

Rev. Cienc. Tecnol.

Año 12 / N° 13 / 2010 / 4–12

Tratamientos aplicables para la reducción de la DQO recalcitrante de efluentes de pulpados quimimecánicos y semiquímicos (revisión)

Treatments applicable to the reduction of recalcitrant DQO of pulping effluents of chemichemical and semichemical pulping (revision)

María C. Area, Sergio A. Ojeda, Olga M. Barboza, Dora I. Bengoechea, Fernando E. Felissia

Resumen

Los procesos de fabricación de pulpa celulósicas quimimecánicas y semiquímicas, debido a su elevado rendimiento, no poseen sistemas de recuperación de reactivos basados en la combustión de la materia orgánica disuelta. Las sustancias que se descargan con el efluente de una fábrica celulósica varían según el proceso que se utilice, pero en general, pueden clasificarse en materiales coloreados, materiales fáciles y difíciles de biodegradar y materiales tóxicos. Como consecuencia, luego del tratamiento biológico de sus efluentes líquidos, queda una cierta cantidad de materia orgánica difícil de degradar, denominada recalcitrante, que se mide como Demanda Química de Oxígeno (DQO). Existen diferentes métodos de eliminación o degradación de estas sustancias, como los tratamientos fisicoquímicos, tratamientos biológicos convencionales y con hongos, y los procesos de tratamientos integrados. Se presenta una revisión de estos métodos relacionados con su eficiencia en remoción de la DQO del efluente.

Palabras clave: DQO, Efluentes, Pulpados quimimecánicos, Pulpados semiquímicos, Revisión.

Abstract

Semichemical and chemimechanical pulping processes, due to their high yield, do not have efficient recovery systems based on combustion of dissolved organic matter. The substances discharged with the effluent of a pulp plant vary depending on the process, but generally are colored materials, materials which could be easy and difficult to biodegrade, and toxic materials. After the biological treatment of the effluent, certain amount of organic matter which is difficult to degrade remains, known as recalcitrant, and measured as chemical oxygen demand (COD). There are different methods for the elimination or degradation of these substances, as physico-chemical treatment, conventional biological treatments also with fungi, and integrated treatment processes. This paper presents a review of these methods, related to their efficiency in removing the COD of the effluent.

Key words: COD, Effluent, Chemimechanical pulping, Semichemical pulping, Review.

Introducción

El Impacto Ambiental de una determinada industria involucra las perturbaciones que ésta genera sobre el medio circundante. Las fábricas deben tomar medidas minimizadoras, correctoras y compensatorias de sus posibles efectos negativos (mitigación). Una importante consideración de diseño y funcionamiento de las fábricas modernas de pulpa y papel es minimizar las pérdidas del proceso y tratar los efluentes para que su impacto en el ambiente sea mínimo.

La contaminación del agua se puede definir como cualquier cambio químico, físico o biológico en la calidad del agua, que tenga un efecto perjudicial para algunos usos. Los efluentes de la industria de pulpa y papel causarían daños considerables a las aguas receptoras si se descargan sin tratamiento, ya que tienen una alta demanda bioquímica

de oxígeno DBO, demanda química de oxígeno DQO, compuestos clorados (medidos como halógenos orgánicos absorbibles, AOX), sólidos en suspensión (principalmente fibras), ácidos grasos, taninos, ácidos resínicos, lignina y sus derivados, azufre y compuestos de azufre, etc. Algunos de estos contaminantes son extractivos naturales de madera (resinas, taninos, lignina) y otros son compuestos xenobióticos que se forman durante el proceso de fabricación de pulpa y papel (como las dioxinas y furanos) [1]. También pueden presentar una alta concentración de nutrientes, produciendo eutrofización en las aguas receptoras.

El contenido de compuestos fácilmente biodegradables es medido por la DBO₅, mientras que los compuestos difícilmente biodegradables en los efluentes de la fábrica celulósica (como los lignosulfonatos y las hemicelulosas de alto peso molecular) pueden estimarse midiendo la DQO.

La relación DBO/DQO se denomina índice de biodegradabilidad. Cuanto menor es este índice, mayor es la fracción de componentes difícilmente biodegradable.

El color es una preocupación ya que afecta a la penetración de la luz, impactando sobre el crecimiento de las plantas acuáticas. El material coloreado se origina principalmente de la lignina, que posee grupos cromóforos marrones. Los compuestos coloreados son relativamente estables a la biodegradación y permanecen en el efluente, aún después de haberle efectuado un tratamiento biológico. El efecto del color en el efluente, más allá de que puede afectar estéticamente, puede tener una acción negativa porque reduce la penetración de los rayos solares en el curso del agua y en consecuencia puede reducir la vida acuática en el mismo.

La forma de cuantificar los materiales organoclorados es mediante la determinación de los AOX (halógenos orgánicos adsorbibles). Estos derivan generalmente de la etapa de blanqueo, de aquellas fábricas que utilizan cloro, hipoclorito o dióxido de cloro. Las fábricas que no blanquean o bien que blanquean con oxígeno, ozono y peróxido de hidrógeno (caso de las fábricas de pulpas quimimecánicas y semiquímicas) generan muy baja cantidad de compuestos organoclorados. Se ha demostrado que las que blanquean con dióxido de cloro generan compuestos mono o biclorados, no tóxicos [2].

Los valores iniciales de DQO son muy dispares, dependiendo del proceso de pulpado y del sector que proviene el efluente. Las cargas iniciales de DQO en efluentes de pulpados de alto rendimiento (TMP, CTMP, BCTMP, NSSC) varían entre 2.500 y 17.500 mg/L (Tabla 1).

Tabla 1: DQO en efluentes de fábricas de pulpas mecánicas, quimimecánicas y semiquímicas y de papel.

