

Rev. Cienc. Tecnol.

Año 12 / N° 13 / 2010 / 36–42

Reducción de la DQO recalcitrante de efluentes de pulpados semiquímicos mediante precipitación química

Reduction of the recalcitrant COD of semi-chemical pulp effluents by chemical precipitation

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

Resumen

El objetivo del trabajo es estudiar la precipitación química como alternativa de reducción de la DQO del efluente, a fin de encuadrar este parámetro en las legislaciones vigentes. Se trabajó con líquidos residuales de ingreso al clarificador primario de una fábrica semiquímica al sulfito neutro (NSSC), los que fueron caracterizados, realizando luego ensayos de floculación con coagulantes y floculantes. Se estudió la influencia del pH, la incorporación de Ca(OH)_2 e NaOH y la dosificación de coagulantes. En los sobrenadantes de los distintos tratamientos se determinaron: demanda química de oxígeno (DQO), concentración de lignosulfonatos (NaLS), color, turbidez, sólidos y cenizas. Las mayores reducciones con sales de aluminio fueron de 50 % en DQO y 63 % de NaLS con 1000 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y de 58 % de la DQO, 53 % de NaLS y 96 % del color, utilizando 6000 mg/L de policloruro de aluminio (PAC) sobre líquidos residuales diluido (0,33 % de sólidos, DQO de 2280 mg/L) y concentrado (1,60 % de sólidos y DQO de 13280) respectivamente. Con 100 mg/L de una poliácridamida catiónica se logró una reducción de la DQO y de NaLS del 34 % en el líquido residual diluido. Un sistema dual formado por 500 mg/L de una resina aromática levemente aniónica y 1000 mg/L de una poliácridamina catiónica, en ese orden de agregado, redujo un 25 % la DQO y 87 % del color del líquido concentrado.

Palabras clave: Efluentes líquidos, Procesos semiquímicos, DQO, Precipitación química, Sulfato de aluminio.

Abstract

The objective of this work was to study chemical precipitation as an alternative to eliminate the COD of the final effluent, to comply with the regulations. The work involved liquids entering the primary treatment of a neutral sulfite semichemical pulp (NSSC) mill. After performing the overall characterization of the liquids, the flocculation with coagulants and flocculants was tested. The influence of the pH, the incorporation of calcium hydroxide and sodium hydroxide, and the coagulant dosages were studied. Chemical Oxygen Demand (COD), lignosulfonate (NaLS) concentration, color, turbidity, solids, and ash were determined in the supernatants obtained from the different treatments. The largest reductions with aluminum salts were 50 % in COD and 63 % of NaLS using 1000 mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, and 58 % of the COD, 53 % of NaLS and 96 % of color, using 6000 mg/L of Poly-aluminium Chloride (PAC), on diluted (0.33 % solids, COD of 2280 mg/L) and concentrated (1.60 % solids and COD of 13 280) liquids, respectively. Reductions of 34 % of NaLS and COD were achieved in the diluted liquid spent with 100 mg/L of a cationic polyacrylamide. A dual system consisting of 500 mg/L of a slightly anionic aromatic resin + 1000 mg/L of a cationic polyacrylamide reduced by 25 % of COD and 87 % of color in the concentrated residual liquid.

Key words: Liquid effluent, Semichemical processes, COD, Chemical precipitation, Aluminium sulphate.

Introducción

Los procesos de fabricación de pulpas celulósicas quimimécánicas y semiquímicas, en general no poseen sistemas de recuperación de reactivos. Como consecuencia, luego del tratamiento biológico de sus efluentes líquidos queda una cierta cantidad de materia orgánica de difícil biodegradabilidad, denominada recalcitrante, que se mide como demanda química de oxígeno (DQO). La mayoría de

estos efluentes contiene altos niveles de taninos, ligninas y compuestos derivados de lignina, que son responsables del color oscuro y en gran medida de la toxicidad de las descargas de las fábricas de pulpas [1]. La lignina y sus derivados son difíciles de degradar debido a los fuertes enlaces dentro de la molécula, especialmente de tipo bifenilo [2].

El proceso semiquímico al sulfito neutro (NSSC) se aplica a latifoliadas, sus rendimientos son de 65–85 % y

debido a su bajo consumo de agua, presenta una elevada concentración de materia orgánica en el efluente, predominando carbohidratos, lignina y extractivos de madera [3].

Para una completa biodegradación, el efluente debe presentar un índice de biodegradabilidad (DBO_5/DQO) superior a 0,4 [4]. Los contaminantes se encuentran como materiales en suspensión, coloidales o disueltos. La precipitación química permite la eliminación de sustancias disueltas, por adición de un reactivo que forma un compuesto insoluble con las mismas, facilitando su eliminación mediante la desestabilización de la suspensión coloidal (coagulación) y su floculación posterior.

