



Estimar el balance de fósforo en el proceso  
de fabricación de celulosa de fibra corta:  
evaluación de la carga de fósforo aportado al  
río Biobío

Habilitación presentada para optar al título de  
Ingeniero Ambiental

FELIPE ESTEBAN LILLO LAGOS

Concepción (Chile), 2013



Estimar el balance de fósforo en el proceso  
de fabricación de celulosa de fibra corta:  
evaluación de la carga de fósforo aportado al  
río Biobío

Habilitación presentada para optar al título de  
Ingeniero Ambiental

**Alumno: Felipe Lillo Lagos**

**Profesor guía: Dra. Gladys Cecilia Vidal Saez**

Concepción (Chile), 2013

## INDICE

|  |    |
|--|----|
| RESUMEN.....   | 11 |
| 1. INTRODUCCIÓN.....   | 13 |
| 1.1 CMPC COMPAÑÍA MANUFACTURERA DE PAPELES Y CARTONES S.A. ....  | 17 |
| 1.1.2 CMPC Celulosa .....  | 17 |
| 1.1.3 Planta Santa Fe, CMPC Celulosa .....   | 19 |
| 1.2 PROCESO INDUSTRIAL DE LA CELULOSA.....   | 20 |
| 1.3 SISTEMA DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES .....  | 32 |
| 1.3.1 Tratamiento primario.....  | 27 |
| 1.3.2 Tratamiento secundario .....   | 27 |
| 1.4 ANTECEDENTES DEL RIO BIOBÍO Y CONSIDERACIONES DE LA<br>REGULACIÓN DE DESCARGAS Y NORMATIVA<br>SECUNDARIA.....¡Error! Marcador no definido. |    |
| 1.4.1 Regulación y contenido de fósforo en aguas superficiales. ¡Error! Marcador no<br>definido.   |    |
| 1.4.2 Contenido de fósforo en el río Biobío. .... ¡Error! Marcador no definido.  |    |
| 2. HIPÓTESIS.....  | 36 |
| 3. OBJETIVOS .....   | 36 |
| 3.1 OBJETIVO GENERAL .....   | 36 |
| 3.2 OBJETIVO ESPECIFICO.....   | 37 |
| 4. ANTECEDENTES.....   | 37 |
| 4.1 FOSFORO EN PLANTACIONES.....   | 40 |
| 4.2 PRESENCIA EN INDUSTRIAS DE CELULOSA.....   | 41 |
| 5 . METODOLOGIA.....   | 53 |
| 6 . RESULTADOS.....  | 70 |

|  |            |
|--|------------|
| <b>6.1 CONCENTRACION DE FOSFORO.....</b> | <b>70</b>  |
| <b>6.2 BALANCE DE FOSFORO.....</b>       | <b>79</b>  |
| <b>6.3 ESCENARIOS PRESENTES.....</b>     | <b>93</b>  |
| <b>7 . DISCUSION.....</b>                | <b>98</b>  |
| <b>8 . CONCLUSION.....</b>               | <b>102</b> |
| <b>9 . BIBLIOGRAFIA.....</b>             | <b>103</b> |

## INDICE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabla 1.</b> Plantas de celulosa que operan en Chile.....   | 15 |
| <b>Tabla 2.</b> Producción de Industrias de celulosa de CMPC en Chile. ....  | 18 |
| <b>Tabla 3.</b> Concentración máxima permitida en los diferentes tramos del río Biobío.<br>Proyecto norma secundaria de calidad río Biobío. .... | 33 |
| <b>Tabla 4.</b> Contenido de fósforo en diferentes etapas de industria celulosa.....   | 45 |
| <b>Tabla 5.</b> Contenido de fósforo en ciclo re recuperación de reactivos.....  | 46 |
| <b>Tabla 6.</b> Predicción de fósforo en proceso de industria de celulosa .....  | 47 |
| <b>Tabla 7.</b> Caracterización de residuos de dregs y grits de industria de celulosa....  | 52 |
| <b>Tabla 8.</b> Producción de Planta de celulosa Santa Fe de CMPC.....   | 53 |
| <b>Tabla 9.</b> Puntos de muestreo para la determinación de fósforo en planta de<br>celulosa Santa Fe.....                                       | 54 |
| <b>Tabla 10.</b> Flujos, concentración y carga de fósforo en corrientes de entrada del<br>proceso .....  | 66 |
| <b>Tabla 11.</b> Flujos, concentración y carga de fósforo en corrientes de salida del<br>proceso .....   | 66 |
| <b>Tabla 12.</b> Rango de concentración de fósforo presente en los 5 días de muestreo.<br>.....  | 78 |
| <b>Tabla 13.</b> Flujos de entrada y salida considerados en el proceso industrial de la<br>planta de celulosa. ....                              | 80 |
| <b>Tabla 14.</b> Cargas de fósforo expresadas en g/ADT para estimar el balance global<br>de la industria de celulosa.....                        | 89 |
| <b>Tabla 15.</b> Caudales mensuales del río Biobío sector Bi-60. Monitoreo Coigue...93   |    |

## INDICE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.</b> Producción de Celulosa en Chile los ultimos años. ....   | 16 |
| <b>Figura 2.</b> Diagrama de flujo industria de celulosa .....  | 20 |
| <b>Figura 3.</b> Acopio de astillas en industria de celulosa. ....  | 21 |
| <b>Figura 4.</b> Digestor continuo en industria de celulosa. ....   | 22 |
| <b>Figura 5.</b> Caldera recuperadora en industria de celulosa. ....  | 24 |
| <b>Figura 6.</b> Torres de deslignificación y blanqueo en industria de celulosa. ....   | 24 |
| <b>Figura 7.</b> Tratamiento de efluentes primario y secundario de riles en industria de celulosa. ....   | 27 |
| <b>Figura 8.</b> Tramo BI-TR-40. Norma secundaria de calidad rio Biobío. Contempla la zona entre rio Duqueco y río Taboleo. ....                  | 34 |
| <b>Figura 9.</b> Descarga riles a río Biobío de industria de celulosa CMPC Planta Santa Fe. ....  | 35 |
| <b>Figura 10.</b> Contenido de fósforo en río Biobío, estación BB3, sector Coigue.....  | 40 |
| <b>Figura 11.</b> Ciclo del fósforo .....   | 40 |
| <b>Figura 12.</b> Circuito de recuperación de reactivos de industria de celulosa. Punto de purga de residuos y salida de fosforo del sistema..... | 43 |
| <b>Figura 13.</b> Puntos de entrada y salida en industria de celulosa.....  | 45 |
| <b>Figura 14.</b> Descarga de fósforo de efluentes de plantas de celulosa en Finlandia desde 1990 hasta 2001 .....                                | 49 |
| <b>Figura 15.</b> Tratamiento secundario de efluentes después de la dosificación de sulfato de fierro en planta de tratamiento de efluentes.....  | 52 |
| <b>Figura 16.</b> Lodos primarios y secundarios de tratamiento de efluentes .....   | 51 |
| <b>Figura 17.</b> Muestras de astillas que alimentan la planta de celulosa.....   | 56 |

|   |      |
|---|------|
| <b>Figura 18.</b> Insumos como cal, caliza y agua de proceso que ingresa a la planta de celulosa. ....  | 56   |
| <b>Figura 19.</b> Muestra de residuos líquidos provenientes del industria de celulosa. ...  | 57   |
| <b>Figura 20.</b> Muestras solidas de residuos como dregs, grits, lodos orgánicos provenientes de la industria de celulosa. ....                                  | 57   |
| <b>Figura 21.</b> Muestra de polvos finos provenientes de PPT del horno de cal.....   | 58   |
| <b>Figura 22.</b> Muestra de producto terminado. Celulosa salida de línea de secado. .  | 58   |
| <b>Figura 23.</b> Procedimiento determinación de fósforo total.....   | 60   |
| <b>Figura 24.</b> Determinación de fosforo muestras puntos de entrada a Industria.....  | 59   |
| <b>Figura 25.</b> Determinación de fosforo muestras puntos de salida de la Industria ...  | 60   |
| <b>Figura 26.</b> Diagrama de flujo de industria de celulosa con los flujos de entrada y salida.....  | 65   |
| <b>Figura 27:</b> Concentración de fósforo (mg/Kg) en madera de Linea 1 y Linea.....  | 70   |
| <b>Figura 28:</b> Concentración de fósforo (mg/Kg) en cal externa y caliza. ....  | 71   |
| <b>Figura 29:</b> Concentración de fósforo (mg/Kg) en producto de celulosa de línea 1 y línea 2. ....   | 72   |
| <b>Figura 30:</b> Concentración de fósforo (mg/Kg) residuos de caustificación, dregs, de línea 1 y línea 2 y lodos (orgánicos) del tratamiento de efluentes. .... | 73   |
| <b>Figura 31:</b> Concentración de fósforo (mg/Kg) residuos de caustificación, específicamente en residuos de grits de línea 1 y línea 2. ....                    | 74   |
| <b>Figura 32:</b> Concentración de fósforo (mg/Kg) en los polvos del horno de cal PPT   | 76   |
| <b>Figura 33:</b> Concentración de fósforo (mg/Kg) en los polvos caldera recuperadora PPT .....   | 77   |
| <b>Figura 34.</b> Concentración de fósforo (mg/Kg) en los efluentes del proceso en el tratamiento primario y secundario.....                                      | 78   |
| <b>Figura 35:</b> Carga de fósforo, en Kg de P al día, que ingresa a la industria junto con la madera en ambas líneas de producción.....                          | 8180 |

|  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| <b>Figura 36:</b> Carga de fósforo que ingresa junto con la cal externa en ambas líneas de producción.....   | 81                                   |
| <b>Figura 37:</b> Carga de fósforo sale junto con los residuos dregs en ambas líneas de producción. ....   | 82                                   |
| <b>Figura 38:</b> Carga de fósforo sale en ambas líneas de producción junto con los residuos sólidos Grits.....  | 83                                   |
| <b>Figura 39:</b> Carga de fósforo que aportan los sólidos suspendidos al aire de los precipitadores electroestáticos de la caldera recuperadora de ambas líneas de producción. .... | 85                                   |
| <b>Figura 40</b> Carga de fósforo que aportan los sólidos suspendidos al aire de los precipitadores electroestáticos del horno de cal de ambas líneas de producción..                | 86                                   |
| <b>Figura 41</b> Carga de fósforo que aporta el producto de celulosa en ambas líneas de producción. ....   | 87                                   |
| <b>Figura 42:</b> Carga de fósforo que aporta los efluentes del proceso y los lodos provenientes del tratamiento primario y secundario de los efluentes. ....                        | 88                                   |
| <b>Figura 43:</b> Diagrama de flujo con las cargas de fósforo de entrada y salida en los diferentes flujos en la industria. ....   | 90                                   |
| <b>Figura 44</b> Porcentaje de fósforo a través de los flujos de entrada a la industria....  | 90                                   |
| <b>Figura 45</b> Porcentaje de fósforo a través de los flujos de salida de la industria ...  | 90                                   |
| <b>Figura 46.</b> Disposición final del fósforo que emite la planta de celulosa. ....  | 92                                   |
| <b>Figura 47:</b> condiciones tratamiento secundario industria de celulosa de referencia. ....   | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| <b>Figura 48</b> Tratamiento secundario de efluentes de planta Santa Fe en condiciones actuales. ....  | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| <b>Figura 49:</b> Tratamiento secundario de efluentes después de la dosificación de sulfato de hierro. ....  | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |

**Figura 50:** Caudales críticos del río Biobío en el mes de marzo, agosto y diciembre, necesarios para que la concentración de fósforo en el río presente una concentración de 0,069 mg/L.....101

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a Dios por darme sabiduría y la oportunidad llegar a esta instancia cumpliendo unas de mis metas.

A mis padres, José Lillo y Norma Lagos, quienes han sido un pilar fundamental en esta etapa de mi vida y una motivación constante para luchar por mis objetivos propuestos.

Quiero agradecer a mi profesora guía, la Dra. Gladys Vidal por el apoyo constante la motivación y sugerencias a lo largo de mi trabajo, también a los diferentes docentes quienes fueron partícipes mi desarrollo profesional.

Agradecer a la empresa CMPC Celulosa, Planta Santa Fe, a las diferentes personas que me ayudaron. A Don Raúl González, por darme la oportunidad y la facilidad de desarrollar mi trabajo de investigación en las dependencias de CMPC Celulosa.

## **NOMENCLATURA**

|                  |  |
|------------------|--|
| DBO <sub>5</sub> | Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días |
| DQO              | Demanda Química de Oxígeno                 |
| NPE              | Now Process Element                        |
| PPT              | Polvos Precipitados                        |
| DREGS            | Impurezas no solubles de Licor verde       |
| GRITS            | Impurezas de proceso de Caustificación     |
| BDT              | Tonelada de pulpa totalmente seca          |
| ADT              | Tonelada de pulpa seca al aire             |
| P                | Fósforo                                    |
| N                | Nitrógeno                                  |
| CaO              | Oxido de calcio                            |
| CO <sub>2</sub>  | Dióxido de carbono                         |
| ADC              | Área de desechos controlados               |
| RCA              | Resolución de calificación ambiental       |

## RESUMEN

Existen elementos en la industria de celulosa que están presentes en cada etapa y que no contribuyen o no son consideradas elementos esenciales. Uno de estos elementos presentes es el fósforo. Es importante conocer su comportamiento químico en el proceso, conocer las principales fuentes que aportan fósforo al sistema, controlar los efectos adversos que pueden provocar la presencia de este elemento, evaluar las posibles acumulaciones dentro del circuito y evaluar los efectos que puedan provocar la disposición final de los residuos generados a los diferentes ecosistemas.

Altos niveles de fósforo y otros nutrientes como nitrógeno en los efluentes del proceso industrial, con la posterior descarga a los cuerpos de agua, puede provocar efectos como el crecimiento excesivo de materia orgánica cuya descomposición microbiana provoca un descenso en los niveles de oxígeno, limitando la vida de diversas especies que allí habitan y generando la pérdida de ecosistemas. Este efecto se denomina eutrofización.

Importantes antecedentes bibliográficos existen en torno a la presencia de fósforo en plantas de celulosa, con lo que es posible estimar el balance de fósforo considerando las materias primas, insumos y diferentes corrientes de salida en matrices sólidas y líquidas que emitan las industrias de celulosa.

En este trabajo se determinó que las principales concentraciones de este elemento se presentan en la materia prima con la que se producen celulosa en la planta de fibra corta de CMPC Santa Fe (ubicada en la comuna de Nacimiento), específicamente madera de *Eucaliptus nitens* y *Eucaliptus globulus*. Las mayores concentraciones de fósforo a la salida del sistema se generan en el proceso de recuperación de reactivos de la planta química o proceso de caustificación. Otra

área de mayores concentraciones de fosforo proviene de los lodos del tratamiento de los efluentes primarios y secundarios y una menor concentración de fosforo en las efluentes que son descargados al río Biobío. Con estos datos de concentración junto con los flujos de entrada y salida del proceso industrial en condiciones normales de operación, se realizó un balance de masa global evaluando las principales cargas de fósforo en los flujos de entrada y salida. Para la evaluación del balance se consideró en la normativa vigente que regula los contenidos máximos de fósforo en las descargas a los cuerpos de agua, específicamente al río Biobío. Además con estos datos es posible identificar diferentes escenarios como la variación del caudal del río y de esa manera evaluar el contenido de fósforo en el cuerpo de agua.

## 1. INTRODUCCION

El fósforo es un elemento esencial para el desarrollo de plantas y procesos metabólicos que se desarrollan en la naturaleza. Esta dentro de un grupo de elementos presentes en procesos productivos como la celulosa, que no aportan beneficios en si al proceso, pero si es necesario conocer su concentración en el sistema para controlar las descargas de este elemento a los cuerpos de agua y controlar su concentración en las diferentes etapas del proceso.

En el último tiempo las fábricas de celulosa, dentro de su compromiso ambiental de generar menor cantidad de residuos, tienden a aplicar procesos más limpios, generalmente enfocados a reciclar, reutilizar varias corrientes de sus sistemas y reducción de vertidos. Este tipo de cierre conduce a la acumulación de elementos presentes en los ciclos.

La celulosa es uno de los materiales de mayor presencia en los productos de uso en la vida cotidiana de las personas. Efectivamente, este material es acondicionado y se presenta, en una forma muy similar al producto original blanco, como papel tissue en servilletas, pañuelos desechables, toallas absorbentes para aseo, papel higiénico, y otros; también, en una forma algo diferente, como papel de impresión y escritura, cuadernos, libros, revistas, diarios, sobres, fotocopia e impresión; forma parte fundamental de la cartulina con la que se fabrican, tapas de libros, cuadernos y archivadores, envases y embalajes de todo tipo. En su tipo café, es apta para sobres, bolsas y sacos de papel, cajas y otros. Asimismo, forma parte de medicamentos, relleno de materiales absorbentes (toallas femeninas y pañales) y otras diversas aplicaciones. En síntesis, es un producto que acompaña la vida humana contribuyendo a su desarrollo y confort. (CORMA, 2010)

La industria de la celulosa es una de las actividades de mayor importancia dentro del sector forestal chileno, tanto en términos de producción como de generación de divisas. En el país existe una fuerte orientación hacia la producción y

exportación de celulosa, tanto de fibra larga como de fibra corta debido a la creciente demanda que existe en este producto en los mercados internacionales.

La celulosa es el principal componente de la madera (Xavier *et al.*, 2004). Es básicamente una fibra vegetal que varía en longitud y espesor según el tipo de árbol. Los árboles utilizados para producir celulosa se clasifican en dos grupos dependiendo de las características de su madera: las coníferas o árboles de fibra larga, encontrándose aquí diferentes especies de pinos y abetos, y las latifoliadas o árboles de fibra corta, dentro de las que se pueden mencionar a las variedades de eucaliptos, abedules, álamos y acacias.

En Chile, las principales materias primas para la producción de celulosa son el pino radiata (fibra larga) y el Eucalipto (fibra corta). La madera presenta una estructura fibrosa que contiene, principalmente, celulosa, lignina y hemicelulosas. En el caso del pino, la celulosa y la lignina corresponden al 43% y 29% del peso total, respectivamente; mientras que en el eucalipto, el contenido es de 43% y 22%, respectivamente.