Efluente	Proceso	DQO (mg/L)	Referencia
Pulpa	TMP	3.340, 3.500, 5.600, 7.210	[3]
	BCTMP-TMP	2.520-7.930	[4]
	TMP-CTMP	4.000 y 7.800	[3]
	CTMP	4.800, 7.900, 6.000-9.000 9065 12.000	[3] [5] [6]
	NSSC	16.000, 17.500 14.200	[3] [7]
Papelería y Aguas blancas	TMP	1.000-5.600 2.500	[3] [8]
	CTMP	2.500-13.000	[3]
	NSSC	5.020	[3]

TMP: Pulpado Termomecánico, CTMP: Pulpado Quimimecánico, BCTMP: Pulpado Quimimecánico con Blanqueo, NSSC: Pulpado SemiQuímico al Sulfito Neutro.

Los valores finales de la DQO y la DBO dependen del valor inicial y del tratamiento aplicado.

Para lograr los valores de vertido exigidos por las legislaciones vigentes, la industria celulósica ha desarrollado varios métodos para el tratamiento de estos tipos de efluentes, que pueden clasificarse en métodos no destructivos y destructivos. Los métodos no destructivos, también llamados tratamientos fisicoquímicos, suelen ser etapas previas de concentración antes de abordar su des-

trucción química [9]. Los métodos destructivos consisten en la oxidación con un agente químico (ozono, peróxido de hidrógeno, oxígeno). Los métodos que utilizan oxígeno son la incineración, la oxidación húmeda (*wet oxidation*) y la oxidación supercrítica [10]. El grado de degradación de los compuestos orgánicos puede ser parcial (cambio estructural del compuesto, a otros más biodegradables) o total (mineralización, convirtiéndolos en sustancias inorgánicas como el CO₂ y H₂O).

Metodologías de análisis

Los diferentes autores utilizan metodologías variadas de análisis. Algunas de las técnicas internacionales más utilizadas figuran en la Tabla 2.

Tabla 2: Parámetros de contaminación y técnicas de análisis más utilizadas.

AOX	Water quality. Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX). ISO 9562:2004.
DBO	Water quality. Determination of biochemical oxygen demand after n days (BODn). ISO 58152:2003.
	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 5210 Biochemical Oxygen Demand (BOD). 2003.
DQO	Water quality. Determination of the chemical oxygen demand. ISO 6060:1989
	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 5220 Chemical Oxygen Demand (COD). 2003.
Color	Water quality. Examination and determination of colour. ISO 7887:1994.
	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 2120 Color. 2003.
COT	Water quality. Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC). ISO 8245:1987.
Sólidos	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 5310 Total Organic Carbon (TOC). 2003.
	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 2540 Solids. 2003.
Toxicidad	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 8050 Bacterial Bioluminescence. 2003.
	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 8910 Fish. 2003.
Turbidez	Water quality - Determination of turbidity. ISO 7027:1999
	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 2130 Turbidity. 2003.

* American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF).

Tratamientos fisicoquímicos

Los tratamientos fisicoquímicos se utilizan para la eliminación de partículas sólidas en suspensión, coloidales, material flotante, color y compuestos tóxicos. Incluyen a los tratamientos de sedimentación-flotación, coagulación-floculación, adsorción con carbón activado y otros adsorbentes, extracción en fase líquida y tecnología de membranas (ultrafiltración, nanofiltración).

Clarificación

La llamada clarificación primaria consiste en un sistema físico de sedimentación o de flotación. La experiencia demuestra que puede eliminarse el 80 % del material sólido en suspensión con un sistema bien manejado.

Coagulación–floculación

Sus objetivos son disminuir los sólidos totales en suspensión, generar bajos índices de lodos (SVI) y recuperar al máximo el agua para su reutilización. Para cada coagulante, su dosis y el pH del medio son dos factores significativos. En el tratamiento de efluentes de procesos TMP y BCTMP con sales de hierro y aluminio como coagulantes se lograron reducciones del color, carbono orgánico total y turbidez de aproximadamente un 90, 88, 98 % respectivamente [4]. Los valores de pH se ajustaron a sus valores óptimos en cada caso, siendo: 4,0–6,5 para cloruro férrico, mayor que 7,4 para sulfato férrico, 5,0–6,0 para cloruro de aluminio y 5,8 a 6,8 para sulfato de aluminio.

El tratamiento de precipitación química con policloruro de aluminio (PAC) fue más eficiente que con sulfato de aluminio. En ninguno de los sistemas fue necesario un ajuste de pH. Se lograron reducciones de aproximadamente 95 % en color, 50 % de lignosulfonatos y 40 % de DQO sobre el efluente de entrada al clarificador primario de una fábrica NSSC. [11].

Con sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$ como coagulante y polímeros como floculantes (en dosis entre 500 y 1250 mg/L y pH entre 4 y 9), se han reportado altas reducciones de turbidez, sólidos totales y demanda química de oxígeno (99 %, 99,4 % y 90 % respectivamente) en efluentes de fábricas de pulpa y papel [12]. Utilizando policloruro de aluminio (PAC) como coagulante sobre diferentes efluentes de una fábrica de pulpa y papel kraft de bagazo, se encontró que en óptimas condiciones (pH 3 y dosis de PAC: 3 g/L) se elimina aproximadamente el 80 % de la DQO y el 90 % del color. [13].

Agregando sulfato de aluminio con hidróxido de sodio e hidróxido de calcio a un efluente kraft y ajustando el pH a 12,5, se produjeron reducciones del 80 % y 45 % de AOX y DQO respectivamente. [14]. Otros agentes utilizados como coagulantes son el cloruro férrico y el cloruro de aluminio, con los que se lograron reducciones de 18 % del color y 53 % de la DQO respectivamente [15].