Los productos químicos usados para la precipitación de las sustancias orgánicas disueltas, aportan cargas eléctricas contrarias a las del coloide [5]: sales de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n}$) policloruro de aluminio (PAC); sales férricas (FeCl_3 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$); sales ferrosas (FeSO_4), etc. Para optimizar la floculación, se utilizan polielectrolitos en la fase de mezclado. La acción de los polielectrolitos iónicos de alto peso molecular, es neutralizar la repulsión entre partículas y además crear puentes interfoculares, haciendo que aumente el tamaño del floc y mejorando el rendimiento de la separación [6].

La desestabilización de los coloides, producida por los polímeros a partir de las sales de $\text{Al}(\text{III})$ y $\text{Fe}(\text{III})$ está influenciada por tres factores: dosificación de coagulante, pH y concentración coloidal [7].

Los efluentes NSSC podrían clasificarse como un tipo de suspensión de alta concentración coloidal y baja alcalinidad. Este sistema es el más fácil de tratar ya que solo se debe determinar un parámetro químico: la dosificación óptima del coagulante [7]. La desestabilización se lleva a cabo por adsorción de los polímeros hidroximetálicos positivamente cargados, que se producen a niveles ácidos de pH ($\text{pH} = 4\text{--}6$, según el coagulante).

En el caso de efluentes de pulpos CTMP/BCTMP, se reportaron reducciones marcadas de toxicidad mediante la precipitación con agentes coagulantes como sulfato de aluminio, aunque con niveles de adición superiores a los óptimos [8].

En el proceso de precipitación química, el tipo y dosaje de coagulante y el pH juegan un rol importante en la determinación de la eficiencia de coagulación [1], así como el tipo de efluente considerado. Por ejemplo, con poliacrilamidas de alto peso molecular y baja carga se reportaron descensos del 93 % de la DQO en un efluente papero [9]. Con efluentes del mismo tipo, usando 1000 mg/L de alúmina y pH 6,0, se lograron reducciones de DQO del 91 % [10]. Estudiando la combinación de alúmina con floculantes tipo poliacrilamidas catiónicas y aniónicas, se encontró una reducción del 95,6 % de la DQO [11].

El objetivo del trabajo es estudiar la precipitación química como alternativa de eliminación de la DQO del efluente de una fábrica semiquímica al sulfito neutro (NSSC), a fin de encuadrar este parámetro en las legislaciones vigentes.

Experimental

El trabajo se realizó con líquidos de ingreso al clarificador primario de una fábrica NSSC, los cuales se recibieron de 2 formas: diluido (licor residual 1) y concentrado (licor residual 2).

Los ensayos de coagulación–floculación se realizaron en vasos plásticos utilizando 250 mL del líquido en estudio. La muestra y los reactivos, en las dosificaciones seleccionadas para el ensayo, se mezclaron con agitación violenta (800 rpm) durante un minuto, a 45 °C y una agitación suave a 40 rpm durante 15 minutos, dejando luego decantar el sistema durante 30 minutos.

A los 10, 30 y 60 minutos se midió el volumen de sedimentos. Sobre el líquido sobrenadante se determinaron lignosulfonatos de sodio (NaLS), demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) y demanda química de oxígeno (DQO). Los sedimentos se filtraron y se determinó su peso seco.

La DBO_5 se determinó aplicando el método 5210–B del Standard Methods [12]. La DQO se determinó por el método espectrofotométrico midiendo la absorbancia a 600 nm de las muestras digeridas. Las digestiones se realizaron en un incubador seco (HACH, modelo DRB200), a 150 °C y durante 2 horas, utilizando ampollas de DQO y un volumen de muestra de 2 mL. Para las medidas espectrofotométricas se utilizó un equipo TECHCOMP 8500II, para la medida de pH se utilizó un peachímetro marca PARSEC, para la turbidez se utilizó un turbidímetro marca HANNA y para la conductividad un conductímetro HORIBA. El contenido de cenizas se determinó a 525 °C y 900 °C. Los sólidos (expresados en peso/peso) se determinaron según norma Tappi T629.

El color de los líquidos antes y después de las pruebas se midió por absorbancia a 465 nm según la norma Colour of Pulp Mill Effluents, PAPTAC Standard Testing Methods H.5. La medida corresponde al color aparente, es decir, el color del líquido más la turbidez que contiene. La norma define como unidad de color (UC) la absorción de luz a 465 nm por 1 mg/L de platino en una solución estándar de platino–cobalto.