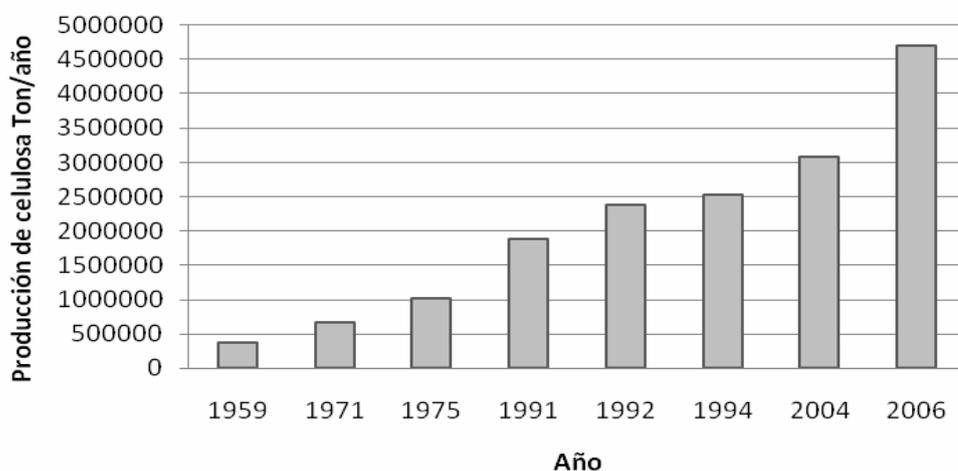
Se debe considerar que para producir una tonelada de celulosa, no sólo conlleva el uso del recurso forestal (3 m<sup>3</sup> de madera), sino además de ingentes volúmenes de agua (30 m<sup>3</sup>), energía (60 toneladas como gas natural) e insumos químicos (140 Kg). En los años 80' la cantidad de agua consumida por tonelada de celulosa producida oscilaba entre los 120 y 140 m<sup>3</sup>. En la actualidad, se consumen solo 40 m<sup>3</sup>. Esto ha sido posible gracias a que el agua con la que se realiza el proceso productivo, se limpia para posteriormente, ser es reutilizada, lo que se conoce como un ciclo cerrado. (Zaror, 2000)

**Tabla 1.** Plantas de celulosa que operan en Chile. Cuerpos de agua receptores de sus riles.

| <b>Planta</b>       | <b>Región</b> | <b>propietario</b> | <b>Proceso</b>      | <b>Tipo de celulosa</b> | <b>Cuerpo de agua receptor efluentes</b> |
|---------------------|---------------|--------------------|---------------------|-------------------------|--|
| <b>Constitución</b> | VII           | CELCO              | Kraft<br>s/blanqueo | UKP                     | Mar. Océano<br>pacífico                  |
| <b>Laja</b>         | VIII          | CMPC               | Kraft c/ECF         | BSKP-<br>BEKP           | Río Biobío                               |
| <b>Arauco I</b>     | VIII          | CELCO              | Kraft c/ECF         | BSKP-<br>BEKP           | Mar. Océano<br>pacífico                  |
| <b>Santa Fe</b>     | VIII          | CMPC               | Kraft c/ECF         | BEKP                    | Río Biobío                               |
| <b>Pacífico</b>     | IX            | CMPC               | Kraft c/ECF         | BSKP-<br>BEKP           | Río Biobío                               |
| <b>Arauco II</b>    | VIII          | CELCO              | Kraft c/ECF         | CG-MS                   | Mar. Océano<br>pacífico                  |
| <b>Licancel</b>     | VII           | CELCO              | Kraft c/ECF         | BEKP                    | Río Mataquito                            |
| <b>Valdivia</b>     | IVX           | CELCO              | Kraft c/ECF         | BSKP-<br>BEKP           | Río Cruces                               |
| <b>Nueva Aldea</b>  | VIII          | CELCO              | Kraft c/ECF         | BSKP-<br>BEKP           | Río Itata                                |

Específicamente, el desarrollo de esta industria, en Chile, comenzó a partir del año 1959 con la puesta en marcha de la planta de Laja. Luego, se le sumaron dos nuevas plantas: Arauco I y Constitución, pero el crecimiento no se detuvo ahí, ya que en la década de los 90' se construyeron cuatro plantas más: Santa Fe,

Pacifico, Arauco II y Licancel. Por otra parte, desde el año 2000 aparecen tres nuevas industrias: Nueva Aldea, Valdivia y la ampliación de Santa Fe y, este desarrollo se ve reflejado a través del aumento de la producción de celulosa al año y hace cada vez más notable la gran expansión y desarrollo de esta industria (Vidal *et al.*, 2007). Estas industrias están comandadas por dos grandes empresas, Compañía Manufacturera de Papeles y Cartones (CMPC) y Celulosa Arauco y Constitución (Corma, 2010).



**Figura 1.** Producción de Celulosa en Chile los últimos años.

En Chile, desde 1994, con la promulgación de la Ley N° 19.300, inicia una etapa de cambios en sus procesos productivos, con el objetivo de mejorar la eficiencia y minimizar los impactos ambientales, aplicando el concepto de sustentabilidad. En 1999, debido al acceso y exigencias de los mercados internacionales, las industrias de celulosa firman el primer Acuerdo Nacional de Producción Limpia, donde incorporan a su gestión ambiental mejorar la calidad de los residuos, utilizando tecnologías de tratamiento para los residuos industriales líquidos. A partir del 2000, se aplica la normativa de emisión para olores molestos (gases TRS), entre otras disposiciones que incluyen sólidos, líquidos y gases. Cabe

señalar, que en los últimos 20 años se ha incrementado fuertemente la capacidad de diseño de las plantas industriales, lo que representa un gran desafío para lograr el mejor cumplimiento de la normativa ambiental vigente.

### **1.1 CMPC COMPAÑÍA MANUFACTURERA DE PAPELES Y CARTONES S.A.**

CMPC es una industria forestal integrada, la cual opera como un holding a través de cinco centros de negocios: Forestal, Celulosa, Papeles, Tissue y Productos de Papel. Cada una de estas áreas funciona de manera independiente, encontrándose en el holding de la compañía la coordinación general y la administración financiera de estos negocios. Abastecimientos, sistemas computacionales y otros relacionados a soporte administrativo, están centralizados en Servicios Compartidos CMPC S.A. (Empresas CMPC, 2010) Por esta razón se puede clasificar a CMPC como una empresa completamente diversificada en su negocio.

#### **1.1.2 CMPC Celulosa**

CMPC Celulosa opera tres plantas de celulosa en Chile, con una capacidad de producción anual de 870.000 toneladas métricas de celulosa kraft de fibra larga y 1.500.000 toneladas métricas de celulosa kraft de fibra corta

**Tabla 2.** Producción de Industrias de celulosa de CMPC en Chile.

| <b>Planta</b>       | <b>Región</b>              | <b>Producción<br/>Ton/año</b> | <b>Tipo de celulosa</b>                             |
|---------------------|----------------------------|-------------------------------|---|
| <b>Laja</b>         | VIII región, Laja          | 360,000                       | C. Blanca Fibra<br>Larga<br>C. Cruda fibra<br>larga |
| <b>Santa Fe I</b>   | VIII región,<br>Nacimiento | 370,000                       | C. blanca fibra<br>corta                            |
| <b>Santa Fe II*</b> | VIII región,<br>Nacimiento | 1,120.000                     | C. blanca fibra<br>corta                            |
| <b>Pacífico</b>     | IX región, Angol           | 510,000                       | C. blanca fibra<br>larga                            |

\* Se considera la ampliación de Santa Fe II desde año 2012.

Orientada a la fabricación y comercialización de celulosa, esta división exporta el 90% de su producción a los mercados de América, Europa, Asia y Oceanía, contando con una red logística que presenta terminales en todo el mundo.

El área Celulosa de CMPC produce aproximadamente 2 millones de toneladas a través de sus plantas: Laja, Pacífico y Santa Fe, todas ellas con certificación ISO 9001, ISO 14001 y OHSAS 18001. Además, tiene certificada su cadena de custodia según estándares CERTFOR- PEFC, garantizando que su materia prima proviene exclusivamente de bosques cultivados, y perfectamente trazable desde el bosque hasta su destino final.

### **1.1.3 Planta Santa Fe, CMPC Celulosa**

La Planta Santa Fe se encuentra ubicada en la ciudad de Nacimiento, Región del Bío Bío, a 500 kms. al sur de Santiago en la VIII Región. Inició sus operaciones en 1991. Actualmente produce más de un millón de toneladas al año de celulosa kraft blanqueada de fibra corta, en base a madera de eucaliptos, para lo cual emplea alrededor de 405 trabajadores.

Esta celulosa reúne un conjunto de características que la transforman en la materia prima ideal para la producción de papeles finos de impresión y escritura y papeles tissue.

Santa Fe posee dos líneas de producción de celulosa, las cuales funcionan en paralelo desde la llegada de la madera hasta la salida del producto final. La principal diferencia entre estas dos líneas, es la capacidad de la segunda línea, debido a que es mayor que la primera línea. Simultáneamente con la ejecución del proyecto de instalación de la segunda línea, se realizaron importantes inversiones mayores al millón de dólares orientados a lograr un desempeño ambiental según las normas chilenas, como lo fue realizar un vertedero propio o ADC el cual fue aprobado el año 1996 y contó con la RCA N°199/1996. El plan de cierre se ejecutó según las especificaciones establecidas en el documento entregado a CONAMA con fecha 23 de noviembre del 2006, el cual fue visado conforme por la autoridad sanitaria mediante ORD N° 1081 de fecha 4 de julio del 2007. (Empresas CMPC, 2010)

## 1.2 PROCESO INDUSTRIAL DE LA CELULOSA

El proceso industrial de la celulosa se describe brevemente en la Figura 2 desde el descortezado de la madera hasta el empaquetado de la celulosa.

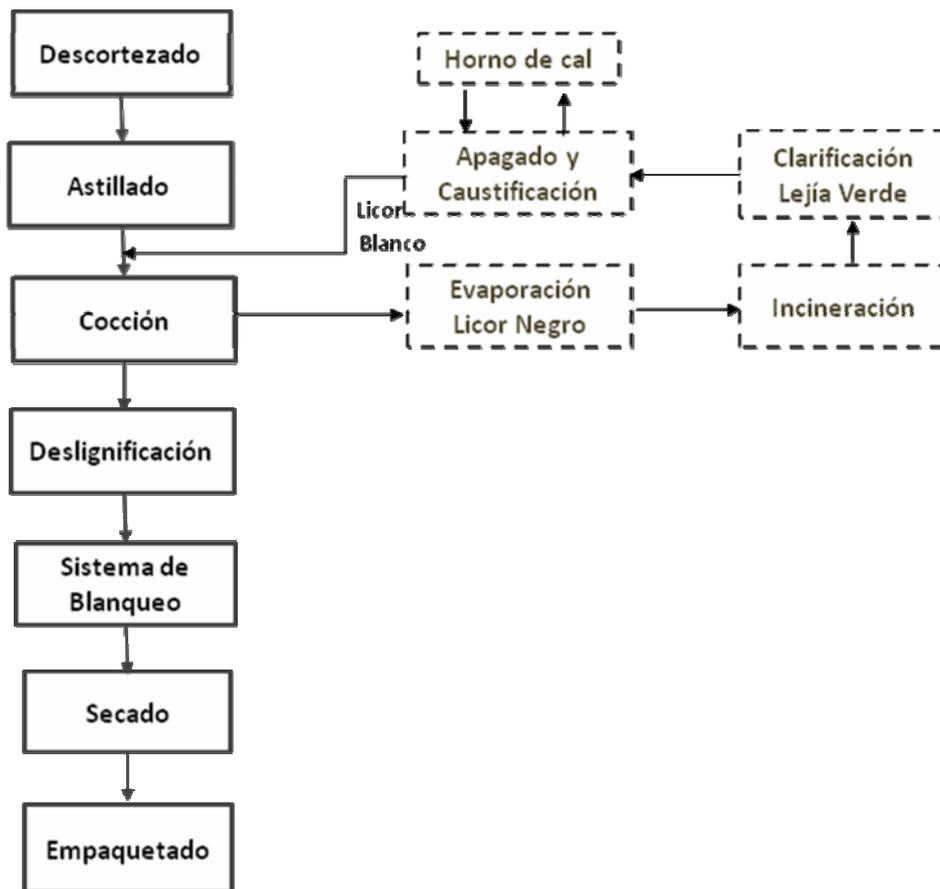


Figura 2. Diagrama de flujo industria de celulosa

- **Preparación madera:**

Los trozos de madera son descortezados y luego reducidos a astillas, que son transportadas a través de correas al reactor donde se realiza la cocción.



**Figura 3.** Acopio de astillas en industria de celulosa.

- **Cocción:**

Las astillas se ponen en contacto con una solución de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, llamada licor blanco. Esta operación se lleva a cabo a alta temperatura (160°C-180°C) y presión, lo que permite disolver gran parte de la lignina que une a las fibras de madera. Luego, el sólido se somete a un exhaustivo lavado y filtrado. Como resultado se obtiene una pulpa de fibras ricas en celulosa (pulpa cruda) y un residuo líquido (“licor negro”) rico en compuestos orgánicos disueltos y reactivos del proceso.



**Figura 4.** Digestor continuo en industria de celulosa.

- **Recuperación de Reactivos y Energía:**

El licor negro posee un alto valor energético, ya que contiene compuestos orgánicos disueltos que equivalen a más del 50% del peso de la madera procesada y la casi totalidad de los reactivos utilizados en el proceso de cocción. Este licor negro se concentra y se quema en una caldera de recuperación, donde se obtiene energía calórica y un fundido inorgánico de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y sulfuro sódico ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) que conforman el licor verde. Estas sales se disuelven y se hacen reaccionar con  $\text{CaO}$  para generar el licor blanco, el cual se reutiliza en la cocción. La energía calórica liberada por la combustión es utilizada para producir vapor y energía eléctrica.

En esta etapa del proceso se generan residuos sólidos como son los Dregs y Grits que son principalmente impurezas no solubles de licor verde y material que no reaccionó en el proceso de caustificación.



**Figura 5.** Caldera recuperadora en industria de celulosa.

- **Deslignificación con Oxígeno:**

La pulpa cruda contiene lignina residual, la que debe ser eliminada a través de oxidación química. En la última década se ha establecido el tratamiento con oxígeno como una primera etapa en la purificación química de la celulosa. La pulpa cruda se hace reaccionar con una corriente gaseosa de oxígeno puro, logrando eliminar casi el 50% de la lignina residual. El líquido residual de este proceso se mezcla con el licor negro y se envía a la unidad de recuperación de reactivos y energía.



**Figura 6.** Torres de deslignificación y blanqueo en industria de celulosa.

- **Blanqueo:**

El tratamiento anterior no es suficiente para eliminar la totalidad de la lignina residual presente en la fibra celulósica. Para ello se requiere la acción de agentes oxidantes más selectivos hacia la lignina. En la actualidad, se utiliza una secuencia de blanqueo en base a dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) como agente oxidante, en varias etapas sucesivas, que incluye etapas de extracción y lavados intermedios. El líquido residual de estas operaciones no se puede enviar a la unidad de recuperación de reactivos, ya que la presencia de cloro podría tener efectos corrosivos desastrosos en la caldera de recuperación. Dichos residuos líquidos deben ser tratados adecuadamente, pues poseen material orgánico disuelto y compuestos organoclorados, derivados de la acción del  $\text{ClO}_2$  sobre la lignina.

- **Tratamiento de Residuos Gaseosos:**

Los gases residuales provienen principalmente de la caldera de recuperación, de la caldera de biomasa (que se utiliza para generar vapor y electricidad a partir de los desechos de madera no pulpables) y del horno de cal (que regenera el  $\text{CaO}$ ). Estos gases contienen, principalmente, material particulado y  $\text{SO}_2$ . Para su depuración se utiliza precipitadores electrostáticos y absorbedores. Además, se generan mercaptanos y otros compuestos azufrados (medidos como TRS, sulfuros reducidos totales) en el proceso de cocción y en el sistema de recuperación de reactivos, los que son fuente del mal olor característico. Estos últimos deberán ser recolectados en su fuente e

incinerados. En la actualidad, las plantas modernas emiten alrededor de 1-2 (kg SO<sub>2</sub>/ton pulpa) y 0,5 (kg TRS/ton pulpa).

- **Tratamiento de Residuos Sólidos:**

Los residuos sólidos de madera derivados de las operaciones y otros residuos sólidos combustibles, tales como los lodos generados en la planta de tratamiento de residuos líquidos, se pueden quemar en una caldera de poder, a alta temperatura, para generar vapor y energía eléctrica. Como residuo final se obtienen cenizas estables que deben ser dispuestas en un vertedero controlado (Zaror, 2000). Los residuos sólidos producidos en la planta de celulosa son de alrededor de 200 m<sup>3</sup> al día provenientes de diferentes partes del proceso y pueden clasificarse según su procedencia. Así los dregs y grits provienen de la planta química, la cual tiene como función recuperar los reactivos químicos. Los lodos provienen de los tratamientos de sólidos gruesos (primario) y sólidos biológicos (secundarios) de los efluentes del proceso.

La Planta Santa Fe mantiene sus residuos sólidos en un área de desechos controlados (ADC) propio de la planta el cual tiene como finalidad acumular los desechos sólidos. Este vertedero posee una carpeta aislante de polímero y un sistema recuperador del lixiviado que se produce el cual vuelve a la planta de tratamiento y cuenta con la RCA N°066/2004.

- **Tratamiento de Residuos Líquidos:**

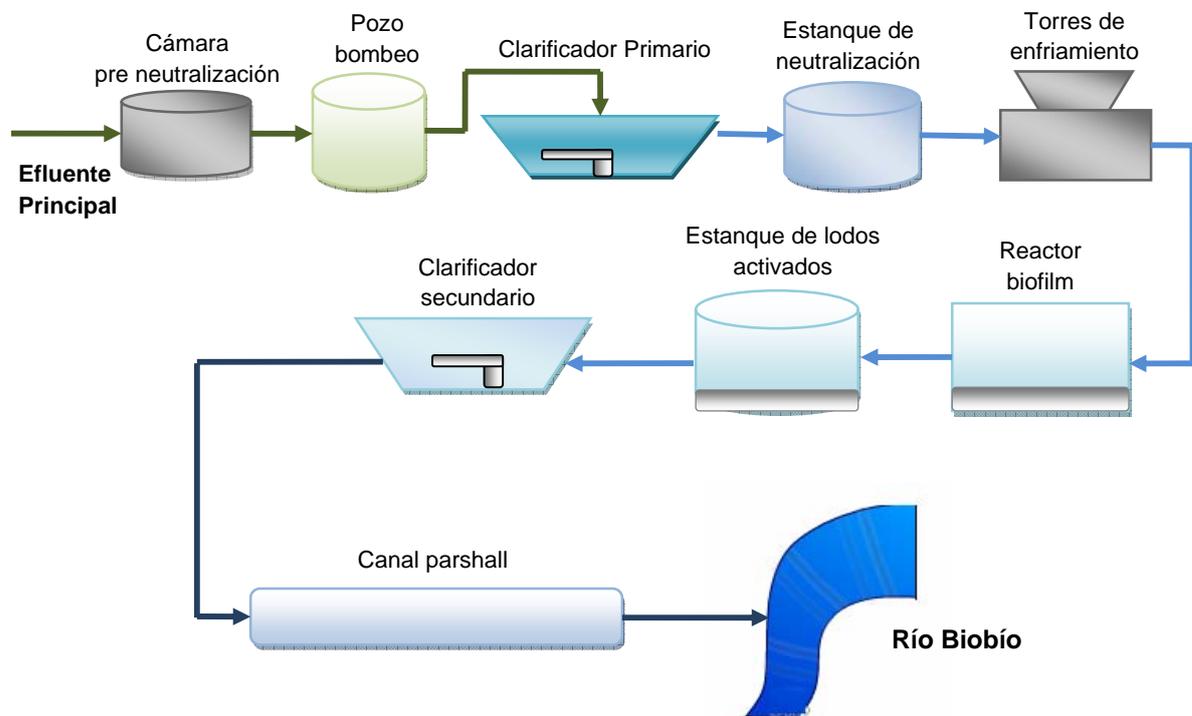
Los líquidos residuales provienen, principalmente, de la secuencia de blanqueo y líquidos generados en el lavado de equipos y derrames de pulpa. Los residuos líquidos contienen sólidos suspendidos (fibras), material orgánico

disuelto generado en la secuencia de blanqueo, reactivos de blanqueo y otros. La presencia de compuestos altamente coloreados y compuestos organoclorados (medidos como AOX), demanda un sistema de tratamiento de gran capacidad depurativa.

### **1.3 SISTEMA DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES**

El objetivo del tratamiento de agua residual es la eliminación de los sólidos suspendidos, sólidos no sedimentables, control de pH. Temperatura. Coagulación, eliminación de nutrientes como el nitrógeno y fosforo, reducción en la concentración de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos y finalmente la estabilización de la materia orgánica.

