos, se buscó optimizar las condiciones de reacción que permitan obtener la máxima conversión posible de COT y de DQO, con una lixiviación marginal de la fase activa. Como primera medida se realizaron ensayos de estabilidad del sistema catalítico en estudio. Se comprobó que la naturaleza química del licor, y los intermediarios que se forman durante la oxidación, son los principales responsables de la lixiviación de cobre. Se realizaron experiencias de catálisis homogénea. En ambos casos se encontró que la disminución del contenido de COT sigue un modelo cinético de tipo "dos etapas", admitiendo dos etapas secuenciales de oxidación: una primera rápida (segundos), seguida de una lenta (minutos). Se obtuvieron las constantes cinéticas para ambos procesos y también se determinaron energías de activación. El estudio de catálisis homogénea confirmó la existencia de limitaciones de transferencia de masa en oxidaciones heterogéneas. Para la optimización del sistema catalítico se llevó a cabo un Diseño Central Compuesto (CCD). A partir del CCD se encontraron ecuaciones que representan la influencia de los factores sobre el COT final, la DQO final y el contenido de cobre lixivado. Se determinó además, que condiciones más drásticas disminuyen en gran medida el lixivado de la fase activa al medio de reacción, disminuyendo la contribución homogénea del cobre lixivado. Teniendo en cuenta que se realizó un CCD, y que este análisis permite encontrar un valor óptimo de condiciones experimentales para una respuesta requerida, los resultados obtenidos en cuanto al valor de COT final y la DQO final alcanzado demuestran que el tratamiento

oxidativo utilizado presenta ciertas limitaciones en cuanto al grado de oxidación alcanzado, lo que confirma el alto grado de recalcitrancia del efluente. A partir del CCD se optimizó la función de deseabilidad y se encontraron las condiciones de reacción que minimizan el valor de COT final, la DQO final y la aromaticidad final alcanzados y el contenido de cobre lixiviado, simultáneamente.

Utilizando las condiciones establecidas de acuerdo al óptimo del CCD, el licor tratado cumpliría con la reglamentación vigente en cuanto a niveles de cobre en los vertidos industriales (el máximo permitido es  $\leq 1$  mg/L), lo que constituye una ventaja adicional ya que no se requiere de tratamientos posteriores para la eliminación del cobre en fase homogénea.

Finalmente, se aplicó el proceso tipo-Fenton en las condiciones óptimas dadas por el CCD y se lo acopló con un tratamiento biológico de barros activados. A partir de la combinación de ambos procesos, se cumpliría también con la reglamentación vigente en cuanto a niveles de DQO en los vertidos industriales (el máximo permitido es 250 mg/L en la mayoría de las provincias del país).

La utilización de compuestos modelo (licor al sulfito alcalino sin inorgánicos y compuestos fácilmente extraíbles de una mezcla de sauces, álamos y eucaliptos), permitió concluir que los componentes inorgánicos influyen en alguna medida en las eficiencias logradas en los procesos oxidativos, y que la estructura química del licor es lo que determina la lixiviación de la fase activa más allá del pH al cual se trabaje.

## **Abstract**

Conventional technologies including biological, thermal, and physicochemical treatments have traditionally been used to remove contaminants from aqueous streams. Some other techniques such as flocculation, precipitation, adsorption, extraction, and reverse osmosis require further treatment to dispose of those contaminants that were separate. Advanced oxidation (AOP) processes have proven to be interesting options for degrading or mineralizing hazardous and/or recalcitrant compounds present in industrial effluents. The high reactivity of HO• and its low selectivity for oxidation are useful attributes that made these processes, a promising technology for the treatment of effluents containing refractory organic compounds. In this sense, the development of solid catalysts to carry out the processes denominated Fenton-type in heterogeneous phase that use transition metals supported on diverse materials is proposed. The catalysts in heterogeneous phase use solid supports to deposit the active phase that activates the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, for radicals generation. In this sense, the complexity and cost of separating the spent catalyst from the reaction medium are avoided. Among options, the mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has a high surface area and allows strong active phase/support interactions, minimizing the leaching of the copper ions in the reaction medium.

This work proposes to verify the reduction of Chemical Oxygen Demand (COD) and Total Organic Carbon Content (TOC) produced by oxidation processes with heterogeneous catalysis, taking as a particular case an industrial effluent from an alkaline soda-sulfite pulping process. The hypothesis of this thesis was that it is feasible to reduce the recalcitrant organic content present in effluents from the alkaline soda-sulfite of forest biomass

processing using FENTON type processes. Its objectives were: Investigating the application of different metal catalysts for advanced oxidation and its application in the treatment of industrial effluents from alkaline soda-sulfite pulping process; Selecting the most suitable metal system for the oxidative treatment, optimizing the catalyst used (the amount of metal supported and the amount, in grams, of catalyst); and Optimize the reaction conditions to maximize the oxidation of compounds and increase the catalyst system stability (minimize leaching of the active phase in the reaction medium).