La medida de azúcares reductores y ácidos volátiles se realizó mediante cromatografía líquida HPLC (Waters), utilizando una columna AMINEX–HPX87H (BIO–RAD) y las siguientes condiciones cromatográficas: Eluyente: 4 mM H_2SO_4 ; Flujo: 0,6 mL/min; Temperatura: 35 °C; Detector: Índice de refracción y Arreglo de diodos. La composición de las hemicelulosas contenidas en el licor se obtuvo hidrolizando una muestra de licor tal cual y determinando los azúcares simples. El contenido en lignosulfonatos de sodio (LS) se cuantificó por espectrofotometría UV.

Los ensayos se dividieron en dos partes.

Primera Parte

Se realizaron ensayos de coagulación–floculación con sales de aluminio: sulfato de aluminio y policloruro de aluminio, PAC. Las dosis aplicadas de PAC fueron equivalentes en base al contenido en Al_2O_3 de los productos comerciales (contenido mínimo de Al_2O_3 de ambos productos: 17 %). Las distintas estrategias incluyeron diferentes dosificaciones de coagulante y ajustes de pH con hidróxido de calcio e hidróxido de sodio. Se probaron cuatro variantes de los líquidos tratados:

- 1.a. Líquido residual 1 (0,32 % de sólidos secos), tal cual fue recibido (sin filtrar), representando un tratamiento primario con agregado de coagulantes.
- 1.b. Se filtró el líquido residual 1 (0,32 % de sólidos secos), representando un tratamiento intermedio entre una sedimentación primaria y el tratamiento secundario (efluente salido del tratamiento primario).
- 2.a. Líquido residual 2 diluido (0,32 % de sólidos secos). Se buscó corroborar el funcionamiento de la coagulación sobre líquidos con diferentes diluciones.
- 2.b. Líquido residual 2 (1,60 % de sólidos secos), tal cual fue recibido.

Se realizaron dos ensayos adicionales exploratorios con el líquido residual 1, uno con 3000 mg/L de cloruro de calcio y otro pasando una muestra de 250 mL del líquido residual diluido filtrado por una columna rellena con carbón activado granulado 18–35 mesh ASTM (diámetro: 14mm, altura 320mm, 22g de carbón, caudal: 30 mL/min, pH: 8,9).

Segunda Parte

Se realizaron ensayos de coagulación–floculación con polímeros sintéticos de uso habitual en la industria papelera, probándolos asimismo como sistemas duales.

Se utilizaron polímeros sintéticos (Sabinur S.A.C.I.F.I.A., Clariant y DAG Chemicals, Brasil), un almidón catiónico comercial y Policloruro de aluminio comercial (como referencia). La poliacrilamida I* se aplicó al líquido residual 1 sin filtrar, con concentración 2g/L. Se varió la carga del polímero y se trabajó al pH del líquido residual. Además, sobre una carga de 60 mg/L se ajustó el pH de coagulación a 9 y 5,5. Los demás productos se probaron sobre el líquido residual 2.

Adicionalmente, se probó la combinación de productos que actuarían como coagulantes y floculantes, agregándolos en forma secuencial. Industrialmente podría realizarse inyectando el primer producto en la cañería con el fin de que actúe antes de llegar al clarificador y agregando el segundo producto en el clarificador, que actuaría como floculador. También se probaron sistemas duales de polímeros catiónicos y catiónicos–aniónico, variando las dosificaciones de los aditivos. Asimismo, se ensayaron combinaciones de

PAC con un polímero aniónico.

Se evaluaron dosificaciones exploratorias de los productos catiónicos y aniónicos buscando las que producían alguna floculación. Las experiencias se realizaron calentando el líquido a 45 °C salvo en los casos en que se indica lo contrario.

La codificación de los productos es:

- I* Sabinur S.A.C.I.F.I.A. SANURFLOC C8089: Poliacrilamida catiónica de elevada carga y alto peso molecular
- I Clariant Cartafix CB: Poliacrilamina catiónica
- II Clariant Cartaretin 10CE: Poliacrilamida catiónica
- III Almidón catiónico
- IV Clariant Cartaretin NDW: Poliacrilamida aniónica
- V Clariant Cartafen ZFX: Resina aromática levemente aniónica
- VI Clariant Cartaretin E: Oxido de polietileno no iónico
- VII DAG 2104 PS: copolímero de acrilamida y ácido acrílico de alto peso molecular

Los resultados fueron analizados estadísticamente mediante el programa Statgraphics, mediante tests de ANOVA y de comparación de medias.