En la industria de celulosa es ampliamente conocida la tecnología de tratamiento primario y secundario de los efluentes.



**Figura 7.** Tratamiento de efluentes primario y secundario de riles en industria de celulosa.

### 1.3.1 Tratamiento primario

Es una operación física que tienen por objetivo principal remover los sólidos suspendidos y material no disuelto (grasas, fibras, etc), esta operación se realiza en depósitos denominados clarificadores primarios. El agua residual permanece en el clarificador durante varias horas. Esto hace posible que la gravedad actúe sobre las partículas suspendidas. Las partículas más pesadas que el agua se hunden hacia el fondo del clarificador formando el lodo primario. Este lodo se elimina y bombea hacia el manejo de sólidos. (Jarvinen *et al.*, 1992).

El material que no se sedimenta ni tampoco flota rebalsa del clarificador y circula hacia el tratamiento secundario. El rebalse del clarificador primario se denomina efluente primario o clarificado.

### 1.3.2 Tratamiento secundario

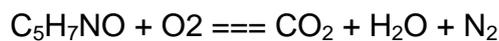
Es un tratamiento biológico, ya sea bajo condiciones aeróbicas y/o anaeróbicas que consiste en la degradación de la materia orgánica mediante el uso de microorganismos los que requieren una fuente de carbono y nutrientes para su crecimiento (Pokhrel *et al.*, 2004; Cotter *et al.*, 2004).

El tratamiento biológico logra eficiencias de eliminación de carga orgánica biodegradable DBO5 (Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días) entre 65-99% y una reducción en la DQO (Demanda Química de Oxígeno) entre 25-65% (Diez *et al.*, 2002). Las tecnologías implementadas en la industria de celulosa para tratamiento secundario, son de tipo biológica aeróbica.

El tratamiento aeróbico de efluentes es un proceso biológico degradativo, en donde un agua residual, urbana o industrial, se somete a aireación durante un período de tiempo, reduciéndose el contenido de materia orgánica, formando a su vez un lodo floculento. El examen microbiológico de este lodo revela que está formado por una población de microorganismos, que cambian continuamente en función de las variaciones de la composición de las aguas residuales y de las condiciones ambientales. Los microorganismos presentes son bacterias, hongos, microalgas, protozoos y rotíferos. De éstos, las bacterias son las más importantes, encontrándose en todos los tipos de procesos de tratamiento biológico (Jarvinen *et al.*, 1992; Pokhrel *et al.*, 2006).

- **Operaciones Básicas proceso aeróbico:** El proceso aeróbico de tratamiento de efluentes tiene por objeto acelerar los procesos de aireación natural y

bioxidación del material orgánico que ocurre en la naturaleza, de forma eficaz y controlada. Desde el punto de vista biológico, el reactor aeróbico típico trabaja utilizando el poder de degradación de las bacterias aeróbicas sobre la materia orgánica, a partir de una ecuación química de oxidación que podemos ejemplificar de la siguiente manera.



El termino  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}$  representa la composición típica de la materia orgánica, la cual degradan (reducen) las bacterias en presencia de oxígeno a moléculas más simples que además, se reintegran a la atmósfera, como dióxido de carbono y el nitrógeno, o simplemente se unen al cuerpo de agua simplemente como agua.

Para que este tipo de reacción biológica pueda ejecutarse es necesario que las condiciones ambientales sean propicias, que la temperatura sea cercana a los  $32^\circ\text{C}$  y que el pH que esté en rango de (6-9), así como mantener la relación adecuada entre comida (materia orgánica) y microorganismos (bacterias). Esta relación cambia según el proceso. Se debe considerar la aireación como una variable importante, ya que permite maximizar la transferencia de oxígeno al sistema. (CMPC, 2010)

- **Lagunas de aireación:** cumplen 2 funciones, oxigenar el efluente y agitarlo, evitando la sedimentación de los floculos formados por la población microbiana presente.
- **Sistema de lodos activados:** Este sistema tiene mayor velocidad de degradación, porque tiene una alta población de microorganismos en su

reactor. Este sistema incluye el birreactor en donde los lodos degradan y metabolizan los componentes orgánicos, formando los floculos. Luego el sedimentador donde los floculos se separan del liquido clarificado.(CMPC, 2007)

- **Los nutrientes:** desempeñan un rol vital en la operación exitosa del sistema de tratamiento biológico.

Las células biológicas están básicamente constituidas por 5 elementos: carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo. Estos deben estar presentes dentro del sistema de tratamiento biológico para mantener la población de biomasa. Si falta cualquiera de estos componentes, el organismo no podrá desarrollarse o en algunos casos no podrá sobrevivir. La disponibilidad de nutrientes determina una “ventaja competitiva” para algunos miembros de la comunidad microbiana, especialmente cuando los nutrientes son limitados. Esto puede llevar al crecimiento de microorganismos perturbadores que interfieren con las propiedades de sedimentación del lodo. Un principio común para el tratamiento de aguas servidas aeróbicas es que por cada 100mg/L de DBO<sub>5</sub>, los microorganismos requieren 5 mg/L de Nitrógeno y 1 mg/L de fosforo (100:5:1)

Los efluentes de celulosa kraft contienen compuestos resistentes a la biodegradación y una composición carente en concentración de nutrientes, por lo tanto, es necesario un balance de nutrientes adecuado con eficiencia de biodegradación de materia orgánica. En las plantas de tratamiento biológico que tratan efluentes de celulosa, se adiciona nitrógeno (N) y fósforo (P) al efluente, debido a que estos nutrientes son necesarios para el crecimiento de la biomasa bacteriana que trata estos vertidos (Pokhrel *et al.*, 2004; Slade *et al.*, 2004).

El fósforo es necesario en la célula bacteriana para la síntesis de ácidos nucleicos, ATP y generación de membranas celulares, mientras que, el nitrógeno es utilizado

para la síntesis de proteínas y ácidos nucleicos, por lo tanto, son elementos esenciales en la formación de nuevas células (Zhang *et al.*, 2009; Slade *et al.*, 2004). La calidad del efluente tratado depende de la naturaleza del proceso de tratamiento biológico, y del límite de descarga de nutrientes, optimizado mediante la relación DBO5: N: P dosificada al sistema.

Se ha evidenciado que los sistemas biológicos se adaptan a la deficiencia de N a través del desarrollo selectivo de poblaciones bacterianas que lo fijan, mientras que la limitación de fósforo puede generar severos impactos en la eficiencia de los sistemas de tratamiento a través de la generación de flóculos pobremente sedimentables y, por lo tanto, disminución de la eliminación de DBO5 (Pokhrel *et al.*, 2004; Cotter *et al.*, 2004).

En aguas residuales el fósforo puede ser encontrado en forma orgánica e inorgánica. En forma inorgánica, se encuentra como ortofosfatos y polifosfato. En relación a ortofosfatos, este incluye los siguientes compuestos  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , la cantidad de éstas formas son dependientes del pH. Los polifosfatos en cambio, son cadenas lineales de largo variable de 3 a 1000 residuos de ortofosfatos (Mullan *et al.*, 2002; Brown y Kornberg *et al.*, 2004). Las formas orgánicas del fósforo presente en efluentes, son producidas por las mismas bacterias del lodo de los sistemas de tratamiento a la forma de ácidos nucleicos y fosfolípidos. Del total de fósforo el 50-70 % corresponde a ortofosfato, mientras que el 30-50 % corresponde a polifosfato y fósforo orgánico (Gerardi *et al.*, 2006).

Si el ortofosfato se presenta en mayor concentración a lo necesario para el crecimiento de la biomasa, este es descargado a través del efluente, constituyéndose en el nutriente limitante en el crecimiento de vegetación en cuerpos de agua. De esta manera concentraciones de 0,5 mg/L de ortofosfato provocan el crecimiento excesivo de algas las que rápidamente provocan un deterioro en la calidad del agua, produciendo un desequilibrio en la vida acuática conocido como eutrofización, provocando menor disponibilidad de oxígeno para

organismos como peces y crustáceos, reduciendo así la biodiversidad y aumentando la sedimentación (Haygarth *et al.*, 2005; Gerardi *et al.*, 2006).

#### **1.4 ANTECEDENTES DEL RIO BIOBÍO Y CONSIDERACIONES DE LA REGULACIÓN DE DESCARGAS Y NORMATIVA SECUNDARIA**

El río Biobío es uno de los principales ríos del país, tanto por sus características geográficas como su importancia histórica y económica. La cuenca se ubica en parte de la VIII y IX región del país. Hoy en día su uso es diverso, sus aguas son utilizadas intensamente en los procesos industriales de la zona, con fines energéticos, usos agrícolas, abastecimiento de población, entre otros. En este sentido existe la necesidad de tener un sistema de control de la calidad del agua del Biobío para obtener un enfoque general acerca de su aptitud de uso y estado ecológico ambiental. Por ello es importante conocer los parámetros físicos y químicos y estudios de la biota que habitan el río. Entre los parámetros regulados se encuentra el contenido de fósforo.

##### **1.4.1 Regulación y contenido de fósforo en aguas superficiales.**

El fósforo si se encuentra en exceso en las aguas superficiales, en combinaciones con temperatura y radiación solar, estimula el crecimiento de las algas las consumen gran cantidad de oxígeno disuelto en el agua, dejando en menos cantidad disponible para el resto de las especies que habitan en esas aguas. Este proceso se denomina eutrofización (Sepala *et al.*, 2004)

En el caso de la planta de celulosa Santa Fe de CMPC, la descarga debe cumplir con el decreto Supremo 90/2000 que establece la Norma de Emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas Marinas y continentales superficiales. La norma establece los límites máximos de descarga a los cuerpos de aguas fluviales con capacidad de dilución, como es el caso del río Biobío en el sector de Nacimiento.

Entre los parámetros que contempla el decreto supremo 90 se encuentran el contenido de fósforo total con un máximo de 15 mg/L como concentración. Además por resolución de calificación ambiental (RE N 066/2004) CMPC Santa Fe está comprometido a que la concentración de fósforo en el efluente emitido debe contener como máximo de 2 mg/L.

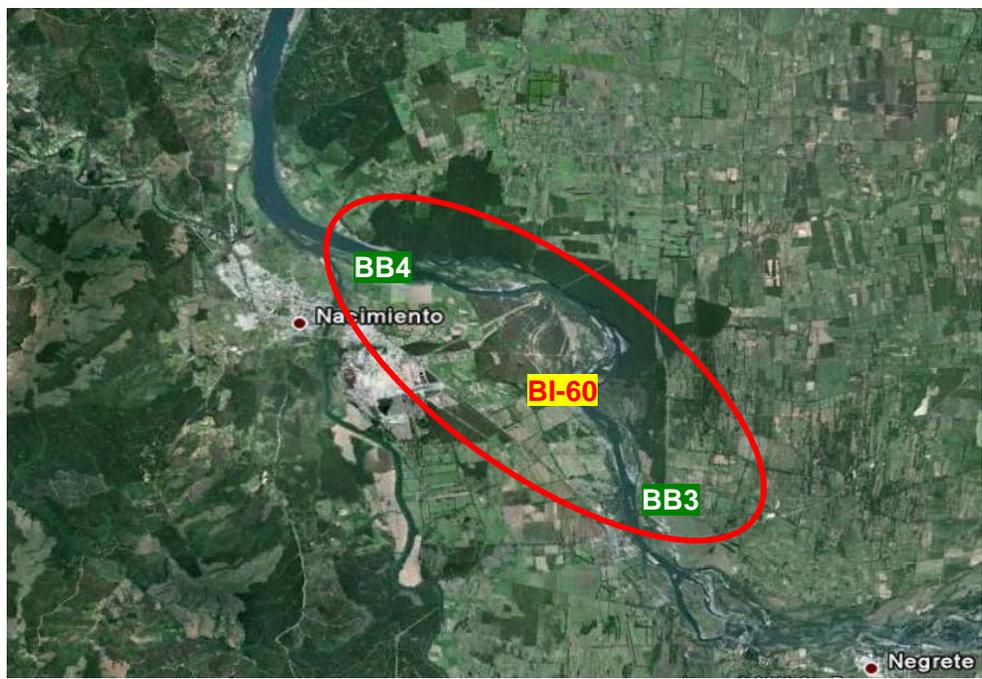
Actualmente existe un proyecto de norma secundaria de calidad para las aguas superficiales de la cuenca del río Biobío. En ella segmenta el río Biobío desde su nacimiento hasta la desembocadura en diferentes áreas de vigilancia con parámetros que regulan características físicas químicas y biológicas.

Para el contenido de fósforo se establecieron diferentes concentraciones en los diferentes tramos descritos en la Tabla 3.

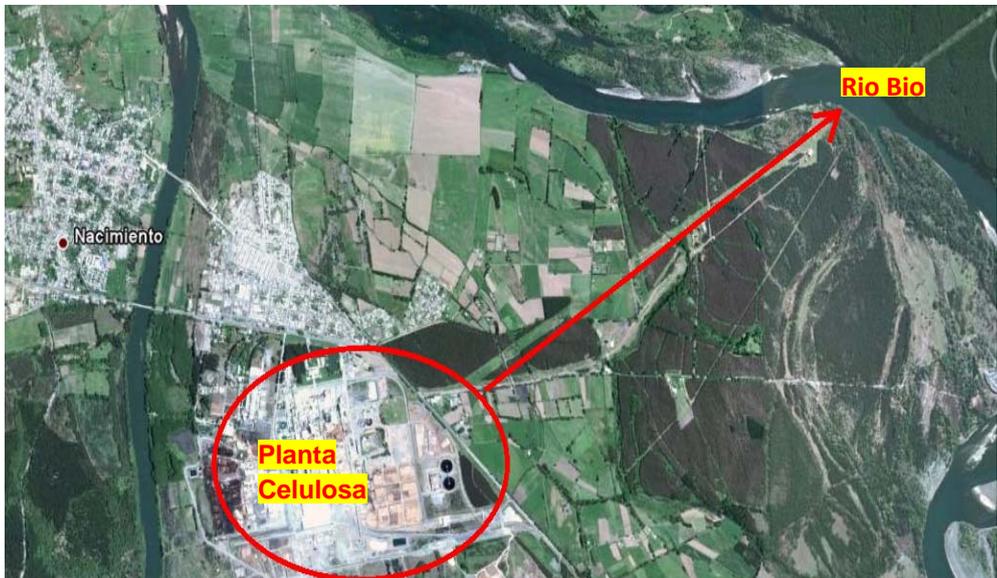
El tramo en donde CMPC Planta Santa Fe descarga su efluente se denominó como área de vigilancia BI-60 (ver figura 8). Este tramo se ubicada entre la confluencia desde el puente Coigue hasta la confluencia del río Vergara. La concentración máxima en este tramo, expresada como fósforo total, es de 0,069 mg/L de fósforo.

**Tabla 3. Concentración máxima permitida en los diferentes tramos del río Biobío. Proyecto norma secundaria de calidad río Biobío.**

| Parámetro            | Unidad | BI10  | BI20 | BI30  | BI40  | BI50  | BI60  | BI70  | BI80  | BI90  | BI 100 |
|----------------------|--------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| <b>Fósforo total</b> | mg/L   | 0,043 | --   | 0,026 | 0,025 | 0,038 | 0,069 | 0,095 | 0,063 | 0,087 | 0,146  |



**Figura 8.** Tramo BI-60. Norma secundaria de calidad rio Biobío. Contempla la zona entre puente Coigue y confluencia de río Vergara.



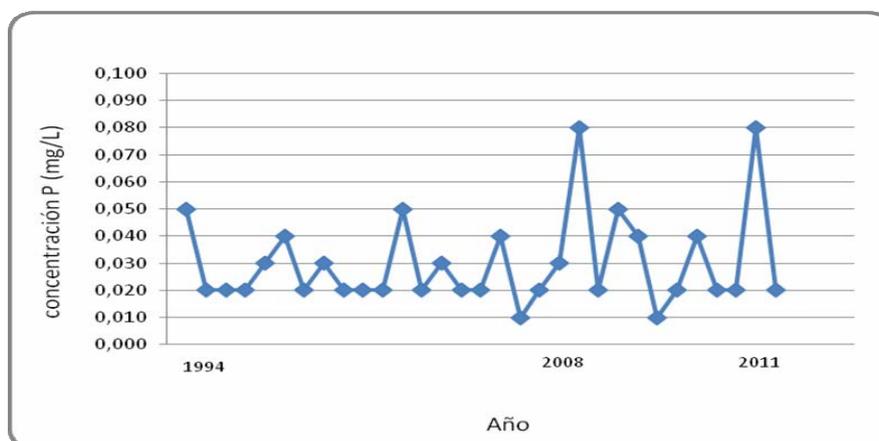
**Figura 9.** Descarga riles a río Biobío de industria de celulosa CMPC Planta Santa Fe

#### 1.4.2 Contenido de fósforo en el río Biobío

En la década de los 90 se desarrolló un plan de monitoreo de la calidad del agua del río Biobío, originado del proyecto EULA, lo que permite conocer la evolución de la calidad de las aguas de la cuenca.

Dicho programa fue presentado a varias empresas usuarias del río entre las que destacan CMPC Celulosa. Dentro de los parámetros monitoreados se encuentra el contenido de fósforo en 24 estaciones en 3 períodos del año, estiaje, crecida y deshielo.

La estación BB3 está ubicada en el sector de puente Coigue, donde se registran las concentraciones de fósforo en ese tramo que comprende dicho lugar hasta el punto BB4 que es la siguiente estación de monitoreo ubicado en la confluencia del río Vergara (Figura 8).



**Figura 10.** Contenido de fósforo en río Biobío, estación BB3, sector Coigue

La Figura 10 muestra la concentración de fósforo en el río Biobío en la estación de monitoreo BB3 desde el año 1994 donde promedia una concentración de 0,029 mg/L. Las diferencias de concentración se deben a las diferentes estaciones del año, por lo cual diferentes caudales.

Existen antecedentes que estiman que la cuenca del río Biobío puede ser susceptible a variaciones por efecto del cambio climático. A partir de simulaciones realizadas con modelos matemáticos, definen la sensibilidad de la hidrología y buscan cuantificar la magnitud de los caudales medios. (Stehr, 2010).

Esta información es importante ya que permite realizar una interpretación de los potenciales impactos del cambio climático en la disponibilidad de los diferentes recursos otorgados en la cuenca del río Biobío.

## **2. HIPOTESIS**

El contenido de fósforo en la materia prima e insumos que ingresan al proceso de fabricación de Celulosa aportan mayoritariamente al efluente descargado al río Biobío.

## **3. OBJETIVOS**

### **3.1 General**

Determinar el balance de fósforo en el proceso de fabricación de Celulosa fibra corta en CMPC Celulosa Planta Santa Fe y evaluar la carga de fósforo aportado al río Biobío

### **3.2 Específicos**

- Evaluar el contenido de fósforo en materia prima, insumos y corrientes de salida de Planta Santa Fe.
- Determinar el balance de masa de fósforo en Planta Santa Fe de CMPC Celulosa.
- Evaluar la carga de fósforo aportado al río Biobío condicionado la normativa de emisión y norma de calidad secundaria.

