



15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

## EVALUACIÓN DE LOS PRINCIPALES FACTORES QUE AFECTAN LA REMOCIÓN QUÍMICA DE FÓSFORO EN AGUAS RESIDUALES DE INDUSTRIA DE CELULOSA EN URUGUAY

**Silvia Bentancur \***

Doctora en Ingeniería Sanitaria  
Universidad Católica del Uruguay

**C.M. López Vázquez**

IHE-DELFT Institute for Water Education

**H. A. García**

IHE-DELFT Institute for Water Education

**D. Brdjanovic**

IHE-DELFT Institute for Water Education



**TEMA: 1 - Efluentes domiciliarios e industriales y drenaje Urbano: conducción, tratamiento, reúso y gestión. Normativa.**

Dirección del autor principal (\*): Montevideo, Uruguay, Tel.:24872717 int 6444 – e-mail: [sbentanc@ucu.edu.uy](mailto:sbentanc@ucu.edu.uy)

### RESUMEN

En este estudio se evaluó el proceso de eliminación química de fósforo (P) en una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de una industria de pulpa de celulosa (IPC) en Uruguay. El objetivo fue comprender cómo los siguientes factores operativos: dosificación y tipo de agentes precipitantes, pH y temperatura impactan en la eficiencia de remoción de P del agua. Las pruebas se realizaron a escala de laboratorio. Se analizó el efecto de dos agentes precipitantes tales como: Hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y Sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) a diferentes temperaturas (30, 45 y 60°C) y pH (desde el pH por defecto del agua y hasta valores de 10,5). La mayor eficiencia de remoción de P del agua residual se obtuvo a 60°C y a pH 10,5 para ambos agentes precipitantes evaluados. Se encontró que la dosis óptima de químicos fue de 600 mg  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{L}$  y 200 mg  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3\text{H}_2\text{O}/\text{L}$ . La mayor eficiencia de remoción de fósforo total (PT) fue de 95% con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y 98% con  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

**Palabras Clave:** agua residual industrial, industria de celulosa, precipitación química, remoción de fósforo.

### INTRODUCCIÓN

El desarrollo y aplicación de tecnologías para la eliminación de fósforo surge en respuesta al problema de la eutrofización y la necesidad de reducir los niveles de fósforo que afectaban a los cuerpos de agua (Morse *et al.*, 1998), que dependen en gran medida de la descarga de nutrientes, como nitrógeno y fósforo (Albertson y Sherwood, 2011), que en gran cantidad resultan en el agotamiento del oxígeno. La coagulación y la precipitación química son los dos procesos químicos principales aplicados en el tratamiento de aguas residuales municipales para la eliminación de fósforo (Stephenson y Duff, 1996) y (Ebeling *et al.*, 2003). La coagulación es un proceso que consiste en la desestabilización de las partículas coloidales, disminuyendo o neutralizando la carga eléctrica de las partículas suspendidas, de manera que el crecimiento de partículas pueda ocurrir como resultado de las colisiones de partículas (Stephenson y Duff, 1996), (Jiang y Graham, 1998) y (Ebeling *et al.*, 2003). Por otro lado, la precipitación química involucra la adición de químicos para alterar el estado físico de los sólidos disueltos y suspendidos y facilitar su remoción por sedimentación (Metcalf & Eddy, 2003a). La precipitación química de fósforo se puede lograr mediante la adición de sales de iones metálicos multivalentes que forman precipitados de fosfatos poco solubles (Nassef, 2012). Los



15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

iones metálicos multivalentes más utilizados son el calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), el aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) y el hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (Clark *et al.*, 1997), (Morse *et al.*, 1998) y (Nassef, 2012).