Resultados y discusión

La caracterización general de los líquidos residuales estudiados se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1: Caracterización de los líquidos residuales estudiados de la fábrica de pulpa NSSC, antes de los tratamientos.

Determinación	Líquido residual 1	Líquido residual 2
Contenido de fibras (% P/P base húmeda)	0,022	--
Sólidos (% P/P base húmeda)	0,32	1,6
pH	8,9	7,4
Conductividad (mS/m)	257	--
NaLS (g/L) Líquido residual filtrado	0,69	--
NaLS (g/L) Líquido residual concentrado y (diluido)	--	4,9 (1,0)
DQO (mg/L)	2280	13280
DQO (mg/L) Líquido residual filtrado	2120	--
DQO (mg/L) Líquido residual diluido	--	2710
DBO (mg/L)	350	2360
Color (UC)	2700	--
Color (UC) Líquido residual concentrado y (diluido)	--	16060 (2331)
Cenizas (900°C- % sobre sólidos solubles totales)	45,4	--

Primera parte

En la Tabla 2 se presentan los resultados de los ensayos de coagulación–floculación con sulfato de aluminio.

Con los resultados obtenidos se verificó una relación lineal entre la DQO y la concentración de NaLS:

$$DQO \text{ (mg/L)} = 2099 \text{ NaLS} + 560 \text{ (R}^2 = 0,996\text{)}.$$

Tabla 2: Resultados de los ensayos de coagulación-floculación con sulfato de aluminio (líquidos residuales diluidos filtrados y sin filtrar, y concentrado).

Líquido	Producto	Dosificación (como mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ /L)	pH	NaLS (g/L)	Reducción NaLS (%)	DQO (mg O_2 /L líquido)	Reducción DQO (%) +	UC (color)	Reducción Color
1a	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	500	5,0***	0,347	50	1289	43	n.d.	n.d.
1a	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	750	5,1	0,309	56	1300	43	n.d.	n.d.
1a	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1000	4,5	0,258	63	1130	50	n.d.	n.d.
1b	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1000	4,5	0,263	62	1112	48	n.d.	n.d.
1b	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1000	4,7	0,266	62	1230	42	n.d.	n.d.
1b	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1000	5,2*	0,317	54	1330	37	n.d.	n.d.
1b	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1000	5,4**	0,285	59	1159	45	n.d.	n.d.
1b	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1500	5,2*	0,237	66	1120	47	n.d.	n.d.
1b	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1500	5,6**	0,246	65	1220	42	n.d.	n.d.
2a	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	500	4,7	0,706	31	2134	21	562	76
2a	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	750	4,8	0,592	43	1803	33	263	n.d.
2a	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	750	5,1	0,54	47	1788	34	2904	-25
2a	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1000	4,4	0,584	44	1786	34	225	92
2a	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1000	4,7	0,519	49	1745	36	303	87
2a	PAC	1000	5,4	0,541	48	1528	44	178	93
2a	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1250	4,2	0,618	41	1614	40	288	89
2a	PAC	1250	4,9	0,481	54	1414	48	62,4	98
2a	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1250	5,2*	0,525	48	1758	35	420	82
2b	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	4000	5,3	3,55	27	8039	39	8620	46
2b	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	5000	4,4	2,92	42	6688	50	1433	89
2b	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	5000	4,8	2,81	43	6501	51	2590	84
2b	PAC	5000	5,3	2,67	47	6164	54	739	94
2b	PAC	6000	5,0	2,38	53	5555	58	482	96

1a líquido residual 1 tal cual (DQO = 2280 mg/L); 1b líquido residual 1 filtrado (DQO = 2120 mg/L); 2a. líquido residual 2 diluido (DQO = 2710 mg/L); 2b. líquido residual 2 tal cual (DQO = 13280 mg/L). + Calculado sobre la DQO del líquido residual en estudio, pH obtenido al agregar $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; *pH ajustado con NaOH; **pH ajustado con $\text{Ca}(\text{OH})_2$; ***pH ajustado con SO_4H_2 . n.d.: no determinado.

Se realizaron dos pruebas sobre ambos licores con 500 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a pH 5,8 y 4,7 y con 750 mg/L de PAC a pH 6,7, en los que no se produjo sedimentación. Los ensayos con 500 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en los cuales se neutralizó el pH con NaOH a 6,2 y 7, produjeron una disminución mínima de DQO y NaLS (6–7 %), constituyendo un grupo homogéneo ($p = 0,038$), diferenciado del resto.