Una poliacrilamida catiónica con muy alto peso molecular y baja densidad de carga se probó como floculante sobre efluentes papeleros, alcanzando 95 % de reducción de la turbidez, 98 % de remoción de SST y 93 % de reducción de DQO [16].

Sobre un efluente de fábrica kraft se ensayó un sistema electroquímico. Con electrodos de aluminio se eliminó el 67 % de la DQO y el 98 % del color y con electrodos de acero inoxidable, el 87 % de la DQO y el 84 % del color. La coagulación–floculación con cloruro férrico y sulfato de aluminio eliminaron hasta el 87 % y el 90 % de la DQO y 94 % y 98 % del color, respectivamente. [17].

Un efluente de blanqueo de una fábrica de pulpa con índice de biodegradabilidad (DBO/DQO) de 0,11 (baja biodegradabilidad) se trató mediante coagulación–floculación con $FeCl_3$ y quitosán. Se observó que la presencia del

quitosán no contribuyó de manera significativa a disminuir la DQO pero mejoró la velocidad de sedimentación y la compactación [18].

Sobre efluentes de blanqueo de pulpas kraft se investigó la reducción de macromoléculas recalcitrantes de lignina mediante la coagulación–floculación con sulfato de aluminio y polielectrolitos naturales extraídos del cactus *Cereus peruvianus*. La reducción de lignina fue del 46 %, [19]. Una opción novedosa todavía no ensayada en la industria de pulpa y papel es un producto natural, la semilla de *Moringa oleifera* triturada, que actúa como polielectrolito catiónico y podría reemplazar a los coagulantes químicos, disminuyendo los problemas ambientales que éstos producen. Se han realizado ensayos sobre efluentes de la industria aceitera, con una reducción de 95 % de sólidos totales y 52 % de la DQO. [20].

Membranas

Los sistemas de filtración–ultrafiltración, se utilizan como tratamiento terciario con lo que se producen reducciones de COT (carbono orgánico total), color y sólidos suspendidos cercanos al 60 %, 90 % y 100 % respectivamente. Mediante ósmosis inversa se producen reducciones de la DQO y DBO algo inferiores al 90 % [3, 21].

Adsorción

El tratamiento de adsorción consiste en la retención de átomos, iones y moléculas en la superficie de un material sólido. Se puede utilizar carbón activado [22], coque activado y resinas poliméricas, y se aplica como tratamiento terciario. La aplicación de carbón activado y del polímero poli–estireno divinilbenceno sobre aguas residuales de industrias y municipios, variando el pH del medio y tomando como parámetros la reducción del color y de los sólidos totales, indicó que a pH = 11 se eliminó completamente el color y se llegó a un equilibrio en cuanto a reducción de COT, mientras que a pH = 1,96 se eliminó el 63 % de color y la misma concentración de COT [23]. Fueron necesarios 6 g de resina o 30 g de carbón activado para reducir un 95 % de COT (punto de equilibrio) de 1 kg de efluente Kraft de coníferas.

El tamaño de la molécula y de los poros influye en la adsorción. La diferencia entre los productos es el costo de regeneración. Mientras que el carbón activado se incinera, el polímero debe regenerarse mediante un lavado con solución de hidróxido de sodio. La presencia de sales inorgánicas en el efluente puede aumentar la actividad de adsorción, debido a la interacción entre los iones de la sal y los compuestos orgánicos [23].

Tratamientos oxidativos

Cuando la concentración de DQO es baja, los trata-

mientos de oxidación avanzada (AOP) son muy eficientes, pero con elevadas concentraciones, el consumo de agente oxidante es tan elevado que es preferible utilizar técnicas de oxidación directa, como la oxidación húmeda.

Oxidación húmeda (WAO)

La oxidación húmeda es un proceso clásico de tratamiento directo que se ha venido aplicando desde hace más de cincuenta años y en el cual los compuestos orgánicos e inorgánicos se oxidan en fase acuosa, con oxígeno o aire, en condiciones de alta presión (20–200 bar) y temperatura (150–350 °C), [24]. Es utilizable para valores de DQO inicial entre 500–15.000 mg/L.

El tratamiento de un efluente de proceso TMP concentrados por nanofiltración (7993 mg/L de DQO inicial), mediante oxidación húmeda con oxígeno a 200 °C y 10 bar, sufrió un descenso del 80 % de la lignina inicialmente presente, un 70 % de la DQO inicial, y como consecuencia, un 70 % de aumento de la DBO [25]. Este tratamiento debiera, por lo tanto, tomarse como etapa previa a un tratamiento biológico.

En experiencias de oxidación húmeda de soluciones acuosas de fenol a 230 °C y 52 bar, se encontró que se abre el anillo en los compuestos aromáticos, dando por resultado la formación de ácidos orgánicos (maleico, oxálico, acético y fórmico) [26].

Se aplicó oxidación húmeda a diferentes diluciones de licores residuales CMP (DQO = 25.000 mg/L y 58.000 mg/L), y a licores residuales diluidos NSSC (DQO inicial de 7.000–11.000 mg/L), utilizando presiones de O₂ de 1,5, 5, 10 bar (a 20 °C) y temperaturas máximas de 140, 180 y 200 °C. La mayor reducción de aromáticos (absorbancia a 232,5 nm) se produjo durante los primeros 90 min. A los 180 min se lograron descensos de aromáticos entre el 40 y el 75 %, de DQO del 40 % y de color del 95 %. La temperatura y la presión de O₂ resultaron ser los factores más importantes en la reducción de aromáticos y DQO, obteniéndose los mejores valores a 180 °C y 5 bar, [27].