El vertido de aguas residuales industriales es una de las fuentes de contaminación más importantes, afectando los cursos de agua y los ecosistemas, y la diversidad de contaminantes en las aguas residuales dificulta su tratamiento (Carmona-Carmona *et al.*, 2020). Las características de las aguas residuales industriales dependen en gran medida del tipo de industria y de los procesos industriales (Orhon *et al.*, 2009). La compleja composición de contaminantes que caracteriza a las aguas residuales industriales genera modificaciones a los procesos más convencionales de precipitación química en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Benjamin y Lawler, 2013). Se han realizado diferentes experimentos para investigar el efecto de la adición de sales metálicas en la eliminación de fósforo de aguas residuales municipales e industriales (Aguilar *et al.*, 2002), (Hamdani *et al.*, 2005), (Amuda y Amoo, 2007), (Takács, 2008), (Szabó *et al.*, 2008) y (Hauduc *et al.*, 2015). Sin embargo, se han realizado pocas investigaciones sobre la precipitación química de fósforo aplicada al tratamiento de aguas residuales de plantas de pulpa y papel (Wong *et al.*, 2006), (Leiviskä y Rämö, 2008), (Leiviska, 2009) y (Ahmad *et al.*, 2008a). Por lo general, las aguas residuales de las plantas de celulosa son deficientes en nutrientes (Mobius, 1991), (Kenny, 2004), (Kang *et al.*, 2011) y (Vashi *et al.*, 2019); por tanto, en la mayoría de las ocasiones es necesario dosificar los nutrientes para conseguir una eliminación biológica eficiente de la materia orgánica. Sin embargo, en la planta de celulosa estudiada la concentración de fósforo total en el influente es demasiado alta en comparación con otras plantas de celulosa en el mundo; debido a la madera (Eucaliptus) utilizada para la producción de celulosa en Uruguay (Bentancur *et al.*, 2020) y (Bentancur *et al.*, 2021).

Debido a la poca investigación sobre remoción química de fósforo realizada en aguas residuales industriales de plantas de celulosa a nivel mundial (Teh *et al.*, 2016a), y a la situación particular que se presenta en la planta de celulosa en estudio en Uruguay, con alto contenido de fósforo, es de gran interés estudiar en profundidad la remoción química de fósforo y el efecto que tiene en este tratamiento las características del agua residual, tales como composición química, pH, temperatura, entre otras. El objetivo principal del presente trabajo fue evaluar el proceso de remoción química de fósforo en la PTAR de una planta de celulosa en Uruguay. La investigación tuvo como objetivo comprender cómo los siguientes factores: dosificación y tipo de agente precipitante, pH, temperatura e intensidad de mezcla impactan en la eficiencia de eliminación de fósforo total.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La evaluación de la remoción química de fósforo del agua residual se estudió a escala de laboratorio mediante pruebas de coagulación-floculación. Se realizaron pruebas de jarras para investigar el efecto de dos agentes precipitantes, tales como:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a diferentes temperaturas (30, 45 y 60°C), pH (desde el pH por defecto del agua y hasta valores de 10.5), intensidad de mezcla en el proceso de coagulación (100, 200 y 300 rpm) y distintas dosis de floculante (0.6, 0.8, 1.0 y 1.5 ppm).

El agua residual utilizada en esta investigación se obtuvo de una industria de pulpa de celulosa ubicada en Uruguay. Una planta de celulosa utiliza el proceso químico Kraft para producir 1,3 millones de toneladas al año de celulosa completamente blanqueada. Los efluentes generados en la planta de celulosa (procedentes en su mayoría del proceso de blanqueo) son tratados en una PTAR compuesta por un pretratamiento mecánico y físico-químico seguido de un sistema de lodos activados con aireación extendida para la remoción de materia orgánica, sólidos suspendidos totales y compuestos halogenados adsorbibles. La configuración de la planta se muestra en la Figura 1. La PTAR se diseñó para tratar un caudal de efluente de 25 m<sup>3</sup>/ADT (aproximadamente 0.8 m<sup>3</sup>/s) (Saarela *et al.*, 2008). Las aguas residuales tratadas en la PTAR son vertidas al Río Uruguay.

Las aguas residuales de la planta de celulosa utilizadas en este experimento se obtuvieron del punto de muestreo mostrado en la Figura 1. Las características del agua residual de la planta de celulosa se presentan en la Tabla 1.