El tipo de producto y de líquido residual produjeron diferencias significativas sobre la reducción de lignosulfonatos ($p = 0,0120$ y $p = 0,000$ respectivamente), siendo mayores las reducciones en el líquido 1 y el tratamiento con PAC. En los ensayos realizados con el líquido 2 (concentrado y diluido), los mayores valores de reducción de NaLS (53 %) se dieron con las mayores dosificaciones de PAC. Las mismas variables afectaron la reducción de la DQO ($p = 0,001$ y $p = 0,000$ respectivamente). La máxima reducción de DQO fue producida con 6000 mg/L de PAC en el líquido concentrado (58 %). Comparando con los valores del líquido residual original (16060 UC y 13280 mg/L de DQO) se observa una reducción de 96 % en color y de aproximadamente 58 % en la DQO. Esta reducción de DQO (alrededor de 7700 mg/L) es notable en cantidad.

Las dosificaciones de los productos también produjeron diferencias significativas sobre los NaLS ($p = 0,011$). Las reducciones aumentaron con el aumento de la dosificación para el mismo tipo de líquido y de coagulante. Para una dosis de 1000 mg/L, en los líquidos 1 sin filtrar y filtrado, se obtuvo una reducción de NaLS cercano al 63 %, a un pH de 4,5. Con 1500 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ las reducciones de NaLS fueron levemente superiores (65 % con pH de 5,2–5,6). En el caso del líquido residual 2 concentrado, el

PAC produjo mayores reducciones que el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para la misma dosificación.

La remoción de NaLS y DQO mejoró con la reducción del pH de 5,4 a 4,5 para 1000 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, debido probablemente a la adsorción de los NaLS sobre los flocúlos formados [13]. Esto indica que el tratamiento primario de líquidos residuales NSSC con sales de aluminio no requiere ajustar el pH en el rango de concentración de sólidos estudiado (0,3 a 1,6 %). Este sistema puede clasificarse como de alta carga coloidal y baja alcalinidad, donde la única variable a considerar es la dosificación de coagulante [7]. El pH del líquido residual final con PAC fue menos ácido que para igual dosis de sulfato de aluminio.

En los ensayos realizados con 750 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ los sobrenadantes presentaron una ligera turbidez. Por este motivo aparece un valor negativo de reducción de color, lo que corresponde a un líquido más coloreado que el original (color aparente). Es notoria, en estos casos, la presencia de partículas suspendidas que no llegan a desestabilizarse y sedimentar.

En la Tabla 3 se presentan las características de los barros (volumen de flocúlos y sólidos secos) provenientes de ensayos con sales de aluminio.

La cantidad de barros varía significativamente con el tipo de producto ($p = 0,0013$) y de líquido ($p = 0,000$), siendo mayor en el tratamiento del líquido concentrado 2b (media de 5,6 kg de sólidos secos por m^3 de líquido y con PAC (debido a la mayor extracción de NaLS y sustancias causantes del color y DQO). En general, la generación de barros es directamente proporcional al contenido de sólidos del líquido y a la dosificación de coagulante. La cantidad

Tabla 3: Volumen de flóculos y sólidos secos de los barros precipitados en los ensayos con sales de aluminio.

Líquido	Producto	Dosificación (mg/L líquido)	Volumen a 10 min (mL)	Volumen a 30 min (mL)	Volumen a 60 min (mL)	Barros (kg ss/m ³ líquido)
1a	Al ₂ (SO ₄) ₃	500	72	53	n.d.	1,36
1a	Al ₂ (SO ₄) ₃	750	n.d.	n.d.	n.d.	0,9
1a	Al ₂ (SO ₄) ₃	1000	63	47	n.d.	1,22
1b	Al ₂ (SO ₄) ₃	1000	77	57	48	1,17
1b	Al ₂ (SO ₄) ₃	1000	72	52	44	1,17
1b	Al ₂ (SO ₄) ₃	1000	80	47	42	1,17
1b	Al ₂ (SO ₄) ₃	1500	110	70	59	1,59
1b	Al ₂ (SO ₄) ₃	1500	115	78	66	1,62
2a	Al ₂ (SO ₄) ₃	500	4	3	3	0,3
2a	Al ₂ (SO ₄) ₃	500	18	9	9	0,69
2a	Al ₂ (SO ₄) ₃	750	87	65	49	1,14
2a	Al ₂ (SO ₄) ₃	750	65	43	36	1,02
2a	Al ₂ (SO ₄) ₃	1000	90	55	46	1,16
2a	Al ₂ (SO ₄) ₃	1000	95	57	44	1,18
2a	Al ₂ (SO ₄) ₃	1250	77	46	40	1,18
2a	PAC	1000	78	54	42	1,27
2a	PAC	1250	106	74	60	1,57
2b	Al ₂ (SO ₄) ₃	4000	120	88	74	4,01
2b	Al ₂ (SO ₄) ₃	5000	178	146	128	5,19
2b	Al ₂ (SO ₄) ₃	5000	164	114	98	5,32
2b	PAC	5000	224	180	156	6,34
2b	PAC	6000	170	136	124	6,88