## **4. ANTECEDENTES**

Tanto la descarga de efluentes de las industrias forestales y domésticas pueden contener un alto nivel de compuestos de fósforo y nitrógeno. Estos efluentes actúan como aportadores permanentes de nutrientes para el crecimiento bacteriano y algal, en adición a la materia orgánica que es incorporada en cadena trófica. (Pinto *et al.*, 2012)

El efecto de enriquecimiento por nutrientes y materia orgánica puede conducir a un incremento de la productividad (algunas veces incremento excesivo de la

microbiota) en el cuerpo acuático receptor. Esta condición se denomina eutroficación y puede dar lugar a efectos indeseables en la calidad del agua y sobre las poblaciones biológicas del cuerpo de agua, como malos olores asociados el excesivo crecimiento de las algas y la posterior descomposición que reducen el nivel de oxígeno disuelto. (Sepala *et al.*, 2004)

El fondo del ecosistema acuático se va convirtiendo en forma gradual en un ambiente anaeróbico debido al aumento de la concentración de gases como el H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> haciendo inviable la forma de vida de la mayoría de las especies de forman dicho ecosistema. Provoca por lo tanto la mortandad de peces y de la biota en general, bioacumulación de sustancia toxicas, aumento de sedimentación de los cuerpos de agua, dificultad en procesos de fotosíntesis, entre otras consecuencias (Pinto *et al.*, 2012)

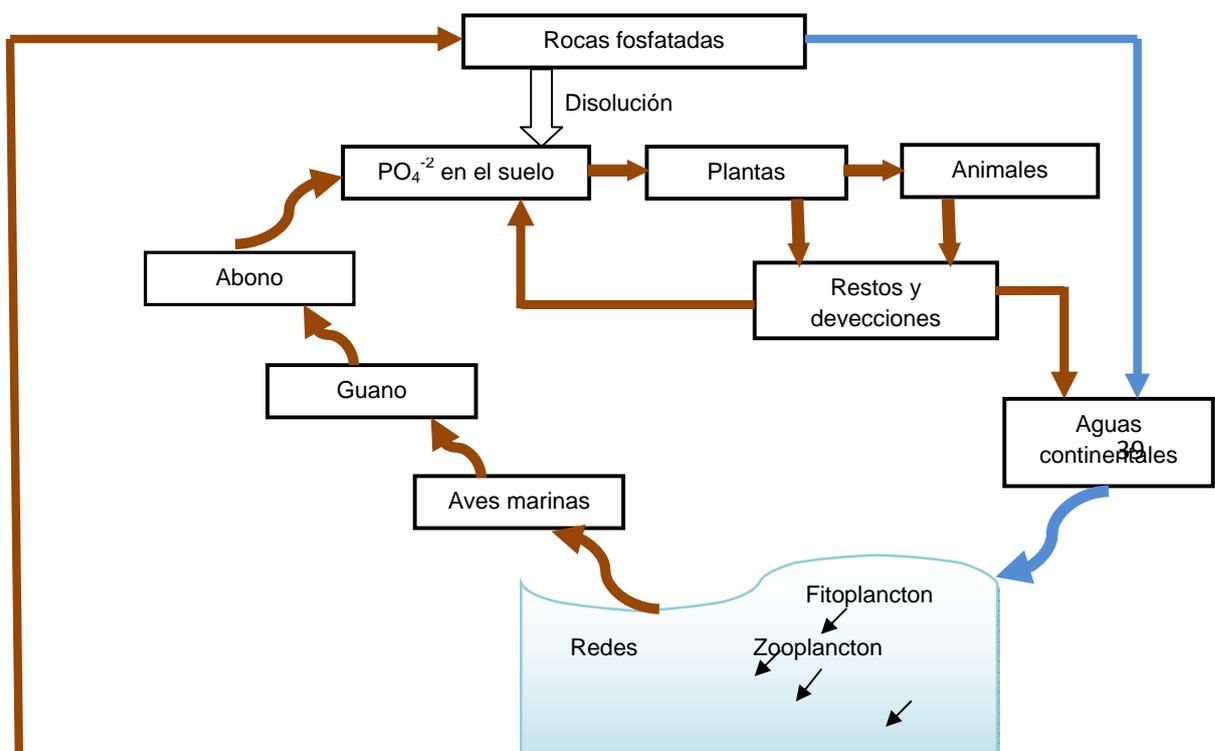
Los nutrientes presentes en ríos pueden llegar por escorrentía directa del suelo, por flujos de aguas subterráneas, contaminación urbana por efluentes, contaminaciones forestales por el uso de fertilizantes que llegan a cuerpos de agua y descargas de efluentes de proceso productivos, entre otros. (Garciano *et al.*, 2006)

El ciclo del fósforo ayuda a comprender el comportamiento de este elemento en los diferentes medios y ecosistemas. Es un nutriente que no se ubica en la atmosfera sino que únicamente en forma solida en las rocas. Al meteorizarse es captado por las raíces de las plantas y se incorpora a la cadena trófica de los

consumidores volviendo al suelo en los excrementos o bien su muerte. Una parte llega al mar transportado por corrientes de agua, allí se incorpora a la cadena trófica marina o se acumula y se pierde en los fondos marinos donde no puede ser aprovechado por los seres marinos aunque el afloramiento de aguas profundas puede reincorporarlo a la cadena trófica. A partir del guano o excremento de aves marinas el fósforo puede ser reutilizado como abono iniciando el nuevo ciclo. (Nijboer *et al.*, 2004).

Desde el punto de vista vegetal el fósforo cumple importantes funciones como estimular el crecimiento y expansión foliar de las plantas, promueve el crecimiento de las raíces y mejora la calidad de frutos, granos etc. Las plantas absorben los iones de fosfato y los integran a su estructura en diversos compuestos. (Nijboer *et al.*, 2004).

En la Figura 11 podemos observar el ciclo del fósforo, donde la principal fuente que aporta fósforo al medio son las rocas fosfatadas.



### **Figura 11.** Ciclo del fósforo

La proporción de fósforo en la materia viva es relativamente pequeña, pero el papel que juega es vital. El fósforo es componente de los ácidos nucleicos como ADN. Muchas sustancias intermedias en la fotosíntesis y en la respiración celular están combinadas con el fósforo.

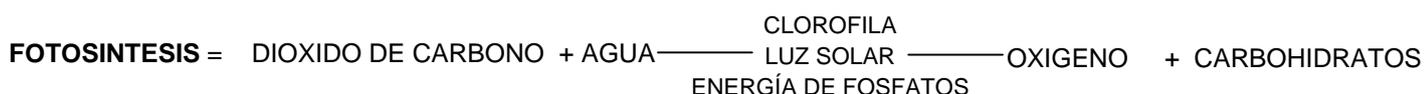
#### **4.1 FOSFORO EN PLANTACIONES**

El fósforo es un elemento esencial para el crecimiento de las plantas y un macro nutriente importante para procesos metabólicos que se desarrollan en la naturaleza.

El fósforo, presente en la corteza terrestre, es absorbido por las plantas principalmente como ión ortofosfato primario ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), pero también se absorbe como fosfato secundario ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ). La absorción de esta última incrementa a medida que sube el pH.

A través de varias reacciones químicas el fósforo se incorpora a compuestos orgánicos como ácidos nucleídos (ADN y ARN), fosfoproteínas, fosfolípidos, enzimas y compuestos fosfatados ricos en energía como la adenosina. De esta manera el fósforo se mueve a otras partes de la planta.

La reacción química más importante en la naturaleza es la fotosíntesis. Esta reacción utiliza energía luminosa, en presencia de clorofila para combinar el dióxido de carbono y el agua en azúcares simples. La energía solar es capturada en la ATF e inmediatamente este compuesto está disponible como fuente de energía para otras reacciones dentro de la planta. (Phosphorus, 1999)



Las células de las plantas pueden acumular nutrientes a concentraciones muchos mayores a las que están presentes en la solución del suelo que las rodea. Esta condición permite que las raíces de los árboles y plantas extraigan nutrientes de la solución del suelo donde se encuentran en concentraciones muy bajas. Algunos efectos de la deficiencia de fósforo en plantas incluye el retraso en la madurez de los arboles, mala calidad de frutos y reducción de la resistencia de la planta a las enfermedades. . (Phosphorus, 1999)

Como las plantas acumulan gran cantidad de nutrientes que extraen desde el suelo, la madera pulperable al ser materia prima de productos como la celulosa, ingresa al proceso productivo contenidos de fósforo.

#### 4.2 PRESENCIA EN INDUSTRIAS DE CELULOSA

Las modernas fábricas de celulosa tienden aplicar procesos más limpios, generalmente enfocados a reciclar, reutilizar varias corrientes de sus sistemas y de esa manera reducción de que se emiten y generar un menor impacto al ecosistema. Este tipo de cierre conduce a la acumulación de elementos presentes en los ciclos pero que no participan en la obtención de la pulpa industrial, principalmente en el sistema de recuperación química. Estos elementos también se denominan “NPE” (non-process elements) y entre ellos se encuentra el potasio

(K), Manganese (Mn), el fósforo (P), entre otros. (Salmoneja *et al.*, 2011). Tras el cierre de los ciclos de agua todos los elementos, en teoría, pueden causar perturbaciones en el proceso. (Jarviner *et al.*, 1998)

Los productos químicos que se acumulan en el proceso son originarios de las materias primas, las aguas y composición de productos químicos. Los lugares naturales de purga, generalmente se conocen como riñones y están asociados a la eliminación de estos elementos como escorias de licor verde o lodos de cal. La evaluación de las rutas de los NPE en las plantas de celulosa kraft de *Eucaliptus* y las corrientes de proceso principal permiten conseguir una reducción global de las entradas y salidas así realizar el balance. (Doldán *et al.*, 2011)

Los NPE que entran en la fábrica de celulosa se extraen en gran medida durante el proceso de cocción y en las etapas de blanqueo. El destino de estos compuestos metálicos extraídos depende de una combinación de factores, incluyendo la concentración de compuestos orgánicos e inorgánicos en las corrientes del proceso y de la química de estos NPEs. (Salmoneja *et al.*, 2011).

Los efectos en el proceso de estas especies químicas influyen en operaciones en diferentes áreas del proceso, como en el incremento del combustible del horno de cal usado, reduce eficiencia de la filtración, problemas de sedimentación del horno de cal. (Salmoneja *et al.*, 2011).

Las concentraciones de NPE aumentan por la reducción de las corrientes de efluentes de pulpa kraft y por el cierre de los ciclos químicos que permiten la recuperación de reactivos químicos los que son reincorporados nuevamente al proceso productivo y con ello se reincorporan estos elementos como el fósforo. Aquellos elementos que son parcialmente solubles en álcali y se pueden acumular a importantes niveles antes de ser naturalmente purificada por precipitación como el caso del fósforo. La presencia fósforo (junto con el magnesio, aluminio y silicio) causan dificultades en los procesos de sedimentación y filtración en recaustificación y puede producir cal inerte en el ciclo de la cal.



En el lodo de cal, el fósforo puede estar presente como compuestos de fosfato de calcio tales como la hydroxylapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ . 1% en peso de fósforo se traducirá en una carga muerta de 5.4% en peso como hydroxylapatite o hasta un 8 % en peso de otros compuestos de fosfato. (Taylor *et al.*, 2007)

Estudios realizados en industrias de celulosa de Finlandia indican la necesidad de realizar balances de NEP, incluyendo el fósforo, en el circuito de caustificación y horno de cal, para establecer una imagen de la acumulación estos elementos.

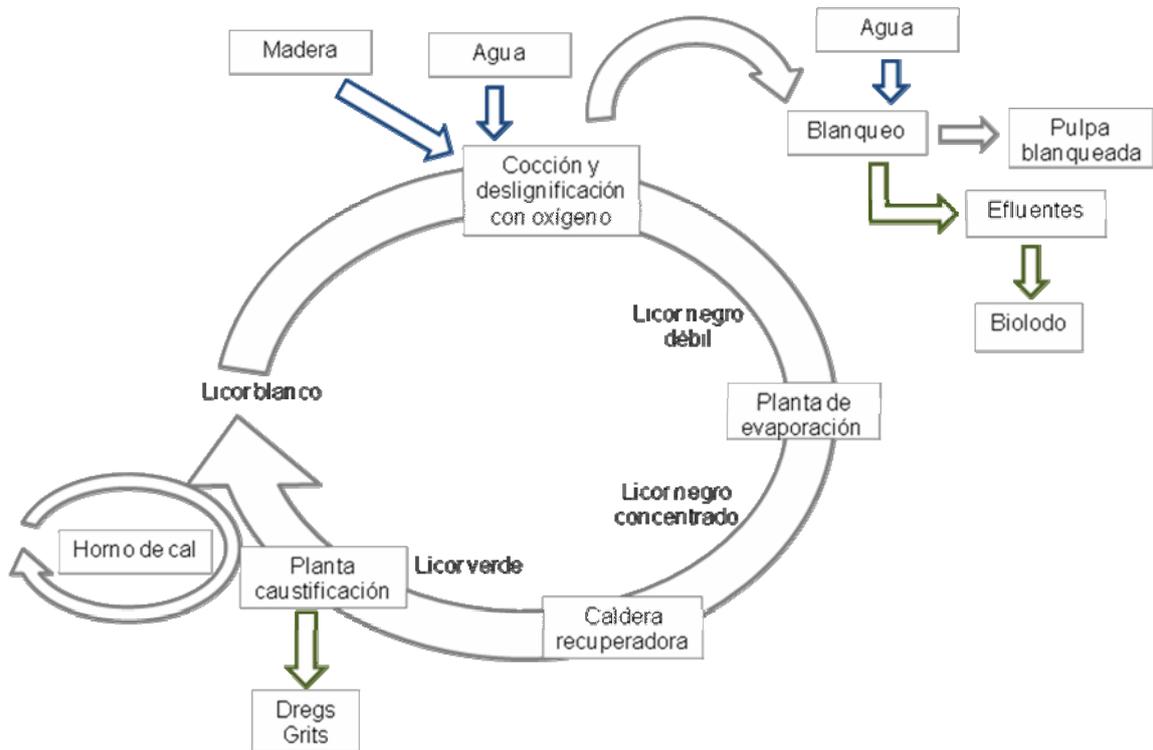
La mayor parte del fósforo al entrar al proceso de la pulpa se acumula en el ciclo de cal debido a su mayor solubilidad en el licor verde que en licor blanco. Para mantener el fósforo a un nivel aceptable por lo general es necesario mantener el ciclo de cal parcialmente abierto, no reutilizar la totalidad del óxido de cal. La introducción del fósforo al ciclo puede provocar problemas al precipitar el  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ya que causa la obstrucción del calcio lo que impedirá la formación del óxido de calcio de esta manera reduciría la capacidad de caustificación y contribuiría a la carga muerta del ciclo de cal. (Taylor *et al.*, 2007)

Entrada  
Fósforo

Entrada  
Fósforo

Entrada  
Fósforo

Salida  
Fósforo



**Figura 13.** Puntos de entrada y salida en industria de celulosa

El contenido de los NPE aumenta considerablemente la carga muerta del horno de cal y por lo tanto puede producir un impacto negativo en el consumo de energía. El fósforo se acumula en grandes cantidades y puede producir problemas de mala calidad de la cal y del funcionamiento. La única ruta de salida del fósforo en el ciclo de cal es filtración de sedimentos (Dregs) y las cenizas del horno de cal, como también purgas del lodo de cal. (Doldán *et al.*, 2007)

**Tabla 4.** Contenido de fósforo en diferentes etapas de industria celulosa

| <b>Punto de muestra</b>      | <b>Fósforo (mg/Kg)</b> |
|------------------------------|------------------------|
| <b>Madera</b>                | 121                    |
| <b>Biolodo</b>               | 41                     |
| <b>Pulpa sin blanquear</b>   | 31                     |
| <b>Purga ceniza ESP</b>      | 0,2                    |
| <b>Retorno de ceniza ESP</b> | 2                      |
| <b>Lodo de cal</b>           | 5600                   |
| <b>Dregs licor verde</b>     | 40                     |

Fuente J Doldan et al., 2007

Estudios realizados en EEUU, indican que la mayor cantidad de fósforo que entra el circuito del proceso industrial de la celulosa es aportada por la materia prima, es decir, la madera astillada que entra al proceso de pulpaje (Frederick *et al.*, 2000)

Los antecedentes de fósforo contenido en reactivos químicos en el proceso como el ácido sulfúrico, hidróxido de sodio, revelan cantidades inexistentes o muy bajas en el proceso. (Frederick *et al.*, 2000).

**Tabla 5.** Contenido de fósforo en ciclo de recuperación de reactivos en típica planta de celulosa.

| <b>Elemento (mg/Kg)</b> | <b>Licor negro</b> | <b>Licor Blanco</b> | <b>Dregs</b> | <b>Lodo de cal</b> | <b>cal</b> | <b>caliza</b> | <b>Apagador Grits</b> | <b>PPT horno</b> |
|-------------------------|--------------------|---------------------|--------------|--------------------|------------|---------------|-----------------------|------------------|
|                         |                    |                     |              |                    |            |               |                       |                  |

|                | débil |    |    |      |       | de cal |      |      |
|----------------|-------|----|----|------|-------|--------|------|------|
| <b>fósforo</b> | 60    | 70 | 78 | 7559 | 12700 | 61     | 6890 | 8610 |

Fuente: Bossons *et al.*, 2006

Una serie de balances en el ciclo de caustificación de industrias de celulosa, confirman que la contribución más importante para las cargas muertas dentro del horno de cal se le adjudica a la presencia de fósforo en el proceso. Las fuentes más importantes dentro el proceso de caustificación es el licor verde con un 79% y combustible de aceite (caso excepcional ya que puede estar contaminado con algún aditivo que se ingresa). (Jemaa *et al.*, 1999)

La purga más importante es el precipitador electrostático luego viene el grits y el licor negro.