Oxidación húmeda supercrítica (WAO)

Oxidación húmeda supercrítica: utiliza aire u oxígeno puro como fuente de oxígeno y opera en condiciones de presión y temperatura superiores al punto crítico del agua (400–650 °C y presiones mayores a 250 bar), [25].

Oxidación húmeda catalítica (CWAO)

Cuando es necesario alcanzar una tasa de mineralización alta, el proceso de oxidación húmeda puede realizarse en presencia de catalizadores, para acelerar la velocidad de degradación de los compuestos orgánicos. El catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura

y presión más moderadas (120–250 °C, 5–25 bar) que las de la oxidación húmeda no catalítica, mejorando el balance económico del proceso. Los catalizadores suelen ser metales u óxidos de metales de transición tipo cobre, manganeso, cinc, soportados sobre sílica o alúmina [10]. La eficacia del proceso en cuanto a la reducción de DQO puede oscilar entre el 75 % y el 99 %: la oxidación húmeda catalítica está particularmente indicada en el caso de efluentes concentrados (DQO > 10.000 mg/L) o que contengan compuestos no biodegradables o tóxicos para los sistemas de tratamiento biológico [25].

Oxidación húmeda con peróxido (WPO)

Una alternativa para reducir la severidad de las condiciones de reacción es agregar peróxido de hidrógeno a la oxidación húmeda, y a la oxidación húmeda catalítica (*catalytic wet peroxide oxidation, CWPO*). En este último caso puede utilizarse un catalizador de bajo costo como carbón activado no modificado, que permite evitar los problemas de lixiviación asociados a los catalizadores metálicos [28].

Oxidación Avanzada (AOP)

Los procesos de oxidación avanzada (*Advanced Oxidation Processes*) utilizan la fuerte capacidad oxidante del radical hidroxilo. Implican la generación de cantidades suficientes del radical, con el fin de oxidar los compuestos orgánicos del medio. Los AOP utilizan combinaciones de Ozono, Peróxido de Hidrógeno, Radiación Ultravioleta (UV) y catalizadores (O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂, Fenton: Fe²⁺/H₂O₂, Fotofenton: UV/Fe²⁺/H₂O₂, UV/O₃, fotocatalisis heterogénea: UV/TiO₂, UV/H₂O₂/TiO₂, etc.), [29]. Pueden clasificarse en procesos homogéneos (con o sin aporte de energía externa) y heterogéneos.

Tratamiento con Ozono

El ozono es un agente oxidante muy poderoso (potencial de oxidación es E = +2.07 V), su solubilidad a 25 °C es de 12 mg/dm³. Puede reaccionar con múltiples especies contaminantes atacando al doble enlace con gran efectividad, (C = C, C = N, N = N, etc.), pero no a los enlaces simples (C—C, C—O, O—H). Esto se debe a que no existe una vía fácil de oxidación. Sin embargo, el ozono reacciona con iones S²⁻, para formar SO₃²⁻, SO₄²⁻, mediante un mecanismo simple y rápido, requiriendo solamente el contacto del ozono con el ión. El proceso de ozonización es un tratamiento de oxidación química muy eficiente, produciendo subproductos de bajo peso molecular, que a menudo son menos tóxicos y más fáciles de biodegradar. El ozono reacciona de manera indiscriminada con casi todos los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el medio y no produce compuestos nocivos. El tratamiento con ozono es efectivo

para la destrucción de grupos cromóforos.

Los parámetros de funcionamiento en el proceso de ozonización son la presión parcial del ozono, el tiempo de contacto y área interfacial, la temperatura de funcionamiento y el pH del sistema. Puede realizarse con incorporación de un catalizador y también combinado con otros oxidantes.

El tratamiento de efluentes papeleros con diferentes tecnologías de ozonización produjo reducciones de DQO de 25, 30 y 60 % trabajando a pH = 2, 8 y 10 respectivamente [30].

Los efluentes provenientes de pulpado de alto rendimiento (TMP y CTMP), contienen gran cantidad de materia orgánica recalcitrante (difícil de biodegradar por tratamientos convencionales), principalmente ácidos resínicos y grasos. Trabajando con compuestos modelo, se encontró que la eficiencia del tratamiento con ozono aumentó con la concentración de ozono y la temperatura, produciendo un aumento de toxicidad de los ácidos resínicos y una disminución de la toxicidad de los ácidos grasos [31]. Trabajando con efluentes de pulpado CTMP, se encontró que bajas cargas de ozono produjeron una mayor disminución de ácidos resínicos y grasos [32].

Un tratamiento con ozono (250 mg/L de efluente) durante 2 min extrajo más del 90 % de los clorofenoles de un efluente de fabricación de pulpa kraft blanqueada [33].

Para evaluar la eficiencia de la ozonización (0, 128 mg/L) con agregado de peróxido de hidrógeno (1, 2 y 3 M) se trataron soluciones de fenol con diferentes concentraciones (500, 1000 y 2000 ppm), variando el pH del medio. Los resultados revelaron que el tratamiento con ozono es más efectivo a pH alcalino y cuando es menor la concentración de fenol en el efluente. Con concentraciones de 500, 1000 y 2000 ppm de fenol se consiguieron reducciones de fenol de 31 %, 18 % y 8 % respectivamente, con 14 horas de reacción. Cuando se combinaron O₃ y H₂O₂, también aumentó la eficiencia en medio alcalino. El tratamiento de una solución de 2000 ppm de fenol con peróxido 1, 2 y 3 M produjo reducciones de 28 %, 11 % y 8 % respectivamente [34].