1a. líquido residual 1 tal cual; 1b líquido residual 1 filtrado; 2a. líquido residual 2 diluido; 2b. líquido residual 2 tal cual; ss: sólidos secos; n.d.: no determinado.

de inorgánicos en los barros (cenizas a 900 °C) es del 40 % de los sólidos totales en el caso de la precipitación con 1000 mg/L de Al₂(SO₄)₃.

La caracterización de la materia orgánica en los líquidos residuales y de un ensayo tomado como referencia (1000mg/L de Al₂(SO₄)₃, líquido 1), se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Caracterización de la materia orgánica del líquido residual sin tratar y con 1000mg/L de Al₂(SO₄)₃.

Composición	Tratamiento	Líquido residual 1a	1000 mg/L Al ₂ (SO ₄) ₃ *
Hemicelulosas (g/L líquido)		0,250	0,188
Glucanos (g/L líquido)		0,105	0,077
Xilanos (g/L líquido)		0,140	0,108
Arabinanos (g/L líquido)		0,005	0,003
Acetato de Sodio (g/L líquido)		0,445	0,454
Formato de Sodio (g/L líquido)		0,087	0,085
Lignosulfonatos de Sodio (g/L líquido)		0,673	0,269

*Líquido 1b, pH: 4,7, DQO: 1230 mg/L, reducción DQO: 42%. **Sistema de barros activados.

Se observa en la Tabla 4 que la precipitación química como tratamiento primario produce una importante reducción de LS sin afectar prácticamente al resto de los compuestos orgánicos que aportan a la DQO. El análisis de un efluente salido del tratamiento secundario biológico, en coincidencia con lo reportado por otros autores [3], indica que este tratamiento extrae aproximadamente el 95 % del acetato, 80 % de los carbohidratos, 99 % de los extraíbles en MTBE y 15 % de LS. Es decir que la eliminación de los ácidos orgánicos en este tratamiento, de acuerdo con su equivalente oxidativo, equivale a un 28 % de extracción adicional de la DQO. Dado que la eliminación de LS fue superior al 60 % en la precipitación química, en condiciones óptimas, puede concluirse que este tratamiento es más eficiente que el tratamiento de barros activados en la remoción de estos compuestos difícilmente biodegradables.

En el ensayo de prueba realizado con 3000 mg/L de

CaCl₂ sobre el líquido residual 1 se obtuvo lo siguiente: NaLS 0,365; reducción de NaLS 47,4 %, DQO 1490 mg O₂/L líquido, reducción de DQO 29,7 %. No se continuó con esta línea debido a su pobre resultado.

Los ensayos realizados con carbón activado produjeron los siguientes resultados: NaLS: 0,154 g/L (reducción NaLS: 78 %); DQO: 780 mg/L (reducción DQO: 63 %). Es decir que la adsorción con carbón activado redujo el contenido de NaLS y la DQO. Sin embargo, su implementación práctica requeriría de un estudio más exhaustivo.

Segunda parte

Los resultados de los ensayos de floculación con poliacrilamida catiónica sobre el líquido residual 1 se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados de los ensayos de floculación con la poliacrilamida catiónica I* sobre el líquido residual 1a.

Dosificación (mg/L)	pH	NaLS (g/L de líquido)	Reducción NaLS (%)	DQO (mg O ₂ /L líquido)	Reducción DQO (%)
20	8	0,672	0	1790	17
40	8	0,614	9	1730	19
60	8	0,577	14	1650	23
80	8	0,495	26	1490	31
100	8	0,443	34	1420	34
60	9,0 *	0,546	19	1590	26
60	5,5 **	0,560	17	1620	25

Líquido residual 1: DQO 2280 (mg/L); *pH ajustado con NaOH); **pH ajustado con SO₂H₂.

Las reducciones de DQO y de NaLS del líquido 1 aumentan significativamente con la dosificación ($p = 0,0361$ y $p = 0,027$ respectivamente) pero son independientes del pH. La mayor remoción de la DQO se obtuvo con 100 mg/L del polímero catiónico (34 %), pero resultó inferior a lo obtenido con el agregado de 500 mg/L de Al₂(SO₄)₃ a pH 5.