**Tabla 6.** Predicción de fósforo en proceso industrial de una industria de celulosa.

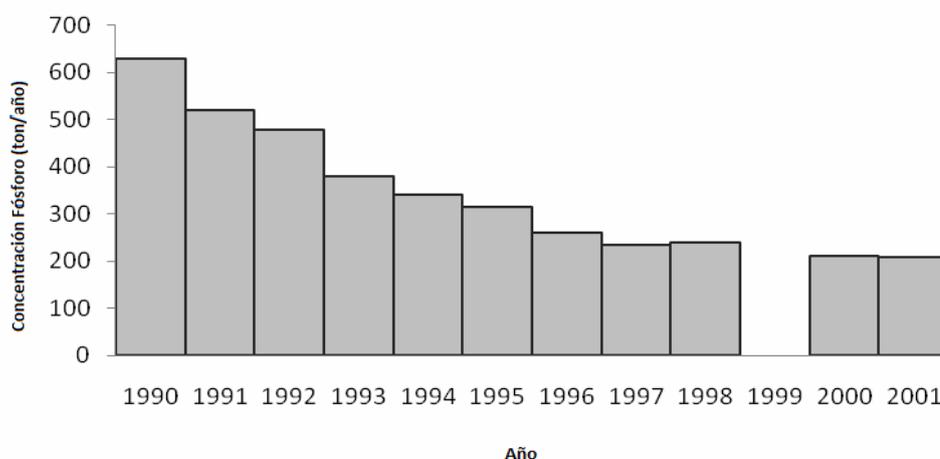
|  | Unidad de<br>flujo | Valor del<br>flujo | P, ppm | P, g/min | % de<br>fósforo |
|--|--------------------|--------------------|--------|----------|-----------------|
|  |                    |                    |        |          |                 |

| Entradas                       |        |      |      |      |      |
|--------------------------------|--------|------|------|------|------|
| <b>Clarificado licor verde</b> | L/min  | 2460 | 26   | 64   | 79,4 |
| <b>Roca de cal</b>             | Kg/min | 1,30 | 61   | 0,1  | 0,1  |
| <b>Aceite combustible</b>      | L/min  | 30   | 561  | 16,5 | 20,5 |
| <b>Total</b>                   |        |      |      | 80,5 |      |
| Salida                         |        |      |      |      |      |
| <b>Licor blanco</b>            | L/min  | 1980 | 75   | 14,9 | 27,4 |
| <b>Lavado débil</b>            | L/min  | 2400 | 0,8  | 2,9  | 3,5  |
| <b>Apagador Grits</b>          | Kg/min | 2,0  | 6890 | 16,2 | 29,9 |
| <b>PPT horno de cal</b>        | Kg/min | 3,13 | 8610 | 21,6 | 39,2 |
| <b>Total</b>                   |        |      |      | 54,3 |      |

Fuente: Taylor et al., 2007

El fósforo que ingresa a las industrias de celulosa se debe descargar por alguna de las diferentes corrientes de salida del proceso en diferentes proporciones de acuerdo a las propiedades químicas del fósforo como de las condiciones del medio que se encuentra. Algo de fósforo se descarga junto los efluentes que pasan por el tratamiento primario y secundario hasta llegar a los cuerpos de aguas que recién estos efluentes. (Taylor *et al.*, 2007)

Muchas de las plantas de celulosa de Finlandia se encuentran junto a cuerpos de agua de lagos o ríos cuyos límites de fósforo permitidos son limitados por lo que se ha puesto incapié en la reducción en los vertidos de fósforo en los últimos 10 a 20 años. (Taylor *et al.*, 2007)



**Figura 14.** Descarga de fósforo de efluentes de plantas de celulosa en Finlandia desde 1990 hasta 2001

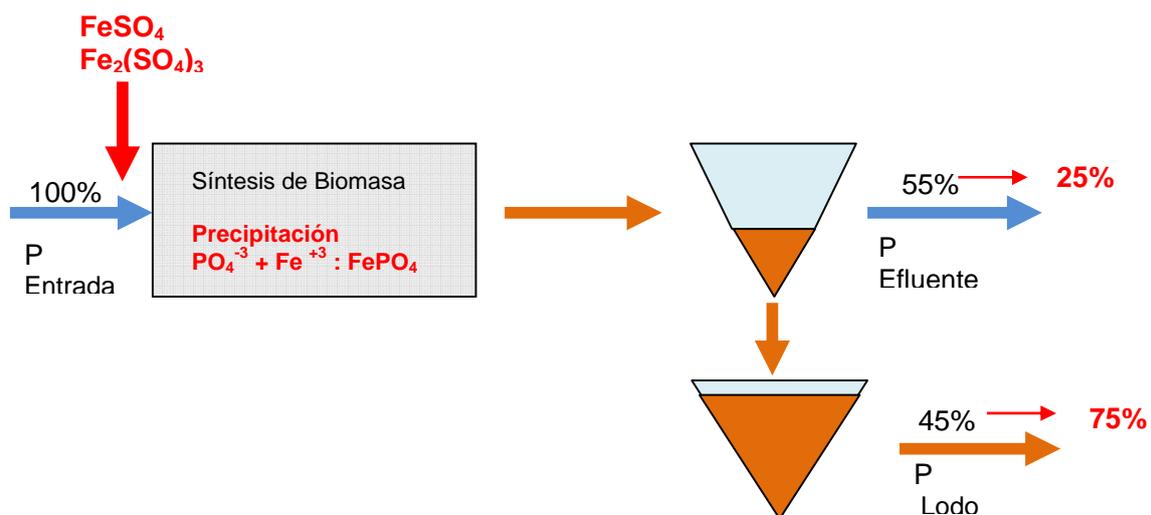
En los últimos años en las industrias de Finlandia se iniciaron programas para encontrar métodos para la optimización de los procesos de lodos activados y disminuir la carga de nutrientes. Inicialmente los diseños de aireación y clarificadores secundarios eran bien pobres. En la década del 90 se centro en el control cuidadoso en las dosis de nutrientes, y operación a altas edades de fangos, consiguiendo una descarga estable y baja de fósforo. ~ 0,08mg/L Figura 13 (McCubbin *et al.*, 2003).

Las mejores industrias de Finlandia operan sin añadir fósforo en la planta de tratamiento de efluentes en las condiciones normales de operación. El fósforo residual disuelto se deja caer entre los 0,05 y 0,1 mg/L. No se registra información

de problemas operativos de las plantas de celulosa al trabajar con estos niveles de fósforo en el proceso.. (McCubbin *et al.*, 2003).

En el caso que los efluentes emitidos tengan altos contenidos de fósforo existen estudios que revelan técnicas operacionales que disminuyen considerablemente los niveles presentados, disminuyendo la concentración desde un 45% hasta un 75% del fósforo a través de la precipitación simultánea en el tratamiento secundario utilizando sulfato de hierro. (Toivakainen *et al.*, 2013).

El Sulfato de hierro se añade a las aguas residuales antes del proceso de tratamiento de secundario, y el fósforo disuelto en el agua precipita junto con la biomasa en la planta de tratamiento. Finalmente, el fósforo se elimina del efluente precipitado como fosfato de hierro junto con el lodo.



**Figura 15:** Tratamiento secundario de efluentes después de la dosificación de sulfato de hierro

Si el límite de fósforo se define como una concentración, la conservación del agua puede entrar en conflicto con el cumplimiento regulatorio. Sin embargo, desde el punto de vista de río, la concentración es de ninguna importancia. La carga total de fósforo es el factor crítico en la eutrofización. Se recomienda que cualquier

regulación de descarga de fósforo que pueden ser desarrollados para las fábricas de pasta y papel se base en una descarga de flujo de masa, en lugar de en la concentración en el efluente.

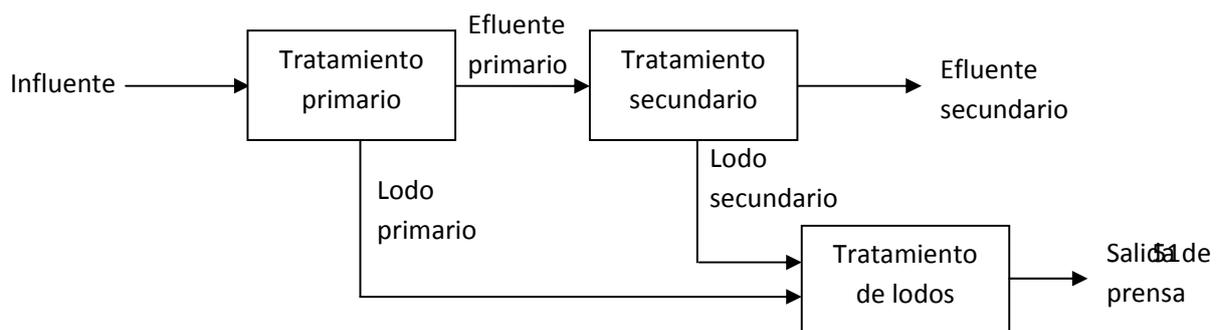
La estrategia más común para el control de la adición de fósforo en un proceso biológico es seguir el residual orto-fosfato o concentración de fósforo disuelto. Como general "regla de oro", la concentración límite a menudo se dice que es de 0,5 mg P / L. Sin embargo, como se puede ver a partir de los resultados de las mejores plantas finlandesas (Enocell y Lappeenranta) un proceso estable puede ser operado residuales muy bajas (0,05 a 0,1 mg P / L) y con prácticamente cero adición de fósforo. (McCubbin *et al.*, 2003).

La experiencia de varios años de funcionamiento no revela ningún problema operativo que puede estar relacionado con el bajo nivel de fósforo. En estas plantas, el fósforo se añade sólo durante períodos de parada.

El fosforo no puede ser destruido ya que es un elemento. Se puede extraer mediante la adición de productos químicos de coagulación y la precipitación o mediante el diseño y operación de un sistema de lodo activado para maximizar la fracción de fósforo que es retenido en el lodo residual.

Cualquiera que sea el lodo debe ser almacenado en relleno de seguridad, usados beneficiosamente para mejora de la tierra o se incineran. En este último caso, el fósforo en la ceniza debe ser controlada para evitar la descarga a cursos de agua.

Los lodos se pueden considerar como el precipitado de DBO o concentrado de la contaminación estos compuestos son casi pura agua y contienen un bajo porcentaje de materia solida.



**Figura 16.** Lodos primarios y secundarios de tratamiento de efluentes

El continuo aumento de la producción de la celulosa ha generado con ello un aumento en los residuos sólidos (lodos, dregs, grits, etc) y por lo tanto una creciente problemática sobre la disposición final que tendrán estos residuos.

Los dregs y grits son residuos de la industria de celulosa proveniente del proceso de recuperación de reactivos. Son impurezas provenientes del clarificador del licor verde y cal que no reacciona en el proceso de caustificación. Ambos materiales se recogen por separado en la industria, sin embargo se mezclan y lleva a un relleno sanitario. (ADC).

Estudios realizados en Brasil, que buscan la utilidad a residuos sólidos de empresas de celulosa indican que la mezcla puede ser utilizada para tratar suelos ácidos y suministrar nutrientes como el fósforo ya que poseen cantidades de estos elementos según la caracterización de los residuos Ver Tabla 7

**Tabla 7.** Caracterización de residuos de dregs y grits de industria de celulosa.

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| <b>Humedad</b>          | <b>52%</b> |
| <b>pH</b>               | 12         |
| <b>Materia organica</b> | 256 g/Kg   |
| <b>N</b>                | 0,5 g/Kg   |

|             |           |
|-------------|-----------|
| <b>P2O5</b> | 4,2 g/Kg  |
| <b>K2O</b>  | 8,3 g/Kg  |
| <b>CaO</b>  | 328 g/Kg  |
| <b>MgO</b>  | 19,4g/Kg  |
| <b>Mn</b>   | 2,4 g/Kg  |
| <b>Na</b>   | 43 g/Kg   |
| <b>Cu</b>   | 82 mg/Kg  |
| <b>Zn</b>   | 220 ng/Kg |

El poder neutralizante del grits es equivalente al de CaCO<sub>3</sub> (100%) mientras que el del dregs es aproximadamente 72% (Waldemar y Herrera 1986). Los valores medios de las mezclas aportan valores promedios. (Waldemar y Herrera 1986, Bergamín et al. 1994)

## 5. METODOLOGÍA

La planta de celulosa de fibra corta, Planta Santa Fe, posee 2 líneas de producción, las cuales funcionan en paralelo desde la llegada de la madera hasta la salida del producto final. La principales diferencias de ambas líneas es que una posee mayor capacidad de producción que otra y la mezcla de alimentación de madera es diferente (*Eucaliptus nitens/ Eucaliptus globulus*). como se observa en la Tabla 8

**Tabla 8.** Producción de Planta de celulosa Santa Fe de CMPC.

| <b>Celulosa fibra<br/>corta</b> | <b>Proporción<br/><i>Eucaliptus nitens/ Eucaliptus globulus</i></b> | <b>Producción anual<br/>ADT</b> |
|---------------------------------|---|---------------------------------|
| <b>Línea -1</b>                 | 30 / 70   | 370.000                         |
| <b>Línea -2</b>                 | 80 /20  | 1.120.000                       |

Se determinó el contenido de fósforo en ambas líneas por separado y el contenido de fósforo en los residuos industriales líquidos donde son tratados ambas líneas.

**Objetivo 1. Determinar el contenido de fósforo en materia prima, insumos y corrientes de salida en Planta Santa Fe.**

Se identificaron, para ambas líneas de producción de la fábrica de celulosa, las corrientes de entrada y salida como se indica en la Tabla 9 Una vez identificados los puntos de muestreo se realizó un plan que consistió en tomar en cada punto de entrada y salida una muestra diaria por 5 días para luego determinar el contenido de fósforo en cada una de ellas. Estas muestras fueron tomadas en condiciones normales del proceso productivo para ambas líneas.

Los días y horas de los muestreos se definieron de acuerdo a la disposición y regularidad del proceso en Planta Santa Fe y realizada por operadores del proceso

**Tabla 9.** Puntos de muestreo para la determinación de fósforo en planta de celulosa Santa Fe.

|         | <b>Muestra</b>                 | <b>Días de muestreo</b> |
|---------|--------------------------------|-------------------------|
| Línea 1 | Madera 70/30 (Globulus/Nitens) | 5                       |

|                |             |   |   |
|----------------|-------------|---|---|
|                |             | Cal                                     | 5 |
|                |             | Cal externa                             | 5 |
|                |             | Caliza                                  | 5 |
| <b>Entrada</b> | Línea 2     | Madera 20/80 (Globulus/Nitens)          | 5 |
|                |             | Cal                                     | 5 |
|                |             | Cal externa                             | 5 |
|                |             | Caliza                                  | 5 |
|                | Línea 1 y 2 | Agua proceso                            | 5 |
| <b>Salida</b>  | Línea 1     | Celulosa                                | 5 |
|                |             | Dregs                                   | 5 |
|                |             | Grits                                   | 5 |
|                |             | PPT - caldera recuperadora              | 5 |
|                |             | PPT - horno de cal                      | 5 |
|                | Línea 2     | Celulosa                                | 5 |
|                |             | Dregs                                   | 5 |
|                |             | Grits                                   | 5 |
|                |             | PPT- caldera recuperadora               | 5 |
|                |             | PPT - horno de cal                      | 5 |
|                | Línea 1 y 2 | Efluente tratamiento Primario           | 5 |
|                |             | Efluente tratamiento Secundario         | 5 |
|                |             | Lodos tratamiento primario y secundario | 5 |

### **Materia Prima:**

Se determinó la concentración de fósforo en la materia prima para cada línea de producción de Celulosa Planta Santa Fe.



**Figura 17.** Muestras de astillas que alimentan la planta de celulosa.

**Insumos:**

Se determinó el contenido de fósforo en los siguientes insumos que ingresan al proceso Industrial de la celulosa en Planta Santa Fe de CMPC en Línea 1 como en Línea 2: Agua de proceso, cal, caliza y cal externa.

Los diferentes reactivos químicos que ingresan al proceso no existe información de contenidos de fósforo en ello según su certificado de calidad por lo cual no se consideró para el balance global.



**Figura 18.** Insumos como cal, caliza y agua de proceso que ingresa a la planta de celulosa.

**Residuos Industriales Líquidos:**

Los efluentes que se generan en la planta de celulosa se obtienen a partir del aporte de la línea de producción tanto de línea 1 como de línea 2. Estos efluentes son tratados como uno solo y pasan por los tratamientos primarios y secundarios. Se determinó la concentración de fósforo en los efluentes de Santa Fe a la salida del tratamiento primario y salida del tratamiento secundario.



**Figura 19.** Muestra de residuos líquidos provenientes del industria de celulosa.

#### **Residuos Industriales Sólidos:**

Los residuos industriales sólidos que se generan en la planta de celulosa provienen de los lodos del tratamiento de efluentes, los Dregs, los Grits, y los PPT que son materiales finos provenientes de la caldera recuperadora y horno de cal capturados por precipitación electrostática.



**Figura 20.** Muestras solidas de residuos como dregs, grits, lodos orgánicos provenientes de la industria de celulosa.

Los polvos de PPT a determinar su concentración de fósforo son provenientes de la caldera recuperadora y hornos de cal de Línea 1 y Línea 2 de planta Santa Fe.



**Figura 21.** Muestra de polvos finos provenientes de PPT del horno de cal

**Producto Terminado:**

Se determinó el contenido de fósforo proveniente de las muestras de pulpas ya elaboradas que salen de la línea de secado. Estas muestras fueron obtenidas de Línea 1 y Línea 2 de planta Santa Fe.



**Figura 22.** Muestra de producto terminado. Celulosa salida de línea de secado.

**Procedimiento:**

Con el objetivo de estudiar las principales fuentes que aporten el contenido de fósforo en el ciclo industrial de la Celulosa, se determinó el aporte y las rutas de las diferentes entradas al sistema y el contenido de fósforo en las salidas para realizar el balance en el Proceso (ver Tabla 9)

Se determinó el contenido de fósforo a cada muestra puntual para luego estimar la concentración promedio de cada punto.

### **Método Analítico**

Se utilizó la técnica colorimétrica por Espectrofotometría de Absorción Molecular descrita en la norma "Standar Methods" 4500-P y norma chilena NCh2313/15.

Los ensayos fueron realizados en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo, ubicado en Planta Santa Fe, Gerencia de Operaciones de CMPC Celulosa.

- La hidrólisis ácida consiste en que una alícuota de muestra solubilizada, se le agrega 1 ml de ácido sulfúrico y 5 ml de ácido nítrico y se calienta en una placa calefactora hasta casi sequedad. Luego se le agregan 20 ml de agua desmineralizada.
- La neutralización consiste en agregar a la muestra, luego de sometida a la hidrólisis ácida, hidróxido de sodio en presencia de fenolftaleína, hasta leve coloración violeta. La muestra alcanzará un pH aproximado de 6 a 7.
- La muestra neutralizada se lleva a volumen de 100 mL y se saca una alícuota de 25 ml para hacerla reaccionar con 10 ml de reactivo molibdo-vanadato, quien le da la coloración amarilla a la muestra en donde la concentración de fosforo está directamente relacionada con la intensidad del color formado.

- La muestra coloreada es medida en un espectrofotómetro de absorción molecular a una longitud de 400-420 o 470 nm dependiendo de la sensibilidad y magnitud de la concentración.
- La curva de calibración se realiza a partir de una solución concentrada de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  de 100 mg/L. entre los 1 a los 20 mg/L.



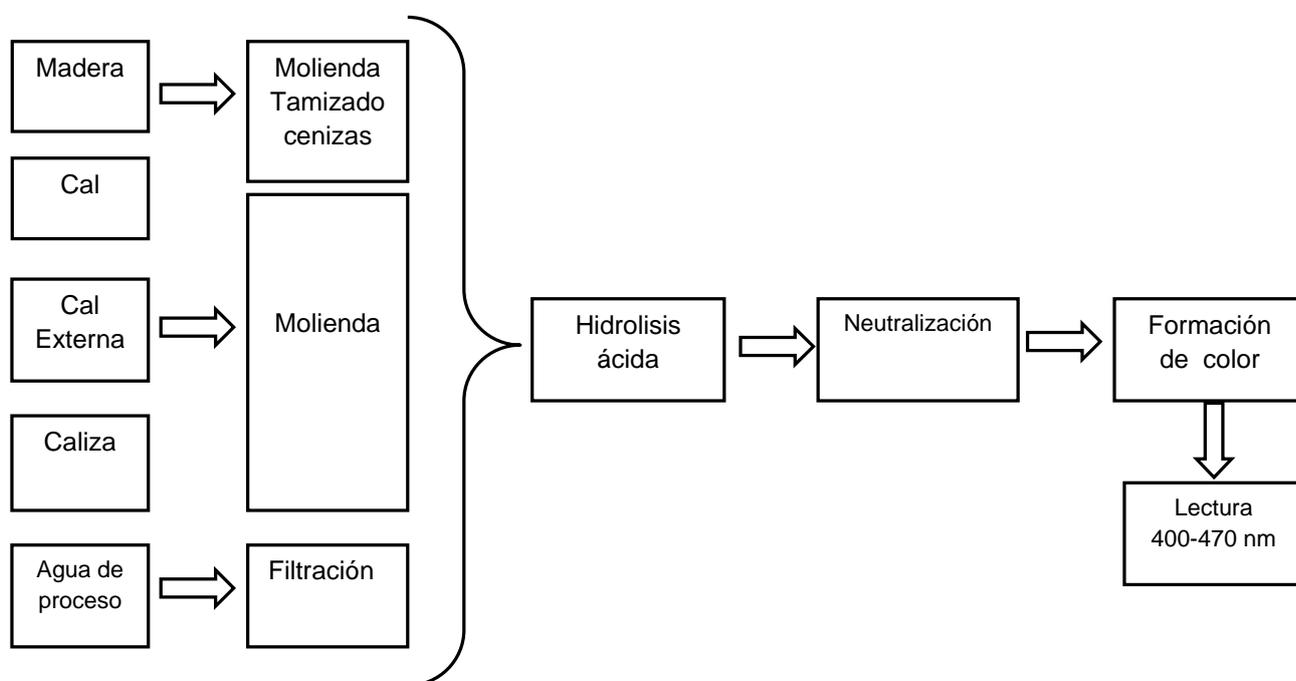
**Figura 23.** Procedimiento determinación de fósforo total.