15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

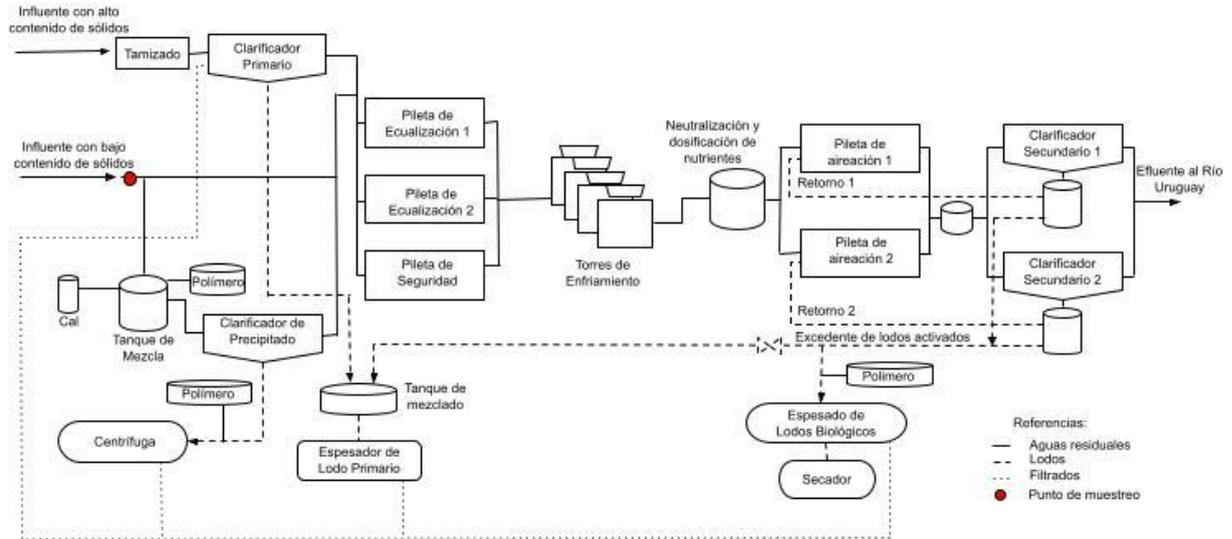


Figura 1. Diagrama de la PTAR estudiada. Elaboración propia.

Tabla 1. Caracterización del agua residual de la industria de pulpa de celulosa.

| Parámetro   | Valor |
|---|-------|
| pH  | 3,8   |
| Temperatura (°C)                                      | 60    |
| DQO (Demanda química de oxígeno, mgO <sub>2</sub> /L) | 2496  |
| PT (mgP/L)  | 8,4   |
| P soluble (con filtro de 0.45 μm, mgP/L)              | 8,2   |
| NT (Nitrógeno Total, mgN/L)                           | 6,8   |
| SST (Sólidos suspendidos Totales, mgTSS/L)            | 197   |

El programa de muestreo se llevó a cabo en enero de 2018. Se recolectó una muestra compuesta representativa de 8 h. Para los experimentos se utilizó el equipo Jar Test con control de temperatura. Luego se agregó la dosis de químicos según cada experimento y la muestra se mezcló rápidamente (200 rpm) durante 1 min y lentamente (50 rpm) durante 10 min. Después de un tiempo de sedimentación de 10 min, se tomaron muestras del sobrenadante para su análisis. Los siguientes parámetros: DQO, TP, P soluble (filtro de 0,45 μm) y TSS se analizaron al principio y al final (en el sobrenadante) de cada prueba de coagulación-floculación. Los procedimientos analíticos para la determinación de los parámetros se realizaron según el Standard Methods (SM) (APHA, 2012) de la siguiente manera: DQO (método de digestión en reactor 8000), TP y P soluble (TNT 843 Kit) y SST (SM 2540 D SST Secados a 103-105°C).

## RESULTADOS

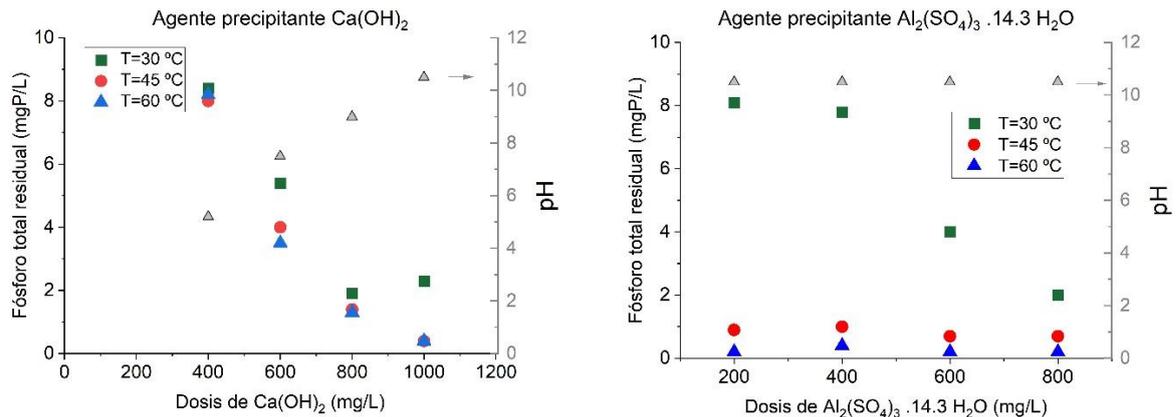
Algunos de los resultados obtenidos en la parte experimental se pueden observar en la Figura 2. Las condiciones iniciales del agua residual fueron una concentración de 8,4 mgP/L, 8,2 mgP/L de P de forma soluble y un pH de 3,8. Cuando se utiliza Ca(OH)<sub>2</sub> como agente precipitante, se puede ver que a medida que aumenta el pH, con el aumento de la dosificación del químico, se logra una remoción mayor de PT, alcanzando valores de P residual de 0,4 mgP/L. Se puede ver que la temperatura también influye en la remoción de PT, siendo la temperatura de 60°C la mejor opción para obtener valores residuales de PT