La introducción de calcio al tratamiento reduce aún más la DQO. Durante la ozonización el ión calcio se une con los productos intermedios del fenol, formando un precipitado. También se produce una reducción en el tiempo de reacción para el mismo porcentaje de reducción de DQO. En una experiencia se encontró que son necesarios 47 minutos para reducir el 90 % de la DQO cuando se introduce el ión calcio durante la ozonización, mientras que se requieren 120 min de reacción para alcanzar el mismo resultado de DQO sin la presencia de calcio [35].

Para el tratamiento de licores y efluentes de una fábrica CMP se probaron varias alternativas de ozonización. La ozonización del licor residual tal cual (DQO: 47.000 mg/L) resultó ineficiente. En muestras no centrifugadas, el ozono se consumió en degradar materia orgánica suspendida. La

centrifugación produjo un descenso inicial de la DQO de aproximadamente 30 %. Filtrando el licor, la DQO disminuyó 21 % con respecto al original. La mayor disminución de DQO en licor diluido (DQO: 7.040 mg/L) fue de 33 % y de aromáticos (absorbancia a 232,5 nm) de 73 % combinando ozonización y centrifugación. El resultado más evidente del tratamiento con ozono fue la decoloración del efluente. No es posible realizar la ozonización como tratamiento terciario, dado que luego del tratamiento es imprescindible tratar la DBO que se genera en el tratamiento, por lo que el efluente debe pasar necesariamente por un tratamiento biológico [36].

En los procesos con aporte de energía radiante, la energía es aportada generalmente por Radiación Ultravioleta (UV). Se pueden realizar combinaciones O₃/UV, H₂O₂/UV y O₃/H₂O₂/UV.

Efluentes de una fábrica de cartón con diferentes DQO (4500, 7000 y 11000 mg/L) se trataron con O₃/UV, variando el pH del medio en 6 y 9 con NaOH y HCl. Se utilizó un reactor tubular en el que se introdujo el ozono seguido del sistema de radiación ultravioleta (luz monocromática a 260 nm). La eficiencia del tratamiento fue mayor en condiciones alcalinas. La turbidez del fluido influyó en la eficiencia de la irradiación. La reducción de la DQO fue del 90 % [37].

El sistema H₂O₂/UV y O₃/H₂O₂/UV es más eficiente cuando el pH del medio es ácido. Un exceso de peróxido genera un efecto negativo en el tratamiento [38].

Los procesos heterogéneos utilizan un catalizador en estado sólido. Los más utilizados son el ZnO y TiO₂. La implementación de la ozonización catalítica como tratamiento terciario en un sistema semibatch produce buenos resultados en cuanto a reducción de la DQO y COT [39].

En el tratamiento de un efluente de pulpa kraft blanqueada, se aplicaron ozonización seguida de fotocátalisis, fotocátalisis seguida de ozonización y ambos en forma simultánea. Con los tres tratamientos en 150 minutos se redujo más del 80 % de la COT, DQO y AOX, además del 100 % del color [40].

Fenton

En la reacción de Fenton, es generalmente aceptado que los radicales hidroxilos OH[•] se producen por un mecanismo de reacción que involucra la interacción del H₂O₂ con sales ferrosas, donde la reacción principal es [41]:



Este tratamiento, combinando una fuente de UV (foto-Fenton) puede producir la mineralización total de los compuestos orgánicos de un efluente.

La combinación de reacciones Fenton y foto-Fenton fue efectiva en el tratamiento de un efluente de pulpa kraft blanqueada, siendo la temperatura la variable de mayor

influencia [41]. Manejando las variables temperatura y concentración inicial de Fe(II) y H_2O_2 se logró un 90 % de reducción de COT utilizando un proceso foto-Fenton con irradiación de luz solar, también en un efluente de blanqueo [40]. Otros autores utilizaron el proceso foto-Fenton con luz solar, alcanzando un 60 % de remoción de COT en el tratamiento de un efluente del mismo tipo [42].

Tratamiento biológico

Consiste en eliminar la materia orgánica biodegradable soluble presente en el efluente líquido, convirtiéndola en mayor masa de microorganismos y productos residuales. Para asegurar el crecimiento y reproducción de los microorganismos, se les debe permitir un tiempo de permanencia en el sistema y óptimas condiciones operativas. Se subdividen en tratamientos anaeróbicos y aeróbicos. Los principales nutrientes inorgánicos que deben existir en el fluido, son: N, S, P, K, Mg y Ca.

En fábricas de pulpados químicos kraft y sulfito se considera que un tratamiento biológico bien manejado es suficiente para alcanzar los niveles requeridos de emisión [44].

Tratamientos aeróbicos

Utilizan microorganismos que necesitan oxígeno para desarrollarse y alimentarse de la materia orgánica presente. La concentración de oxígeno disuelto no debe ser menor a 2 mg/L. Sus desechos metabólicos son dióxido de carbono y agua. Entre los tratamientos aeróbicos se encuentran los procesos de lodos activados, las lagunas de aireación y los reactores biológicos.

Estos tratamientos son muy eficientes en el caso de efluentes del proceso kraft. Por ejemplo, al tratar con lodos activados un efluente de blanqueo (sectores alcalinos, ácidos y mezcla, con DQO inicial de 1291, 1419 y 1333 mg/L respectivamente) la reducción de DQO fue de 69, 63 y 70 %, de AOX de 73, 52 y 68 % y de DBO de 91, 92 y 90 % respectivamente, aunque el color aumentó en los tres casos [45].

El tratamiento de lodos activados en efluentes de pulpa CTMP con 12.000 mg/L de DQO inicial, produjo una reducción máxima de 68 % de la DQO [6].

En el caso de efluentes de pulpa al sulfito neutro (NSSC) con DQO de 14.200 mg/L, se realizaron ensayos de tratamiento biológico con y sin filtración previa del efluente consiguiéndose mayores reducciones de la DQO y DBO cuando el efluente es filtrado (70 % y 67 % de reducción de DQO filtrado y sin filtrar respectivamente), [7].