### Entrada:

Identificados los diferentes puntos de muestreo de entrada al proceso, si siguió la con la procedimiento descrito en el diagrama de flujo (ver Figura 24).

La madera, cal externa, caliza y agua de proceso que ingresa a la planta se realizó un tratamiento de muestra, dependiendo de su matriz, se sometió a molienda, tamizado, cenizas o filtración.

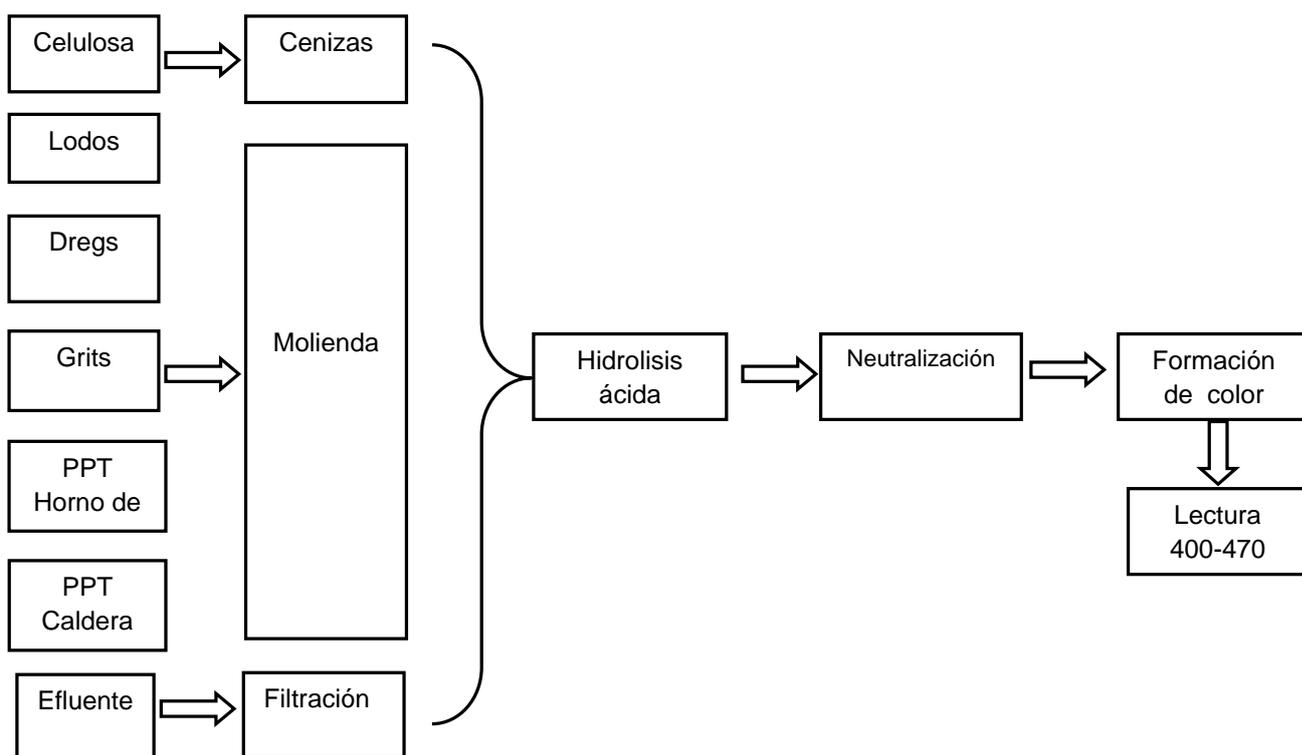
Luego de realizado el tratamiento de muestra de realizó con la hidrolisis ácida de la muestra, neutralización. Formación de color y lectura.



**Figura 24.** Determinación de fósforo muestras puntos de entrada a Industria

**Salida:**

Los puntos identificados en la salida del proceso son el producto como celulosa, lodos provenientes del tratamiento de efluentes primario y secundario, dregs- grits provenientes del proceso de caustificación, polvos PPT del horno de cal y caldera recuperadora y el efluente general.



**Figura 25.** Determinación de fosforo muestras puntos de salida de la Industria

La concentración de fósforo total fue expresada en mg/kg para las muestras de matrices solidas y mg/L para muestras de matrices liquidas.

La concentración de fósforo se calcula según la siguiente expresión para muestras sólidas

$$ppm(mg / Kg) = \frac{mg / L * 100 * fd}{W}$$

Donde:

**mg/L** : Concentración en mg/L de Fósforo.

**fd** : Factor de dilución aplicado.

**W** : Gramos (g) secos de muestra.

La concentración de fósforo se calcula según la siguiente expresión para muestras liquidas

$$ppm(mg / L) = mg / L * fd$$

Los puntos de la curva de calibración se toman de acuerdo a los mismos pasos que se describen en la metodología.

## **Objetivo 2. Realizar el balance de masa para el fósforo en la Planta Santa Fe de CMPC Celulosa**

En todo proceso industrial, como es el caso de la industria de la celulosa, se caracteriza por el uso de materias primas (madera) y de insumos (como agua, caliza, cal externa, entre otros). Todos estos materiales que ingresan al proceso son transformados en productos o residuos de salida.

El balance de masa es una verificación de la igualdad comparativa entre esas masas de entrada y salida en el sistema.

Una vez obtenidas las concentraciones en cada punto se obtuvieron los flujos con los cuales ingresan los insumos, materias y los flujos en las salidas del proceso, ya sea de los residuos líquidos, sólidos, caudales de salida de los efluentes del producto terminado.

Los datos de flujos se obtuvieron en las diferentes aéreas de operación de la industria de celulosa en condiciones de normal de trabajo.

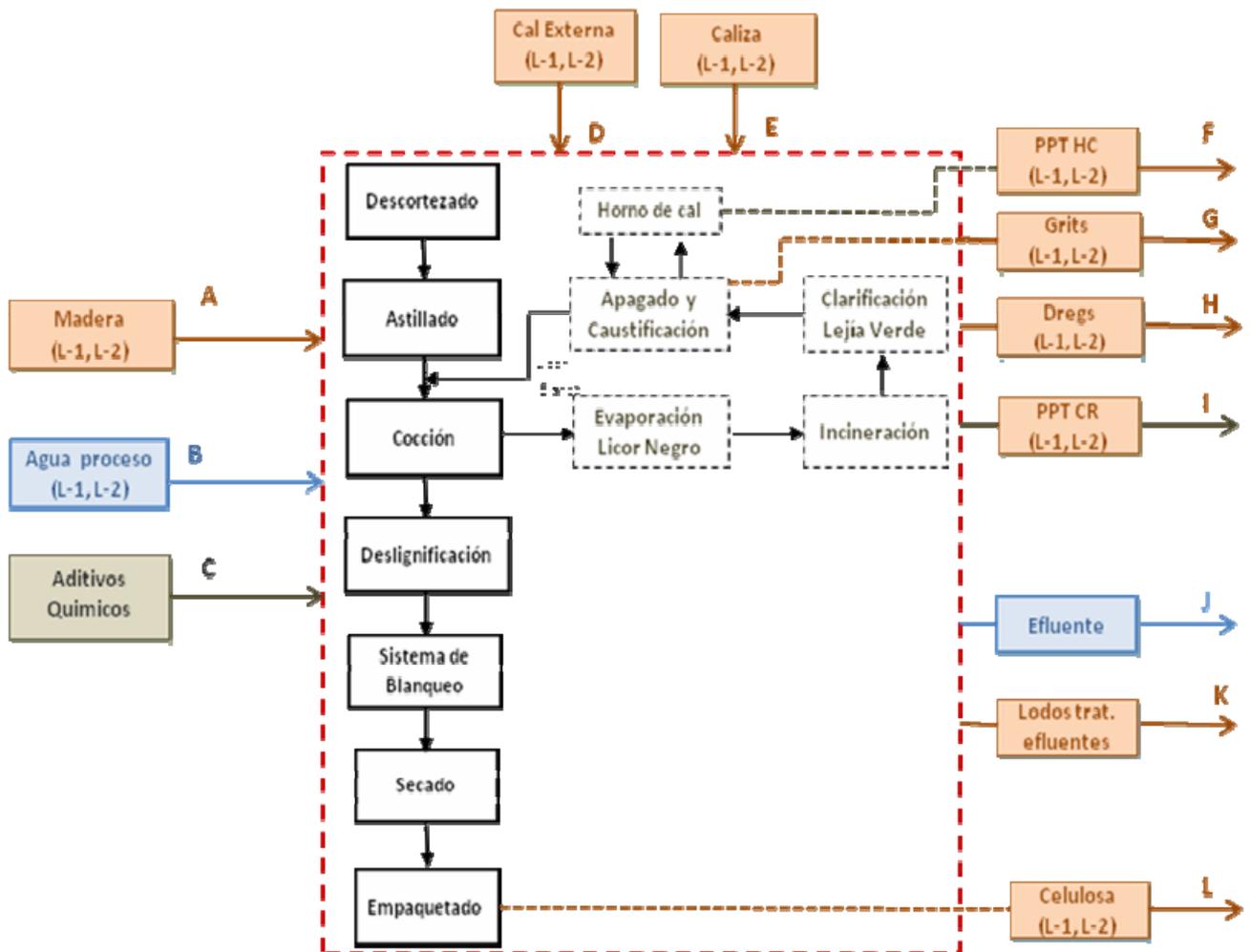
Por lo tanto si M es la masa.

$$M \text{ entrada} = M \text{ materia prima} + M \text{ insumo 1} + M \text{ insumo 2} + M \text{ insumo 3} + \dots$$

$$M \text{ salida} = M \text{ producto} + M \text{ residuo 1} + M \text{ residuo 2} + M \text{ residuo 3} + \dots$$

En el balance de masa:

$$\mathbf{M \text{ entrada} = M \text{ salida}}$$



**Figura 26.** Diagrama de flujo de industria de celulosa con los flujos de entrada y salida.

**Tabla 10.** Flujos, concentración y carga de fósforo en corrientes de entrada del proceso

| <b>Muestra</b>     | <b>Unidad del flujo</b> | <b>Valor del flujo</b> | <b>Concentración de P (ppm)</b> | <b>Carga de P g/ADT</b> |
|--------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| <b>Madera</b>      | Ton/día                 | a                      | Xa                              | A                       |
| <b>Agua</b>        | m3/día                  | b                      | Xb                              | B                       |
| <b>Proceso</b>     |                         |                        |                                 |                         |
| <b>Cal externa</b> | Ton/día                 | d                      | Xd                              | D                       |
| <b>Caliza</b>      | Ton/día                 | e                      | Xe                              | E                       |

**Tabla 11.** Flujos, concentración y carga de fósforo en corrientes de salida del proceso

| <b>Muestra</b>          | <b>Unidad del flujo</b> | <b>Valor del flujo</b> | <b>Concentración de P (ppm)</b> | <b>Carga de P g/ADT</b> |
|-------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| <b>PPT Horno de cal</b> | Ton/día                 | f                      | Xf                              | F                       |
| <b>Grits</b>            | Ton/día                 | g                      | Xg                              | G                       |
| <b>Dregs</b>            | Ton/día                 | h                      | Xh                              | H                       |
| <b>PPT</b>              | Ton/día                 | l                      | Xj                              | I                       |
| <b>Efluente</b>         | M3/día                  | j                      | Xj                              | J                       |
| <b>Lodo</b>             | Ton/día                 | k                      | Xk                              | K                       |
| <b>Celulosa</b>         | Ton/día                 | l                      | Xl                              | L                       |

Calculo de carga de fósforo en los diferentes flujos de entrada y salida:

Madera  $\Rightarrow$   $A = a * Xa$

### **BALANCE DE FOSFORO**

$$A + B + C + D + E = F + G + H + I + J + K + L$$

Donde A, B, C, D, E pertenecen a las cargas de fósforo que entran con las diferentes Corrientes de entrada y F, G, H, I, J, K, L pertenecen a las diferentes cargas de fósforo a la salida del proceso industrial.

Las cargas de fósforo se determinaron de manera global para la planta de celulosa, por ejemplo, para realizar el balance se consideró la carga de fósforo en la madera de alimentación tanto de línea 1 como de línea 2 y no de manera independiente. Para ello solo se sumaron el aporte de las 2 líneas para realizar el balance global de fósforo.

**Objetivo 3.** Evaluar la carga de fósforo aportado al río Biobío condicionado la normativa de emisión y norma de calidad secundaria.

Los escenarios fueron determinados de acuerdo al resultado del balance global de fósforo. Se planteó dos escenarios, el actual y se proyectó un segundo escenario en que había efectos, por ejemplo de Cambio Global en la disminución de caudal en el río.

**Escenario 1** *Condición actual en la industria de celulosa. Principal cargas de fósforo que aporta al cuerpo de agua del río Biobío, condicionado por la normativa de calidad secundaria.*

En el caso de los residuos líquidos se relacionó el contenido de fósforo con los límites estipulados en la normativa de calidad secundaria.

A partir de la carga de fósforo presente en el efluente, se calculó la concentración de fósforo en el río Biobío considerando la siguiente información.

- Concentración de fósforo en el río Biobío antes de la descarga: El valor de fósforo fue obtenido a partir de los antecedentes presentes en el plan de monitoreo del río Biobío que se lleva a cabo (centro EULA). La estación de medición fue en el sector de Coigue, ubicado a 5 kilómetros aguas arriba de la descarga de efluentes de planta Santa Fe.
- Caudal río Biobío: Obtenido a partir del monitoreo permanente y registrado por el Servicio General de Agua (DGA). Estación de monitoreo en el sector de Coigue 5 kilómetros de la descarga de la planta Santa Fe aguas arriba.

- Concentración de fósforo del efluente. Información que será proporcionada a partir de los objetivos 1 y 2 en el desarrollo del balance de masa de fósforo en la planta.
- Caudal Efluente: Valor de caudal promedio del efluente de Santa Fe típico en condiciones normales de operación.

El cálculo de la concentración de fósforo en el tramo BI-60 fue en base al balance de masa expresado como:

$$C_T = \frac{C_i * Q_i + C_E * Q_E}{Q_T}$$

Donde:

$C_T$ : Concentración de fósforo total en el río, después de la descarga

$C_i$ : Concentración de fósforo inicial en el río, antes de la descarga.

$Q_i$ : Caudal del río Biobío, antes de la descarga

$C_E$ : Concentración de fósforo presente en el efluente.

$Q_E$ : Caudal del efluente.

$Q_T$ : Caudal total, es decir  $Q_i + Q_E$ .

**Escenario 2:** *Análisis de sensibilidad. Efecto en la concentración de fósforo en la variación del caudal del río Biobío, por motivo del cambio climático. Relación con la normativa de calidad secundaria.*

- Se calculó la concentración de fósforo en el río Biobío, asumiendo como escenario la disminución del caudal, de esa manera cuantificar el cambio de concentración de fósforo en el tramo de donde se realiza la descarga del efluente.
- Para el análisis de sensibilidad se modificó el caudal del río Biobío hasta que no se cumpliera la normativa secundaria de concentración de fósforo, estableciendo así un caudal crítico para la concentración límite de 0,069 mg/L.
- Se trabajó con 3 caudales. Caudal de marzo, agosto y diciembre (que son los meses que corresponden a períodos de estiaje, crecidas y deshielos).

Para el cálculo de la concentración de fósforo se utiliza la misma fórmula que en el escenario 1, pero esta vez se modificó el caudal inicial  $Q_i$ , de manera de disminuirlo hasta llegar a la concentración crítica para la normativa de calidad. " $Q_i$  - %reducción"

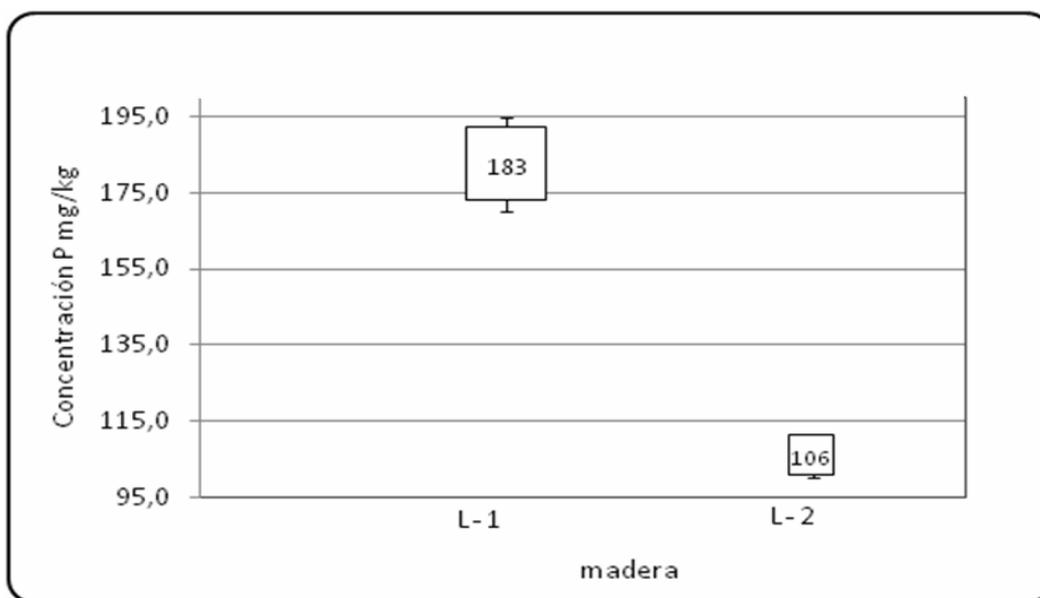
La concentración de fósforo calculada, como primera aproximación, se cumple bajo las siguientes condiciones: el caudal y la concentración de fósforo del efluente es constante en el tiempo, el uso del suelo se mantiene constante por ende la concentración de fósforo inicial es la misma, la adición del efluente al río es una mezcla perfecta, el fósforo es conservativo en el cuerpo de agua.

## 6 .RESULTADOS

### 6.1 CONCENTRACION DE FOSFORO

En la Figura 27 se observa la concentración de fósforo en la madera que alimenta línea-1 183 mg/kg, como en línea-2 106 mg/kg. La concentración de línea 1 posee una proporción mayor de *Eucaliptus globulus* que de *Eucaliptus nitens*.

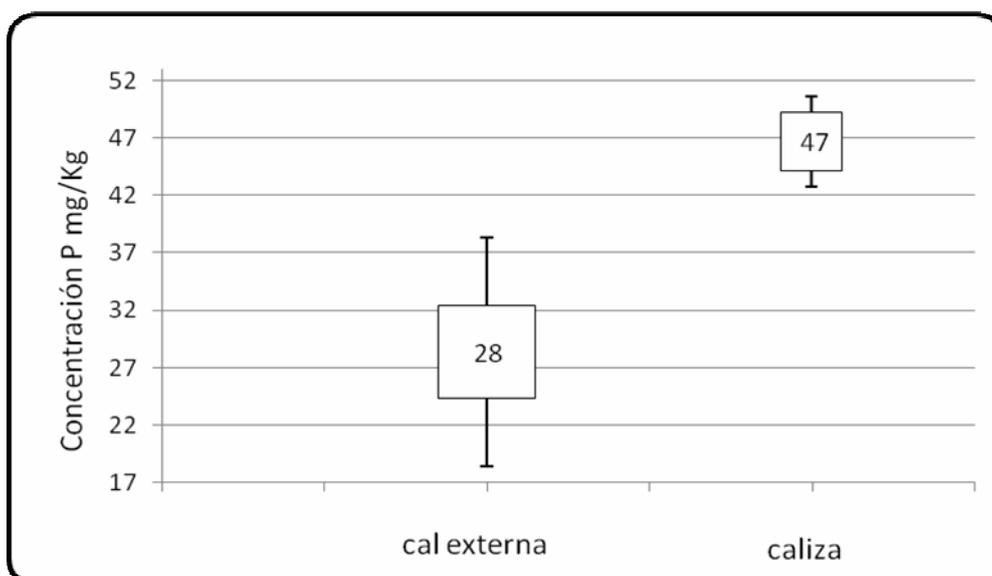
La concentración corresponde al promedio de las 5 muestras obtenidas de los 5 días de muestreo para la medición, donde la variabilidad corresponde a unidades de desviación estándar. Para línea 1 es de 12,3 mg/kg y para línea 2 corresponde a 1,5 mg/kg.