15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

menores. Para el caso del uso de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14.3\text{H}_2\text{O}$ , se hicieron varias pruebas previas a pH menores a 10,5, y no se obtuvieron buenos resultados en la remoción de PT. Es por eso que luego se realizaron las pruebas a pH 10,5, buscando encontrar la dosis óptima de agente precipitante y el efecto de la temperatura en la remoción de P. Como se puede ver en la Figura 2, en el gráfico de la derecha, a pH 10,5 se logra una remoción de PT de 98%, alcanzando un valor de PT residual en el agua de 0,2 mgP/L independiente de la dosis de agente precipitante agregada. Lo que si tiene un efecto muy significativo y notorio es la temperatura del agua, obteniendo el mejor resultado en la remoción de PT siempre a 60°C.



**Figura 2. Resultados de la remoción de fósforo con distintos agentes precipitantes. En el gráfico de la izquierda el valor de pH presentado es el obtenido luego del agregado de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . En el gráfico de la derecha el valor de pH de 10,5 fue ajustado con NaOH.**

## CONCLUSIONES

En base a la evaluación de la remoción química de P en el agua residual industrial de la IPC estudiada se puede concluir que el pH y la temperatura son los dos factores que tienen mayor influencia en la remoción de P. A pH 10,5 se obtiene la mejor remoción de P independiente del tipo y dosis de agente precipitante utilizado. La temperatura que más favorece la remoción de PT es de 60°C.

## Agradecimientos

Los autores agradecen: i) el apoyo financiero de la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) de Uruguay y del gobierno Holandés; ii) a la Universidad Católica del Uruguay (UCU) por su apoyo para cubrir los costos del trabajo analítico realizado, y iii) a todo el personal de la empresa de la planta de celulosa involucrada en este estudio.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Aguilar, M. I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., & Ortuño, J. F. (2002). Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process. *Water Research*, 36(11), 2910–2919. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00508-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00508-5)

Ahmad, A. L., Wong, S. S., Teng, T. T., & Zuhairi, A. (2008). Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 510–517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.088>

Albertson OE, Sherwood RJ. 2011. Phosphate Extraction Process. 41 (8): 1467–1490



15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

Amuda, O. S., & Amoo, I. A. (2007). Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 778–783. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.044>

APHA, AWWA, & WEF. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 1496.

Benjamin, M. M., & Lawler, D. F. (2013). *Water Quality Engineering: Physical/Chemical Treatment Processes*. In Chapter 11. John Wiley & Sons.

Bentancur, S., López-Vázquez, C. M., García, H. A., Duarte, M., Travers, D., & Brdjanovic, D. (2020). Resource recovery assessment at a pulp mill wastewater treatment plant in Uruguay. *Journal of Environmental Management*, 255(May 2019). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109718>

Bentancur, S., López-Vázquez, C. M., García, H. A., Duarte, M., Travers, D., & Brdjanovic, D. (2021). Modelling of a pulp mill wastewater treatment plant for improving its performance on phosphorus removal. *Process Safety and Environmental Protection*, 146, 208–219. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.029>

Carmona-Carmona, P. F., Linares-Hernández, I., Teutli-Sequeira, E. A., López-Rebollar, B. M., Álvarez-Bastida, C., Mier-Quiroga, M. de los A., Vázquez-Mejía, G., & Martínez-Miranda, V. (2020). Industrial wastewater treatment using magnesium electrocoagulation in batch and continuous mode. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 56(3), 269–288. <https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1868823>