Tratamientos anaeróbicos

En estos tratamientos se utilizan microorganismos que no necesitan oxígeno. Producen como residuos ácidos,

dióxido de carbono y metano que son liberados a la atmósfera o utilizados para producir energía.

Las reducciones máximas de DQO en efluentes papeleros tratados anaeróticamente son de 60 % aproximadamente [46]. En el caso de una fábrica integrada de pulpa y papel de bagazo, con cargas iniciales de 3.000–5.000 mg/L de DQO soluble, se lograron disminuciones del 80–90 % [47]. El tratamiento anaeróbico se mostró inadecuado para efluentes de pulpados al sulfito [48].

Tratamientos combinados

Consiste en la combinación de dos o más tratamientos con el objetivo de utilizar el efecto sinérgico entre ambos. Por ejemplo, los bioreactores a membrana (MBR) son procesos combinados de separación-oxidación. Tienen 2 funciones: aumentar la oxidación biológica (mejora la adaptación de la biomasa), y separar sólidos y líquidos por la membrana. Se utilizan membranas sumergidas directamente en la biomasa en vez de módulos externos, utilizando muy bajas presiones transmembrana (0,2 bar). Se produce la mitad de barro que los tratamientos biológicos normales [44].

Realizando una combinación entre ozonización y tratamiento biológico como etapa terciaria, se analizó el efecto del ozono antes y después del tratamiento biológico. También se realizaron ensayos de dos etapas de ozonización con una etapa de tratamiento biológico intermedia. En todos los casos se produjo un aumento en la biodegradación de los compuestos orgánicos, reducción de la DQO, color, DBO, COT y AOX [49, 50]. En el caso de un efluente de fabricación de pulpa kraft blanqueada, la ozonización previa al tratamiento biológico disminuyó un 20 % de la DQO, aumentando mayormente la biodegradación de los compuestos de elevado peso molecular [51].

Se realizaron ensayos de ozonización sobre dos tipos de muestra de efluentes de una fábrica de pulpa quimimecánica (CMP: NaOH y Na_2SO_3) tratados en una planta piloto de barro activados, tomadas en diferentes puntos del tratamiento. Con un tratamiento de ozonización posterior a 2 secundarios (laguna de aireación + barro activados, DQO inicial: 2200 mg/L), se logró un descenso máximo de la DQO del 54 %, 86 % de aromáticos (absorbancia a 232,5 nm) y 95 % de color. Con un esquema de ozonización intermedia entre dos tratamientos secundarios (post-barro activados y pre-laguna de aireación, DQO inicial: 1440 mg/L), se lograron descensos máximos de 70 % de DQO, 93 % de aromáticos y 96 % de color. El efecto del agregado de calcio fue un aumento de la velocidad de la reacción, mientras que la adición de peróxido solo actuó sobre el color, [52].

Un efluente de pulpa termomecánica fue tratado en forma anaeróbica y luego aeróbica en un reactor de biofilm de lecho móvil. La disminución de la DQO soluble en el reactor anaeróbico fue de alrededor de 30 % y de la DQO

soluble global de alrededor de 60 % [53].

Si se combina un sistema de barras activadas con oxidación húmeda, pueden reducirse drásticamente la DQO de los efluentes hasta niveles permitidos [54].

Combinando el proceso de oxidación Fenton con coagulación, para el tratamiento de un efluente de fábrica de pulpa y papel, se obtuvo una máxima eficiencia de remoción de DQO, color y compuestos aromáticos de 75 %, 98 % y 95 %, respectivamente, en condiciones óptimas de funcionamiento ($[\text{Fe (III)}] = 400 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2,5$, seguida de la coagulación a $\text{pH} 5,0$). La biodegradabilidad del efluente aumentó de 0,4 a 0,7 en condiciones óptimas. Sin embargo, los efluentes tratados presentaron mayor toxicidad aguda para *Artemia salina* que los no tratados [55].

El uso de la nanofiltración, microfiltración y ultrafiltración del efluente antes de la ozonización como tratamiento terciario, genera reducciones en la DQO, color, turbidez y COT [56].

Conclusiones

En fábricas de pulpados químicos y muchas fábricas de papel, una etapa de clarificación y un tratamiento de efluentes biológico bien manejado, son suficientes para alcanzar los niveles requeridos de emisión. En otros tipos de proceso, cuyos efluentes tienen elevadas cargas iniciales de DQO, por más eficiente que sea el tratamiento, no alcanza para llegar a los niveles requeridos. Es inevitable entonces recurrir a una combinación de tratamientos avanzados, ya que ninguno (ni aún optimizado), por si mismo, logra los resultados necesarios.

Una combinación sencilla es la de una coagulación química con posterior tratamiento biológico, pero se produce una gran cantidad de barros, y puede ser un problema su disposición final. Algunos procesos como la ozonación, la reacción de Fenton, la fotocatalisis, la adsorción y las membranas, deben combinarse para mejorar su eficiencia aunque su costo es muy elevado. Los procesos oxidativos, salvo que lleven a la mineralización total, deben contar con un tratamiento biológico posterior, ya que aumentan la biodegradabilidad del efluente, generando una cantidad de DBO que debe ser eliminada.