The alkaline soda-sulfite pulping process uses low-density hardwoods as a raw material and consists of impregnation with NaOH and Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (in low concentrations for a short time) prior to refining, thus achieving a certain lignin degradation, but without reaching the fiber separation point. The wastewater from these processes is characterized by their high suspended solids content (including bark particles), organic substances, chromophore compounds (mainly extractives and lignin fragments), inorganic compounds (nitrogen and phosphorus as a result of the treatment of effluents) and several salts. The chemical treatment is mild and most of the lignin is only softened, not removed. The actual effluent comprises several streams: 1) the liquid waste from the recycled paper deinking plant; 2) the water from wood cleaning; 3) the black liquor from the chemical treatment of wood (pH 7-8, deep red color, mainly composed of extractives and derivatives of lignin, product of the chemical reaction between wood and the white liquor); 4) the washing effluent from the chemo-mechanical pulp; 5) the effluent from the bleaching plant; 6) the white water from the papermaking section. Stream 3 was used since it has the highest pollutant load. The liquor was stored in plastic containers and used without prior filtration. Because of the complex chemical nature of these streams (mainly due to the wide variety of compounds they may contain), the quantitative determination of all or most of the organic compounds is not feasible. Two global reference parameters were used: Total Organic Carbon (TOC) and Chemical Oxygen Demand, since both provide quantitative and qualitative information of the absolute value of the organic content and the trend of organic load variation in the effluent. Dilutions of the black liquor were made to obtain the working effluent. The initial concentrations of TOC and COD were established on the basis of bibliographical data, which establishes to some extent the range of values normally found in the effluents, taking into account that no data were found specifically on the alkaline soda-sulphite pulping process, and that stream 3 makes up an actual mill effluent. The initial conditions were established based on consultations with experts of the Programa de Celulosa y Papel (PROCYP) of the Instituto de Materiales de Misiones (IMAM).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as reference tests and the thermal decomposition of the liquor under extreme temperature conditions were analyzed. The samples of fresh catalysts and after being used in the reaction were characterized by different analytical techniques: BET Area, X-Ray Diffraction (XRD), Electron Microscopy (MET and MEB-EDAX), Thermogravimetric Analysis (TGA), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The first part of this study consisted of evaluating the behavior of different metal oxides to eliminate the recalcitrant compounds in this type of wastewater through a Fenton-type treatment. The main parameters involved in the oxidative process and their influence on the results were determined. CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, and ZnO catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared and tested for catalytic oxidation. The CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst showed the greatest effect on the

reduction of TOC. Subsequently, a series of experiments were carried out with the selected CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. A two-level factorial design was carried out to evaluate the most favorable range of reaction conditions for CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> application. The studied variables were the concentration of hydrogen peroxide ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], g/ L), the active phase content (metal oxide supported on alumina, %), the catalyst mass (oxide/ alumina system, g), and the reaction temperature (°C). As complementary tests, several analyzes were carried out to evaluate the ability of the prepared catalyst to decompose the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the influence of the chemical structure of the liquor in the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with the used catalytic system. These tests allowed assuming that the characteristics of the liquor do not exert an inhibitory effect on the generation of radicals. Additionally, adsorption tests were performed on the CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system to verify possible adsorption contributions during the oxidation reactions. The experiments demonstrated that this phenomenon is exothermic, of a physical nature, and that the liquor behaves like an anionic stream. The adsorption phenomenon was adjusted to a first order kinetics. Based on the results, it was determined that the adsorption effects on the CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface should not be neglected. The optimization of the reaction conditions that allow obtaining the maximum possible conversion of TOC and COD, with a marginal leaching of the active phase was performed. As a first step, stability tests of the catalytic system were carried out. It was found that the chemical nature of the liquor and the intermediates formed during the oxidation are the main responsible for copper leaching. Homogeneous catalysis experiments were also performed. In both cases, it was found that the decrease in TOC content follows a "two-stage" type kinetic model, admitting two sequential stages of oxidation: a fast first one (seconds) followed by a slow one (minutes). The kinetic constants were obtained for both processes and activation energies were also determined. The homogeneous catalysis study confirmed the existence of mass transfer limitations in heterogeneous oxidations. For the optimization of the catalytic system, a Central Composite Design (CCD) was carried out, finding equations that represent the influence of the factors on the final TOC, the final COD, and the leached copper content. It was also determined that more drastic conditions greatly decrease the leaching from the active phase to the reaction medium, decreasing the homogeneous contribution of the leached copper. Taking into account that a CCD was performed, and that this analysis allows to find an optimal value of the experimental conditions for a required response, the obtained results in terms of the reached final TOC and COD values exhibit that the used oxidative treatment has certain limitations in terms of the reached degree of oxidation, which confirms the high recalcitrance of the effluent. The desirability function that optimized the reaction conditions that minimized the final TOC and COD values, the final aromaticity reached, and the leached copper content was simultaneously found. Using the optimum conditions, the treated liquor would satisfy the current regulations regarding copper levels in industrial discharges (the maximum allowed is  $\leq 1$  mg/ L), which is an additional advantage since it does not require further treatment for copper removal. Finally, the studied Fenton-type process was applied in the optimal conditions given by the CCD, coupled with an activated sludge biological treatment. The combination of both processes would also satisfy the current regulations regarding COD levels in industrial discharges (the maximum allowed is 250 mg/ L in most provinces of the country).

The use of model compounds (non-inorganic alkali sulfite liquor and easily extractable compounds from a mixture of willows, poplars, and eucalyptus) allowed us to conclude that inorganic components influence to some extent the efficiencies achieved in the oxidative processes and that the chemical structure of the liquor determines the leaching of the active phase beyond the working pH.