Se realizaron pruebas de dosificación de los polímeros

sintéticos estudiados con el licor residual 2 (250, 500, 750, 1000 mg/L). Se logró decantación de los sólidos solamente con 500 mg/L de la poliacrilamida catiónica II (reducción DQO: 14 %), 1000 mg/L del almidón catiónico III (reducción DQO: 3,2 %) y con 750 y 1000 mg/L del copolímero de archilamida y ácido acrílico de alto peso molecular VII (reducción DQO: 17,4 % y 21,2 % respectivamente). El pH inicial del líquido residual tal cual fue de 6,3–6,5. Se realizaron ensayos de modificación del pH del líquido residual con 250 mg/L del polímero I a pH 10,8 y 200 mg/L del polímero II a pH = 11, pero no se registraron cambios.

Dado que los resultados obtenidos con polímeros solos no fueron alentadores, se probaron sistemas duales. Los resultados de DQO, color y turbidez de todas las experiencias que produjeron una sedimentación apreciable se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6: Evaluación de los sistemas duales que produjeron una sedimentación apreciable (en orden de aplicación) sobre el líquido 2b.

Dosificaciones	DQO (mg/L)	Reducción DQO (%)	Turbidez (NTU)	Color	Reducción color (%)
1000 mg/L I + 500 mg/L V	8508	25	450	1023	76
1000 mg/L I + 1000 mg/L V	8669	24	534	5088	-20
250 mg/L V + 750 mg/L I	9218	19	159	--	--
250 mg/L V + 1000 mg/L I	9913	13	--	9446	-122
250 mg/L V + 1000 mg/L PAC	10830	5	574	4992	-17
250 mg/L V + 1000 mg/L PAC ++	10518	8	300	--	--
500 mg/L V + 500 mg/L I	10511	8	640	--	--
500 mg/L V + 750 mg/L I +	9109	20	854	--	--
500 mg/L V + 750 mg/L I	8793	23	481	979	77
500 mg/L V + 1000 mg/L I +	8587	25	92	544	87
500 mg/L V + 1000 mg/L I	9038	21	--	--	--
500 mg/L V + 1000 mg/L I	8974	21	15	--	--
1000 mg/L V + 1000 mg/L I	8504	25	171	--	--
750 mg/L VII + 500 mg/L V	9553	16	272	--	--
1000 mg/L VII + 500 mg/L V	8989	21	930	--	--

Líquido residual inicial: DQO: 11.400 mg/L; Turbidez 6550 NTU; + Sin calentar; ++ Centrifugado.

La mayor reducción de DQO (25 %) se obtuvo con el agregado de 500 mg/L del polímero V (resina aromática levemente aniónica) y 1000 mg/L del polímero I (poliacrilamina catiónica), en ese orden de agregado. También se notó una importante disminución de la turbidez (a 92 NTU) y una reducción del color del 87 %. Se observa que al invertir el orden de agregado de los productos se obtiene prácticamente la misma reducción de DQO (25 %) con una mayor turbidez y menor reducción del color. Con 1000 mg/L del polímero V (el doble que el anterior) + 1000 mg/L del polímero I, la ganancia en la reducción de DQO es mínima.

La reducción máxima obtenida con sistemas de polímeros sintéticos duales es la mitad de la resultante con el agregado de sulfato de aluminio o PAC en el caso de líquidos concentrados.

Se definió un índice de efectividad de los sistemas estudiados como la relación entre la DQO eliminada y la cantidad de aditivo empleado (mg/L/mg/L), con el fin de determinar su performance en su dosaje óptimo. Un cuadro comparativo se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7: Índices de efectividad de los sistemas estudiados.

Líquido residual	Sistema (dosis mg/L)	DQO inicial (mg/L)	Reducción DQO (%)	DQO eliminado (mg/L)	DQO eliminado / aditivo agregado (mg/L/mg/L)
1a	Al ₂ (SO ₄) ₃ (1000)	2280	50	1150	1,15
1b	Al ₂ (SO ₄) ₃ (1000)	2120	48	1008	1,08
2a	Al ₂ (SO ₄) ₃ (1000)	2710	36	965	0,96
2b	Al ₂ (SO ₄) ₃ (5000)	13280	51	6779	1,36
2a	PAC (1000)	2710	44	1182	1,18
2a	PAC (1250)	2710	48	1296	1,04
2b	PAC (5000)	13280	54	7116	1,42
2b	PAC (6000)	13280	58	7725	1,29
1a	I* (100)	2280	34	860	8,60
2b	V (500) + I (1000)	11400	25	2813	1,88
2b	I (1000) + V (500)	11400	25	2892	1,93

Se observa en la Tabla 7 que la efectividad del PAC es superior con una dosificación de 5000 mg/L que con 6000 mg/L, pese a que la mayor dosificación produce una mayor reducción de DQO.