**Figura 27:** Concentración de fósforo (mg/Kg) en madera de Línea 1 y Línea.

En la Figura 28 se observa la concentración de fósforo en cal externa con 28 mg/Kg y caliza con una concentración de 47 mg/kg. Es la misma concentración para ambas líneas de producción ya que el insumo que se incorpora es el mismo.

La variabilidad de la medición de fósforo en la cal externa es de 14,8 mg/kg y la caliza es menor, alcanzando los 3,3 mg/kg de fósforo. Las concentraciones de estos insumos son más bajas en comparación a las concentraciones de la madera que entra al proceso.

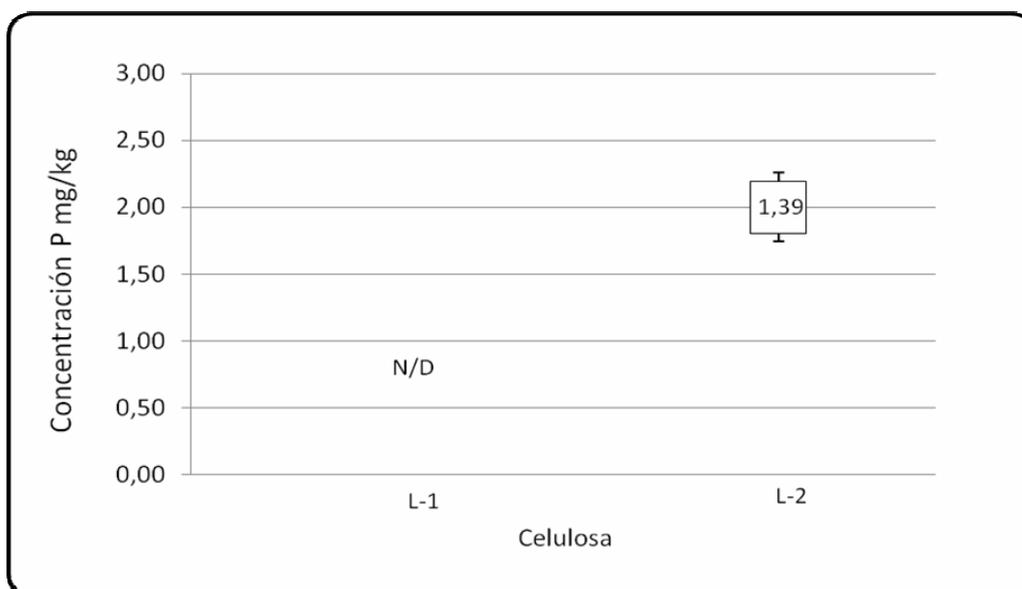


**Figura 28:** Concentración de fósforo (mg/kg) en cal externa y caliza.

El agua de proceso no registró presencia de fosforo, por lo cual no se considera en términos de carga que aporte contenido de este elemento.

Los insumos químicos como el peróxido de hidrogeno, sulfato de aluminio, metanol, ácido sulfúrico, clorato de sodio e hipoclorito de sodio no registran valores de fósforo en sus hojas de seguridad, por lo cual no se consideró en términos de fuentes que aporten contenidos de este elemento ni tampoco en el posterior balance.

En la Figura 29 se observa la concentración de fósforo en el producto de celulosa que sale de la línea, que arrojó una concentración de 1,39 mg/kg para línea 2, y línea 1 donde no se detectó concentración de fósforo en el producto. La variabilidad asociada a la concentración medida en los 5 días de muestreo indicó un valor de 0,3 mg/kg.



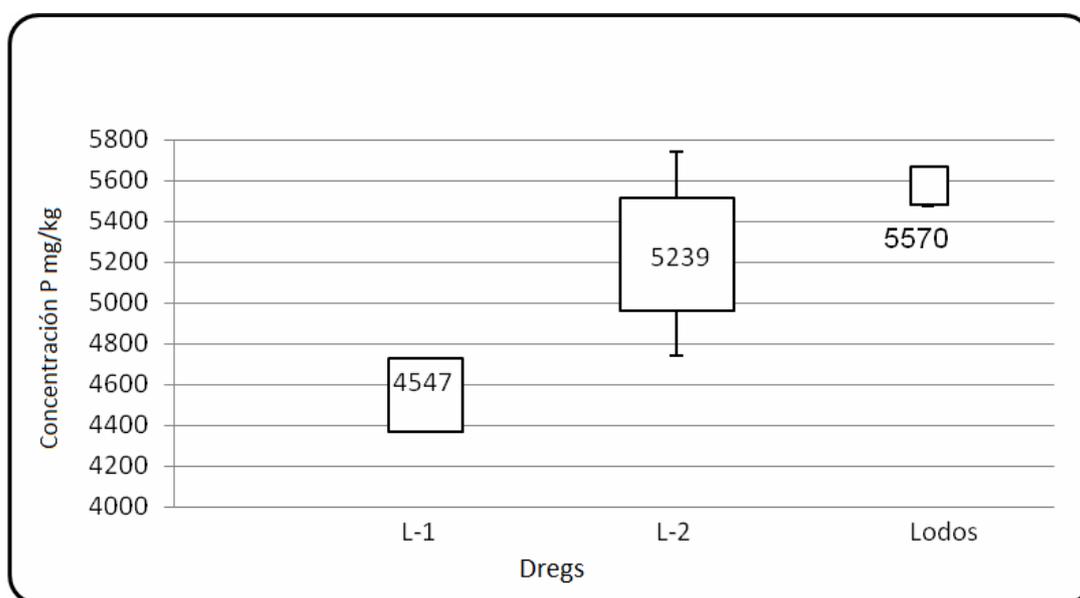
**Figura 29:** Concentración de fósforo (mg/kg) en producto de celulosa de línea 1 y línea 2.

En la Figura 30 se observa la concentración de fósforo en los dregs de línea 1 y línea 2 con 4547 y 5239 mg/kg de fósforo. Las concentraciones de fósforo son altas ya que en este proceso de recuperación de reactivos se acumulan una serie de elementos químicos. El fósforo se elimina con las purgas de los lodos que son retenidos por precipitación y cambio de pH que sufre.

Las variabilidad asociadas a las concentraciones indican que para dregs línea 1 fue de 227 mg/kg, línea 2 fue de 2239 mg/kg. Esta variabilidad indica que hay

diferencias significativas en las concentraciones de fósforo en los diferentes días de muestreo para línea 2. Las concentraciones de fósforo no son constantes y van desde los 2857 hasta los 8930 mg/kg. (Ver Tabla 12)

Los lodos del tratamiento primario y secundario de efluentes indican una concentración de 5570 mg/kg. Su variabilidad se determinó en 99 mg/kg de fósforo las que son bajas en relación al punto de dregs de línea 2.



**Figura 30:** Concentración de fósforo (mg/kg) residuos de caustificación, dregs, de línea 1 y línea 2 y lodos (orgánicos) del tratamiento de efluentes.

En la Figura 31 se observa la concentración de fósforo en residuos de caustificación (grits), tanto de línea 1 como línea 2 donde alcanzó los 5539 mg/kg y 14800 mg/kg de fósforo. Es una cantidad importante de fósforo que presentan

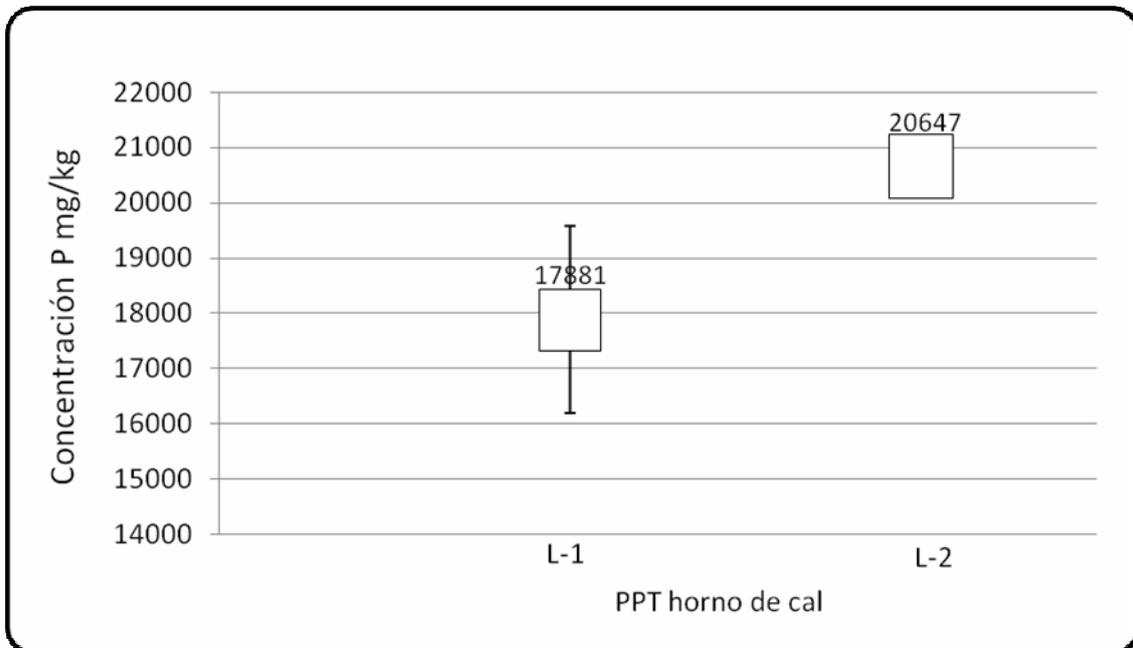
los grits, específicamente en línea 2 donde la concentración es más que el doble que línea 1. Esto se atribuye principalmente por la capacidad de producción de línea 2 por ende una mayor concentración es en el circuito de recuperación de reactivos. La variabilidad asociada a las concentraciones de fósforo en los diferentes días de muestreo indican que para línea 1 presento 675 mg/kg y 1265 para grits de línea 2.



**Figura 31:** Concentración de fósforo (mg/kg) residuos de caustificación, específicamente en residuos de grits de línea 1 y línea 2.

La Figura 32 muestra la concentración de los polvos de PPT en el horno de cal de línea 1 y línea 2 donde alcanzan valores de 17881 mg/kg de fósforo y 20647 mg/kg. Estas concentraciones de fósforo en relación a los otros puntos de muestreo.

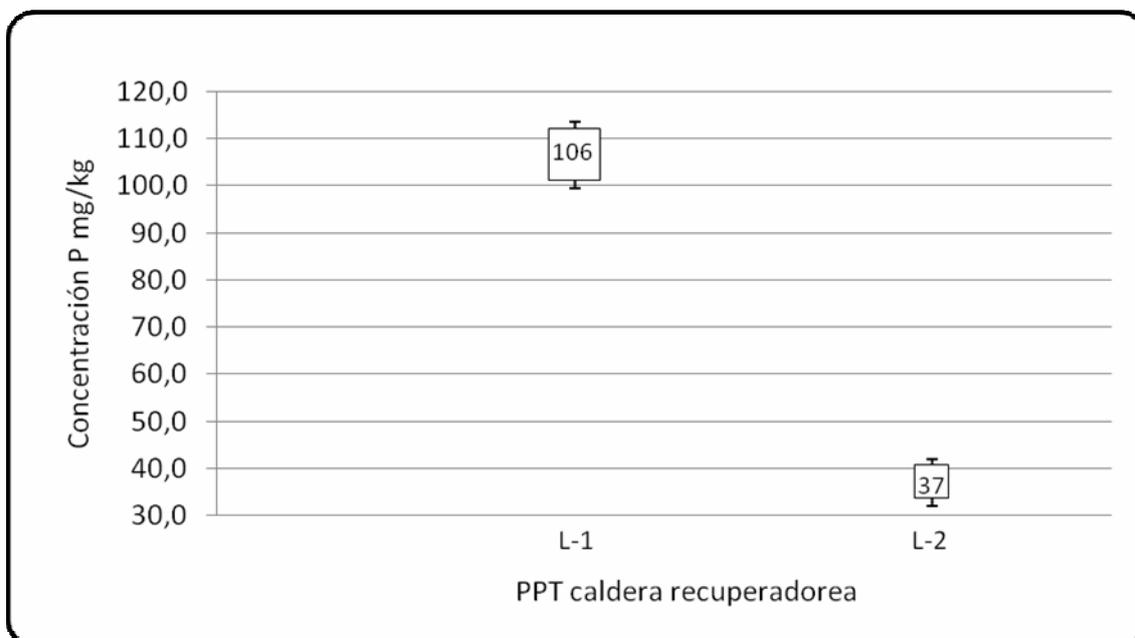
La variabilidad asociada a la medida de fósforo en los 5 días de muestreo indican que para línea 1 fue de 1690mg/kg y línea 2 cercano s los 98 mg/kg.



**Figura 32:** Concentración de fósforo (mg/Kg) en los polvos del horno de cal PPT

La Figura 33 muestra la concentración de fosforo en los polvos de PPT provenientes de la caldera recuperadora de la planta de celulosa, tanto de línea 1 como de línea 2. Las concentraciones de ambas líneas son más bajas en relación a los otros puntos de muestreo. La caldera de línea 1 presenta una mayor

concentración de fósforo y su variabilidad se estima en 7 mg/kg y línea 2 presenta 1 mg/kg como variabilidad.

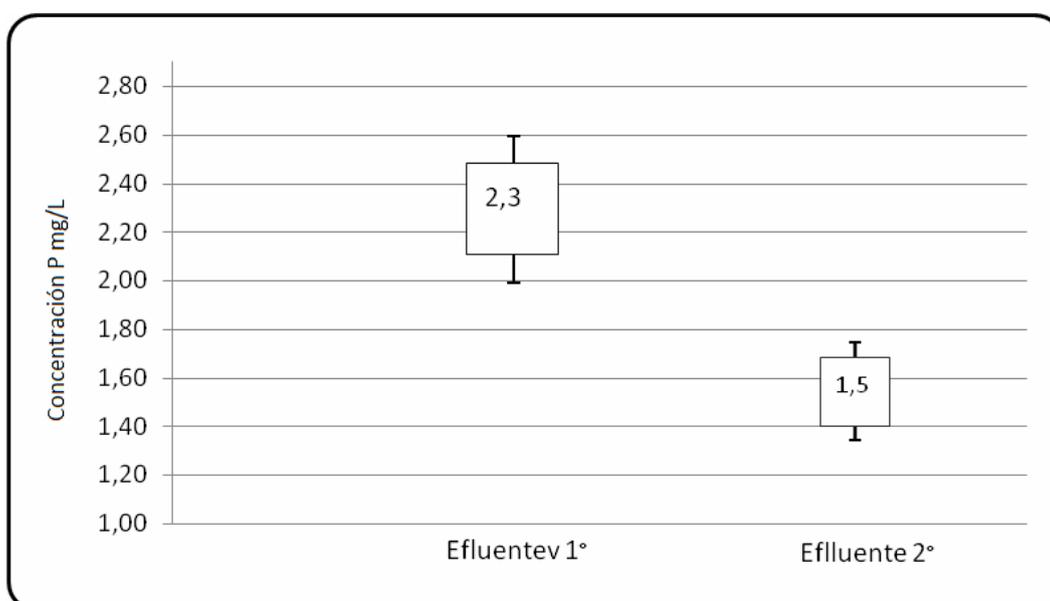


**Figura 33:** Concentración de fósforo (mg/kg) en los polvos caldera recuperadora PPT

En la Figura 34 se observa la concentración de fósforo que presenta el efluente a la salida del tratamiento primario con 2,3 mg/Kg y el tratamiento secundario con 1,5 mg/kg. La concentración de fósforo varía ya que el tratamiento secundario

consume nutrientes en su proceso biológico, lo que produce una baja en la concentración de fósforo.

La variabilidad asociada a la concentración indica un valor de 0,26 mg/kg para el tratamiento primario y 0,07 para la concentración de fosforo para el tratamiento secundario



**Figura 34:** Concentración de fósforo (mg/kg) en los efluentes del proceso en el tratamiento primario y secundario.

**Tabla 12.** Rango de concentración de fósforo presente en los 5 días de muestreo.

| <i>Muestra</i>          | <i>Días de muestreo</i> | <i>Unidad de medida</i> | <i>Rango de concentración</i> |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| Mezcla entrada L1 70/30 | 5                       | mg/kg                   | 164,4 - 194,0                 |

|   |       |   |       |               |
|---|-------|---|-------|---------------|
| <i>(Globulus/Nitens)</i>                |       |   |       |               |
| Mezcla entrada L2                       | 20/80 | 5 | mg/kg | 103,5 - 107,2 |
| <i>(Globulus/Nitens)</i>                |       |   |       |               |
| Agua proceso L-1                        |       | 5 | mg/L  | N/D           |
| Agua proceso L-2                        |       | 5 | mg/L  | N/D           |
| Cal externa L-1                         |       | 5 | mg/kg | 18,7 - 54,2   |
| Cal externa L-2                         |       | 5 | mg/kg | 18,7 - 54,2   |
| Caliza L-1                              |       | 5 | mg/kg | 44,3 - 52,2   |
| Caliza L-2                              |       | 5 | mg/kg | 44,3 - 52,2   |
| Efluente Tratamiento Primario           |       | 5 | mg/L  | 1,94 - 2,64   |
| Efluente Tratamiento Secundario         |       | 5 | mg/L  | 1,44 - 1,62   |
| Lodos Tratamiento primario y secundario |       | 5 | mg/kg | 5451 - 5721   |
| Dregs (Línea 1)                         |       | 5 | mg/kg | 4307 - 4798   |
| Grits (Línea 1)                         |       | 5 | mg/kg | 4396 - 6176   |
| Dregs (Línea 2)                         |       | 5 | mg/kg | 2858 - 8220   |
| Grits (Línea 2)                         |       | 5 | mg/kg | 12510 - 15812 |
| PPT- caldera recuperadora (Línea 1)     |       | 5 | mg/kg | 95,0 - 112,5  |
| PPT -caldera recuperadora (Linea2)      |       | 5 | mg/kg | 35,38 - 39,43 |
| PPT - horno de cal (Línea 1)            |       | 5 | mg/kg | 16468 - 19703 |
| PPT - horno de cal (Línea 2)            |       | 5 | mg/kg | 20528 - 20782 |
| Celulosa (Línea 1)                      |       | 5 | mg/kg | N/D           |
| Celulosa (Línea 2)                      |       | 5 | mg/kg | 1,10 - 1,91   |

La Tabla 12 muestra el rango de concentraciones presente en cada punto de muestreo, indicando cuales son las que tienen mayor variabilidad en la concentración.

## 6.2 BALANCE DE FOSFORO

En la Tabla 13 se observan los flujos de entrada y salida que presenta el proceso, proporcionados por planta CMPC Santa Fe.