Clark, T., Stephenson, T., & Pearce, P. A. (1997). Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter. *Water Research*, 31(10), 2557–2563. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00091-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00091-2)

Ebeling, J. M., Sibrell, P. L., Ogden, S. R., & Summerfelt, S. T. (2003). Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. *Aquacultural Engineering*, 29(1–2), 23–42. [https://doi.org/10.1016/S0144-8609\(03\)00029-3](https://doi.org/10.1016/S0144-8609(03)00029-3)

Hamdani, A., Mountadar, M., & Assobhei, O. (2005). Comparative study of the efficacy of three coagulants in treating dairy factory wastewater. *International Journal of Dairy Technology*, 58(2), 83–88. <https://doi.org/10.1111/j.1471-0307.2005.00198.x>

Hauduc, H., Takács, I., Smith, S., Szabo, A., Murthy, S., Daigger, G. T., & Spérandio, M. (2015). A dynamic physicochemical model for chemical phosphorus removal. *Water Research*, 73, 157–170. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.053>

Jiang, J. Q., & Graham, N. J. D. (1998). Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - A review. *Water SA*, 24(3), 237–244.

Kang, J., Mi, L., & Zhao, Y. (2011). *Nutrients Dosage Control in Biological Treatment of Whitewater*. In *Advances in computer science, intelligent system and environment*. Springer Netherlands.

Kenny, R. (2004). Nutrient optimization for Pulp & Paper wastewater treatment plants – an opportunity for major cost savings. 461–466.

Leiviska T. 2009. Coagulation and size fractionation studies on pulp and paper mill process and wastewater streams. University of Oulu.

Leiviska T, Nurmesniemi H, Poykio R, Ramo J, Kuokkanen T, Pellinen J. 2008. Effect of biological wastewater treatment on the molecular weight distribution of soluble organic compounds and on the reduction of BOD, COD and P in pulp and paper mill effluent. *Water Research* 42 (14): 3952–3960 DOI: 10.1016/j.watres.2008.06.016

Metcalf, Eddy. 2003. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. DOI: 10.1016/0309-1708(80)90067-6

Mobius, C.H., 1991. Nitrogen and phosphorus limits for nutrient deficient industrial wastewaters. *Water Sci. Technol.* 24 (3–4), 259–267.

Morse, G. K., Brett, S. W., Guy, J. A., & Lester, J. N. (1998). Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *Science of the Total Environment*, 212(1), 69–81. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00332-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00332-X)



15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

Nassef, E. (2012). Removal of phosphates from industrial wastewater by chemical precipitation. *Engineering Science and Technology: An International Journal*, 2(3), 409–413. <http://www.estij.org/papers/vol2no32012/8vol2no3.pdf>

Orhon, D., Babuna, F. G., & Karahan, O. (2009). *Industrial Wastewater Treatment by Activated Sludge*. IWA Publishing.  
Qiu, L., Zheng, P., Zhang, M., Yu, X., & Abbas, G. (2015). Phosphorus removal using ferric-calcium complex as precipitant: Parameters optimization and phosphorus-recycling potential. *Chemical Engineering Journal*, 268, 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.107>

Saarela S, Garcia E, Eluen I, Fernandez V, Kovasin K. 2008. The First Year Of Operation Of The Botnia Fray Bentos Pulp Mill In Uruguay Available at: <http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Botnia-Saarela-First year operation.pdf>

Szabó (a), Takács I, Murthy S, Daigger GT, Licskó I, Smith S. 2008. Significance of design and operational variables in chemical phosphorus removal. *Water environment research: a research publication of the Water Environment Federation* 80 (5): 407–416 DOI: 10.2175/106143008X268498

Stephenson, R. J., & Duff, S. J. B. (1996). Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent - I. Removal of carbon, colour and turbidity. *Water Research*, 30(4), 781–792. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00213-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00213-8)

Takács I. 2008. Experiments in Activated Sludge Modelling. PhD Thesis, Ghent University, Belgium.

Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y., & Wu, T. Y. (2016a). Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(16), 4363–4389. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>

Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y., & Wu, T. Y. (2016b). Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(16), 4363–4389. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>

Vashi, H., Iorhemen, O. T., & Tay, J. H. (2019). Extensive studies on the treatment of pulp mill wastewater using aerobic granular sludge (AGS) technology. *Chemical Engineering Journal*, 359(August 2018), 1175–1194. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.060>