Referencias bibliográficas

1. Ali M., Sreekrishnan T.R. *Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review*. Advances in Environmental Research. 5: p.175–196. 2001.
2. Shariff A. *et al.* Section 2: An Assessment of the Formation of 2378-TCDD and 2378-TCDF when Chlorine Dioxide is the Oxidizing Agent in the First Stage of Bleaching of Chemical Pulp. AET Cluster Rule Sub-
3. Pokhrel D., Viraraghavan T. *Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review*. Science of the Total environment. 333: p. 37–58. 2004.
4. Stephenson R.J.; Duff S.J.B. *Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent—I. Removal of carbon, colour and turbidity*. Water Research. 30 (4): p. 781–792. 1996.
5. Azbar N. *Upgrading an existing treatment system to adopt cleaner production principals*. Journal of Cleaner Production. 12: p. 789–795. 2004.
6. Dufresne R. *et al.* *Comparison of performance between membrane bioreactor and activated sludge system for the treatment of pulping process wastewater*. Tappi Journal. Vol. 81 (4): p. 131–135. 1998.
7. Magnus E., Hoel H., Carlberg G.E. *Treatment of an NSSC effluent in a biological high-efficiency compact reactor*. Tappi Journal. Vol. 83 (1): p. 149–155. 2000.
8. Jahrena S.J., Rintala J.A., Ødegaard H. *Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions*; Water Research. 36: p.1067–1075. 2002.
9. Villar Fernández S. *et al.* *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica Madrid*. Universidad de Alcalá, Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME). Colección vt2, Cap.3: p.46. 2006.
10. Rodríguez Muñoz F.X. *Síntesis, caracterización y actividad catalítica de nuevas formulaciones de catalizadores de cobre, níquel y zinc, estables en la reacción de oxidación de fenol y 2-clorofenol en fase acuosa con reactores trifásicos*. Tesis Doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, Julio del 2003.
11. Felissia F.E. *et al.* *Precipitación química como alternativa para la eliminación de la DQO recalcitrante de efluentes de procesos semiquímicos*. Revista de Ciencia y Tecnología, N°12. 2010.
12. Ahmad, A.L. *et al.* *Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater*. Chemical Engineering Journal. 137: p. 510–517. 2008.
13. Srivastava V.Ch., Mall I.D., Mishra I.M. *Treatment of pulp and paper mill wastewaters with poly aluminium chloride and bagasse fly ash*, Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects. 260: p. 17–28. 2005.
14. Fukui H., Barron B.S., Matsukura M. *Chemical reduction of AOX and COD from hardwood kraft chlorination-stage effluent*. Tappi Journal. Vol. 77 (1): p. 167. 1994.
15. Stephenson R.J., Duff S.J.B. *Coagulation and precipitation of a mechanical pulping – II, toxicity removal and metal salt recovery*. War. ICes. Vol. 30 (4): p. 793–798. 1996.
16. Wong S.S. *et al.* *Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation*. Journal of Hazardous Materials

- B.135: p. 378–388. 2006.
17. **Buzzini A.P. et al.** *Preliminary evaluation of the electrochemical and chemical coagulation processes in the post-treatment of effluent from an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor.* Journal of Environmental Management. 85: p. 847–857. 2007.
 18. **Rodrigues A.C. et al.** *Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 194: p. 1–10. 2008.
 19. **De Barros M.J., Nozaki J.** *Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel celuloze pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica.* Quim. Nova. Vol. 25(5): p. 736–740. 2002.
 20. **Bhatia S., Othman Z., Ahmad A.L.** *Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using Moringa oleifera seeds as natural coagulant.* Journal of Hazardous Materials. 145: p. 120–126. 2007.
 21. **Thompson G. et al.** *The treatment of pulp and paper mill effluent: a review.* Bioresource Technology. 77: p. 275–286. 2001.
 22. **EPA, Wastewater Technology Fact Sheet Granular Activated Carbon Absorption and Regeneration,** EPA 832-F-00-017, September 2000.
 23. **Zhang Q., Chuang K.T.** *Adsorption of organic pollutants from effluents of a Kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin.* Advances in Environmental Research (3): p. 251–258. 2001.
 24. **Li L., Peishi C., Earnest F.** *Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds.* AIChE J. 37: p. 1687–1697. 1991.
 25. **García Molina V.** *Wet Oxidation Processes for Water Pollution Remediation.* Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Barcelona. Barcelona. 2006.
 26. **Keen R., Baillod C.R.** *Toxicity to daphnia of the end products of wet oxidation of phenol and substituted phenols.* Water Res. 19 (6): p. 767–772. 1985.
 27. **Area M.C. et al.** *Degradación de la DQO recalcitrante de licores residuales de procesos quimimecánico y semiquímico por oxidación húmeda,* XXI TECNICELPA Conference and Exhibition / VI CIADICYP 2010, Lisbon, Portugal, 12–15 October 2010.
 28. **Rubalcaba A. et al.** *Biodegradability enhancement of phenolic compounds by Hydrogen Peroxide Promoted Catalytic Wet Air Oxidation.* Catalysis Today, 124 (3–4): p. 191–197. 2007.
 29. **Da Silva L.M., Jardim W.F.** *Trends and strategies of ozone application in environmental problems.* Quim Nova. Vol 29 (2): p. 310–317. 2006.
 30. **Gogate P.R., Pandit A.B.** *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.* Advances in Environmental Research. 8: p. 501–551. 2004.
 31. **El-Din M.G. et al.** *Oxidation of resin and fatty acids by ozone: Kinetics and toxicity study.* Water Research. 40: p. 392–400. 2006.
 32. **Roy-Arcand L., Archibald F.S.** *Selective removal of resin and fatty acids from mechanical pulp effluents by ozone.* Water Research. Vol 30(5): p. 1269–1279. 1996.
 33. **Roy-Arcand L., Archibald F.S., Briere, F.** *Comparison and combination of ozone and fungal treatment of a kraft bleaching effluent.* Tappi Journal. Vol. 74: p. 211–217. 1991.
 34. **Ramírez Cortina C.R.** *Oxidación de fenoles con peróxido de hidrógeno y ozono; XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.* Cancún, México. 27–31 de octubre. 2002.
 35. **Hsu Y.-Ch, Chen J.-H., Yang H.-Ch.** *Calcium enhanced COQ removal for the ozonation of phenol solution.* Water Research. 41: p. 71–78. 2007.
 36. **Area M.C., Felissia F.E., Meza P.R.** *Efecto del tratamiento con ozono sobre la DQO recalcitrante de efluentes de un proceso quimimecánico,* XXI TECNICELPA Conference and Exhibition / VI CIADICYP 2010, Lisbon, Portugal, 12–15 October 2010.
 37. **Amat A.M. et al.** *Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry.* Chemosphere. 60: p. 1111–1117. 2005.
 38. **Azbar N., Yonar T., Kestioglu K.** *Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent.* Chemosphere 55: p. 35–43. 2004.
 39. **Fontanier V., Baig S., Albert J., Molinier, J.** *Comparison of conventional and catalytic ozonation for the treatment of pulp mill wastewater.* Environmental Engineering Science. Vol. 22(2): p. 127–137. 2005.
 40. **Torrades F. et al.** *Removal of organic contaminants in bleached kraft effluents using heterogeneous photocatalysis and ozone.* Tappi Journal. Vol 84(6). P. 63. 2001.
 41. **Pérez M. et al.** *Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions.* Applied Catalysis B: Environmental. 36(1): p. 63–74. 2002.
 42. **Torrades F. et al.** *Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents.* Chemosphere. 53: p. 1211–1220. 2003.
 43. **Xu M., Wang Q., Hao Y.** *Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process.* Journal of Hazardous Materials. 148: p. 103–109. 2007.
 44. **IPPC, Integrated Pollution Prevention and Control** Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry (BREF) <http://www.jrc.es/pub/english.cgi/0/733169>, December 2001, (acceso: 15/08/2009).