Los polímeros presentan mayor eficiencia en la eliminación de DQO que las sales de aluminio. Si bien la poliacrilamida catiónica I* fue el producto más eficiente, presenta dificultades de aplicación ya que el precipitado tiende a adherirse a las superficies (hélice del agitador, paredes del recipiente).

Conclusiones

Existe una proporcionalidad directa entre la dosificación óptima de sulfato de aluminio y la DQO del efluente (aproximadamente de 0,4 mg Al₂(SO₄)₃/mg DQO).

Las mayores reducciones con sales de aluminio fueron de 50 % en DQO y 63 % de NaLS con 1000 mg/L de Al₂(SO₄)₃ sobre líquidos residuales diluidos (0,33 % de sólidos, DQO de 2280 mg/L) y de 58 % de la DQO, 53 % de NaLS y 96 % del color, utilizando 6000 mg/L de policloruro de aluminio (PAC) sobre líquidos residuales concentrados (1,60 % de sólidos y DQO de 13280).

El tratamiento primario de líquidos residuales NSSC con sales de aluminio no requiere ajuste de pH de floculación en el rango de concentración de sólidos estudiado (0,3 a 1,6 %). Si se usa sulfato de aluminio, debería evaluarse la necesidad de neutralizar el efluente a posteriori del clarificador primario y controlar el tenor de aluminio para preservar el sistema biológico secundario, así como la posibilidad de recuperar el producto para abaratar costos. Utilizando PAC, el pH final es menos ácido que con el sulfato de aluminio, por lo que disminuyen los gastos de neutralización.

Con 100 mg/L de una poliacrilamida catiónica se logró una reducción de la DQO y de NaLS del 34 % en el líquido residual diluido, mientras que con un sistema dual formado por 500 mg/L de una resina aromática levemente aniónica (Cartafix CB) + 1000 mg/L de una poliacrilamina catiónica (Cartafen ZFX), se disminuyó un 25 % de la DQO y 87 % del color en el líquido residual concentrado.

Puede concluirse que la precipitación química en

condiciones óptimas es más eficiente que el tratamiento de barros activados en la remoción de ligniosulfonatos, difícilmente biodegradables.

Referencias bibliográficas

1. **Stephenson R.J. y 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.
2. **Zhang Q. y 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.
3. **Magnus E., Hoel, H. y Carlberg, G.E.** *Treatment of an NSSC effluent in a biological high–efficiency compact reactor.* Tappi Journal. 83 (1): p.149–156. 2000.
4. **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.
5. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) (2001). Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry. URL: <http://www.jrc.es/pub/english.cgi/0/733169> (verificada 26 de marzo de 2010).
6. **Castro de la Cruz R.J.** *Tratamiento de Lodos por Centrifugación.* XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales EXPO Guadalajara, México. Mayo del 2006
7. **Weber Walter J. Jr.** *Control de la calidad del Agua: Procesos fisicoquímicos,* Editorial Reverté S.A., España ISBN 84–291–7522–9. 1979.
8. **Stephenson R.J. y Duff, S.J.B.** *Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent– II. Toxicity removal and metal salt recovery.* Water Res. 30(4):p.793–798.1996.
9. **Wong S.S. et al.** *Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation.* Journal of Hazardous Materials. B135: p.378–388. 2006.
10. **Ahmad A.L. et al.** *Optimization of Coagulation–flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodological analysis.* Journal of Hazardous Materials. 145: p.162–168. 2007.
11. **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.
12. **APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** Ed.by Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E. y Trussell, R. R. 20th ed. Am. Publ. Hlth Assoc. Am. Wat. Wks Assoc., Wat. Pollut. Control Fed. Washington, D.C. USA.1998.
13. **Hodgson A.T. et al.** *Effect of tertiary coagulation and flocculation treatment on effluent quality from a bleached kraft mill.* TAPPI Journal.(2):p.166–172. 1998.

Recibido: 08/03/10.

Aprobado: 13/05/10.

- **María Cristina Area.**^{1,2}
Ingeniera Química. Master es Sciences de Pâtes et Papiers. Docteur en Génie Papetier (PhD). Profesora Adjunta. Docente Investigadora Cat. I. Investigadora Independiente del CONICET.
 - **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.
 2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). m_c_area@fceqyn.unam.edu.ar.