45. **Cerqueira Souza L. et al.** *Study of biological removal of recalitrant DQO from effluent of kraft eucalyptus pulp bleaching*. 35° Congreso de Pulpa y Papel de San Pablo. Brasil. 2002.
46. **Ratnieksa E., Gaylardeb C.C.** *Anaerobic degradation of paper mill sludge*. International Biodeterioration & Biodegradation. Vol. 39 (4): p. 287–293. 1997.
47. **Chinnaraj S., Venkoba Rao G.** *Implementation of an UASB anaerobic digester at bagasse-based pulp and paper industry*. Biomass and Bioenergy. 30: p. 273–277. 2006.
48. **Rintala J.A., Puhakka J.A.** *Anaerobic treatment in pulp and paper mill waste management: a review*. Bioresour Technol. 47: p. 1–18. 1994.
49. **Saroj D.P. et al.** *Enhancement in mineralization of some natural refractory organic compounds by ozonation-aerobic biodegradation*. Chemical Technology & Biotechnology. Vol 81 (2): p. 115–127. 2005.
50. **Jahren S.J., Ødegaard H.** *Treatment of thermomechanical pulping (TMP) whitewater in thermophilic (55 °C) anaerobic-aerobic moving bed biofilm reactors*. Water Science and Technology, Vol. 40(8): p. 81–89. 1999.
51. **Bijan L., Mohseni M.** *Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds*. Water Research 39: p. 3763–3772. 2005.
52. **Area M.C., Felissia F.E., Meza P.R.** *Combinación de ozono con barros activados para disminuir la DQO recalitrante de efluentes de pulpados quimimecánicos*, XXI TECNCELPA Conference and Exhibition / VI CIADI-CYP 2010, Lisbon, Portugal, 12–15 October 2010.
53. **Helble A. et al.** *Advanced effluent treatment in the pulp and paper industry with a combined process of ozonation and fixed bed biofilm reactors*. Water Science and Technology. 40 (11–12): p. 343–350. 1999.
54. **Lin S., Chuang T.** *Combined treatment of phenolic wastewater by wet air-oxidation*, Toxicol. Environ. Chem. 44: p. 243–258. 1994.
55. **Tambosi J.L., Di Domenico M., Moreira R.F.P.M.** *Pre-oxidation and coagulation of paper and pulp wastewater by fenton-like process*, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Rio de Janeiro, August 14th to August 18th. 2005.
56. **Mänttari M. et al.** *Membrane filtration and ozone treatment of biologically treated effluents from the pulp and paper industry*. Journal of Membrane Science. 309: p. 112–119. 2008.
- **María Cristina Area.**¹
Ingeniera Química. Master es Sciences de Pâtes et Papiers. Docteur en Génie Papetier (PhD). Profesora Adjunta. Docente Investigadora Cat. I. Investigadora Independiente del CONI-CET.
 - **Sergio A. Ojeda.**¹
Estudiante de Ingeniería Química. Becario del Programa de Celulosa y Papel.
 - **Olga Marina Barboza.**¹
Ingeniera Química. Magíster en Madera, Celulosa y Papel. Jefe de Trabajos Prácticos. Docente Investigador Cat. III.
 - **Dora Inés Bengoechea.**¹
Ingeniera Química. Magíster en Madera, Celulosa y Papel. Profesora Adjunta. Docente Investigador Cat. III.
 - **Fernando Esteban Felissia.**¹
Ingeniero Químico. Magíster en Madera, Celulosa y Papel. Doctor en Ciencias Técnicas. Jefe de Trabajos Prácticos. Docente Investigador Cat. III.
1. Programa de Celulosa y Papel, FCEQYN, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552, (3300), Posadas, Misiones, Argentina. Tel/Fax: 54–3752– 422198. m_c_area@fceqyn.unam.edu.ar.

Recibido: 14/09/09.

Aprobado: 02/07/10.