Los flujos descritos son valores típicos en condiciones normales de operación que registra la industria.

**Tabla 13.** Flujos de entrada y salida considerados en el proceso industrial de la planta de celulosa.

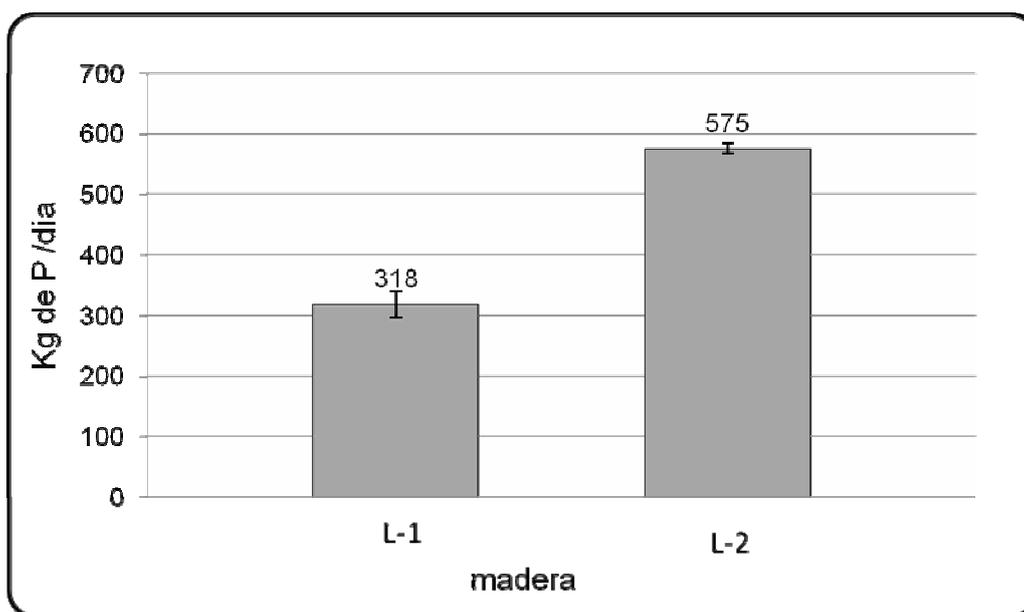
|   | <b>Muestra</b>                               | <b>Unidad de medida</b> | <b>Valor de flujo</b> |
|---|--|-------------------------|-----------------------|
| <b>Entrada</b>                          | Mezcla entrada L1 70/30<br>(Globulus/Nitens) | ton/día                 | 1742                  |
|   | Mezcla entrada L2 20/80<br>(Globulus/Nitens) | ton/día                 | 5448                  |
|   | Agua proceso L-1                             | m3/día                  | 150000                |
|   | Agua proceso L-2                             | m3/día                  |                       |
|   | Cal externa L-1                              | ton/día                 | 6,7                   |
|   | Cal externa L-2                              | ton/día                 | 15                    |
|   | Caliza L-1                                   | ton/día                 | 9                     |
|   | Caliza L-2                                   | ton/día                 | 23                    |
|   | <b>Salida</b>                                | Efluente primario       | m3/día                |
| Efluente secundario                     |  | m3/día                  | 134400                |
| Lodos Tratamiento primario y secundario |  | ton/día                 | 30                    |
| Dregs (Línea 1)                         |  | ton/día                 | 5,5                   |
| Grits (Línea 1)                         |  | ton/día                 | 6,5                   |
| Dregs (Línea 2)                         |  | ton/día                 | 15,3                  |
| Grits (Línea 2)                         |  | ton/día                 | 19,5                  |
| PPT- caldera recuperadora (Línea 1)     |  | ton/día                 | 0,4                   |
| PPT -caldera recuperadora (Linea2)      |  | ton/día                 | 0,8                   |
| PPT - horno de cal (Línea 1)            |  | ton/día                 | 0,6                   |
| PPT - horno de cal (Línea 2)            |  | ton/día                 | 5,5                   |
| Celulosa (Línea 1)                      |  | ton/día                 | 1014                  |
| Celulosa (Línea 2)                      |  | ton/día                 | 3050                  |

\*Para el balance global de fósforo no se considera la carga del efluente primario

- **Cargas de fósforo a la entrada.**

La Figura 35 indica la carga de fósforo que ingresa a la industria junto con la materia prima, diferente proporción de madera *Eucaliptus nitens* y *Eucalitus*

*glubulus* (30/70 L-1 y 80/20 L-2). La mayor carga de fósforo lo presenta línea 2 con 575 kg de fósforo al día. La variabilidad asociada al flujo de fósforo que ingresa para línea 1 es de 21,4 kg de P al día y para línea 2 es de 8,4 kg de fósforo al día en los 5 días de muestreo a la entrada de madera a la industria. El aporte total de fósforo como materia prima a la industria sería de 893 kg de P al día.

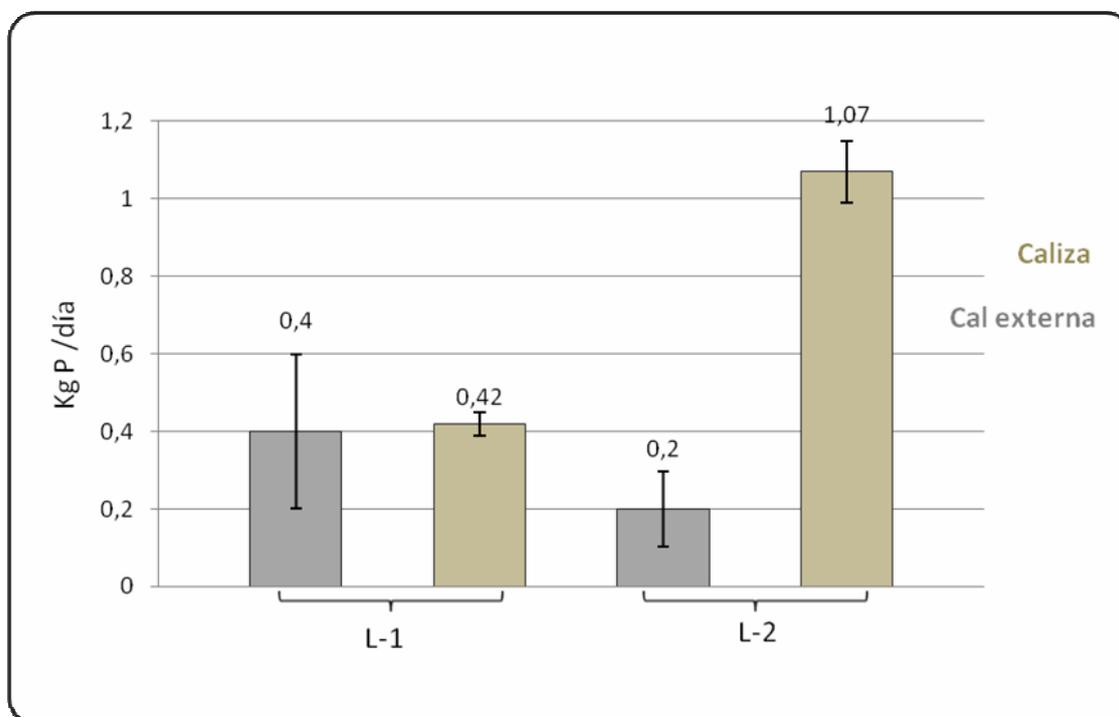


**Figura 35:** Carga de fósforo, en kg de P al día, que ingresa a la industria junto con la madera en ambas líneas de producción.

La Figura 36 muestra la carga de fósforo que ingresa junto con los insumos de cal externa al circuito de producción. Ambas cargas de fósforo son bajas en relación a la carga que aporta la madera. La variabilidad asociada al flujo que ingresa junto con la cal es de 0,1 kg P/día para línea 1 y 0,2 kg P/día para línea 2. El aporte

total de fósforo que presenta la cal externa que ingresa al proceso industrial es de 0,6 kg P/día.

También en la Figura 36 se indica la carga de fósforo que aporta el flujo de caliza en el proceso. Al igual que la carga de cal externa, estos son aportes bajos de fósforo en relación a la carga que aporta la madera ya que la suma de ambas líneas no supera los 2 kg P/día. La variabilidad asociada a el aporte de caliza en línea 1 y línea 2 es menor a 0,1 kg de P/día.

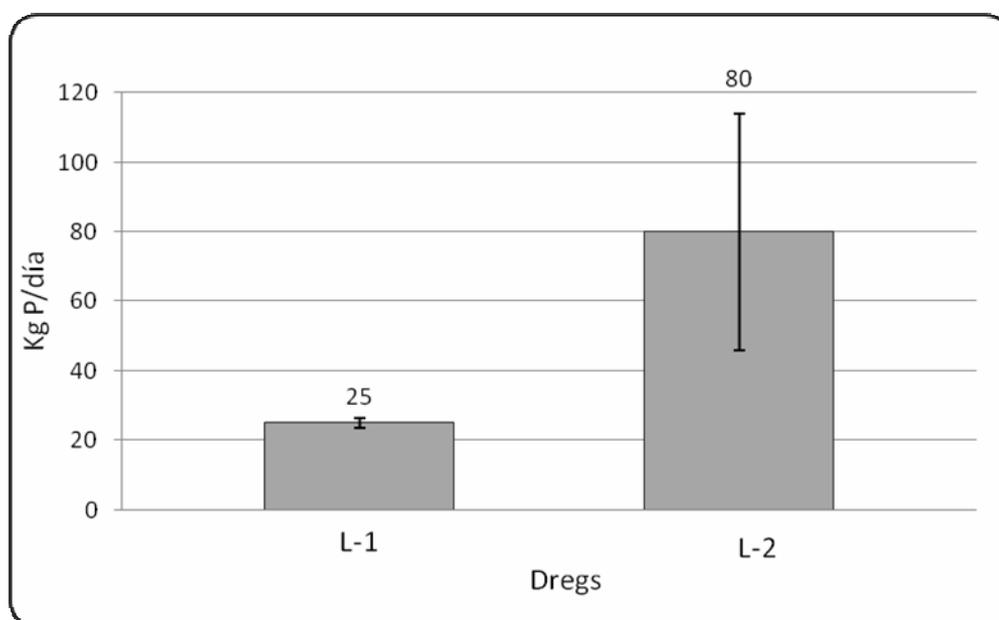


**Figura 36:** Carga de fósforo que ingresa junto con la cal externa en ambas líneas de producción.

- **Carga de fósforo a la salida**

La Figura 37 indica la carga de fósforo que sale del proceso productivo junto con los residuos dregs. La mayor carga de fósforo la proporciona línea 2 con 80 kg de

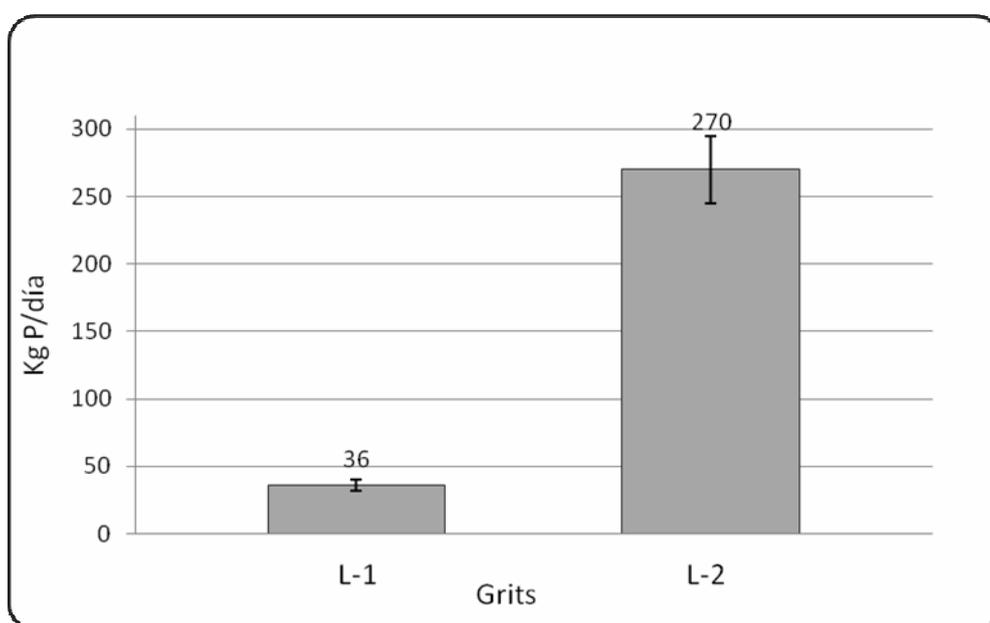
fósforo por día, mientras que línea 1 aporta con 25 kg de fósforo al día. La variabilidad asociada a la carga de fósforo para línea 1 es de 1 kg P/día mientras que para línea 2 fue de 34 kg P/día, presentado una mayor variación de carga en los 5 días que se monitorearon los puntos escogidos del proceso. La variabilidad es alta e indica las variaciones presentes en el proceso productivo. El fósforo que es aportado principalmente en la madera se extrae en el proceso de cocción y es luego conducido, junto con el licor negro, al proceso de concentración, incineración y solubilización para obtener licor blanco.



**Figura 37:** Carga de fósforo sale junto con los residuos dregs en ambas líneas de producción.

La Figura 38 indica la carga de fósforo que sale junto con el flujo de grits, provenientes del proceso de recuperación de reactivos o proceso de caustificación. El mayor aporte de fósforo se registra en línea 2 con 270 kg de fósforo al día en relación con los 36 kg de fósforo al día que aporta línea 1. La variabilidad relacionada con las carga de fósforo indica 4 kg P/día para línea 1 y

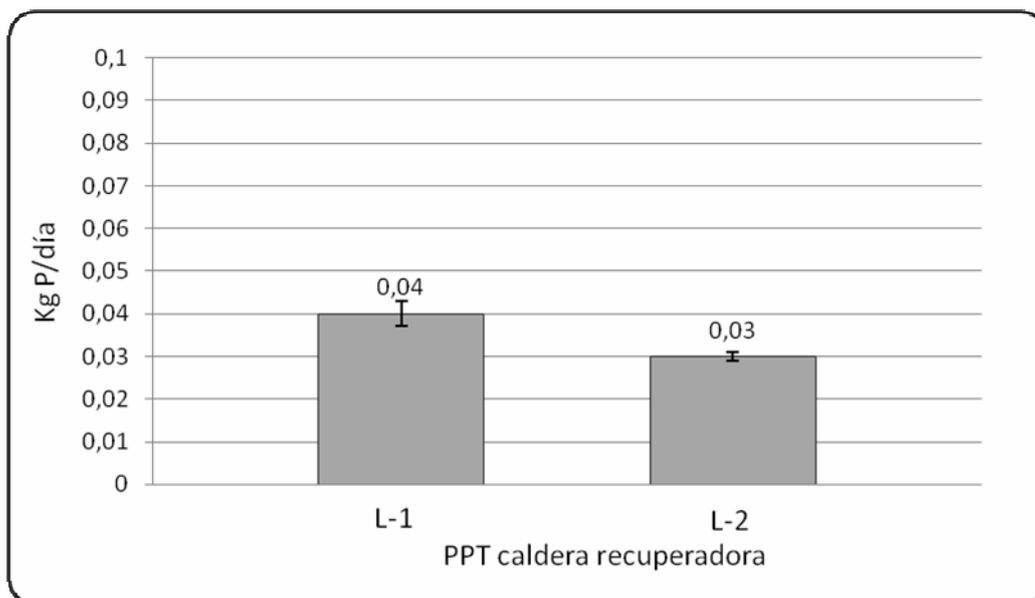
línea 2 con 25 kg P/día. Al igual que en los flujos de dregs, las cargas en esta área del proceso es alta ya que se concentra el fósforo proveniente de la madera y proceso de cocción. En el caso de los grits se le suma la cal que proviene del horno, ya que presenta altos niveles de fósforo. En el punto de apagado de cal, el fósforo precipita con el calcio proveniente de la cal bajo, la condición de pH básico.



**Figura 38:** Carga de fósforo sale en ambas líneas de producción junto con los residuos sólidos Grits.

La Figura 39 indica las cargas de fósforo que aportan los flujos de los polvos de la caldera recuperadora, que provienen de la incineración del licor negro, que son captados por los precipitadores electrostáticos. Los polvos no entregan un aporte significativo de fósforo ya que la suma de ambas líneas de producción no suman más de 0,1 Kg de fósforo al día. Esto es principalmente porque las

concentraciones de fósforo no eran altas y tampoco existen flujos de salida significativos para que el aporte de fósforo sea alto. La variabilidad asociada a la carga de fósforo en los días de monitoreo fue menor que 0,01 hg P/día en ambas líneas de producción.

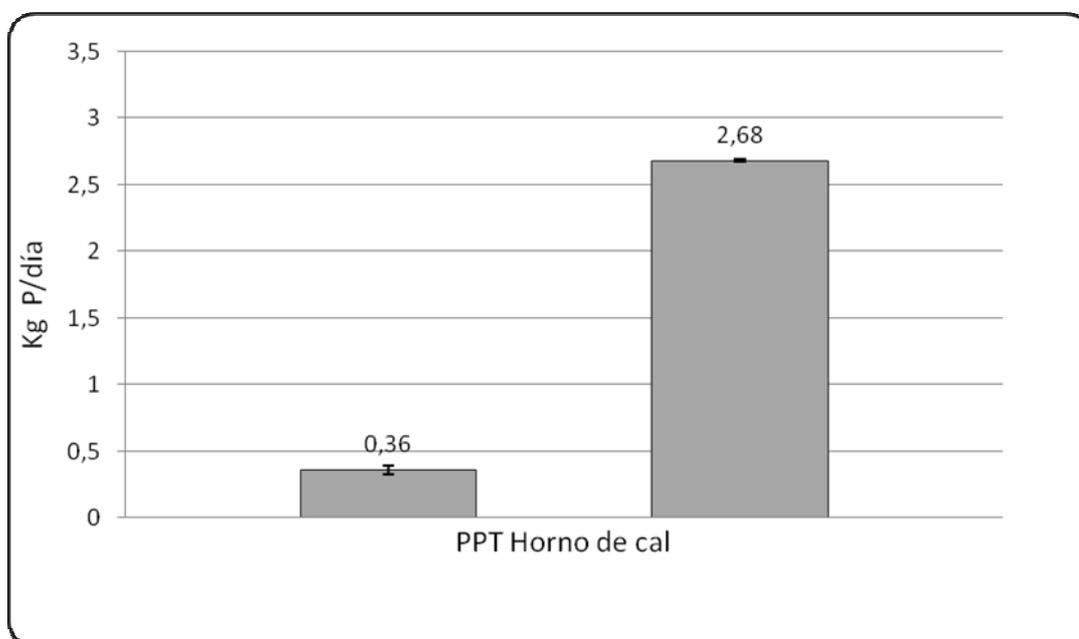


**Figura 39:** Carga de fósforo que aportan los sólidos suspendidos al aire de los precipitadores electrostáticos de la caldera recuperadora de ambas líneas de producción.

La Figura 40 indica la carga de fósforo que aportan los flujos de polvos provenientes del horno de cal de ambas líneas. Los lodos de cal que provienen del proceso de caustificación son ingresados al horno para generar nuevamente cal y reincorporarla en el proceso. La cal que se genera, acumula el fósforo del proceso

de caustificación por lo que presenta altas concentraciones. El material particulado que pasa los precipitadores electrostáticos presenta altas concentraciones pero como los flujos son bajos las cargas de fósforo son bajas en relación a otros puntos de salida como los dregs y grits.

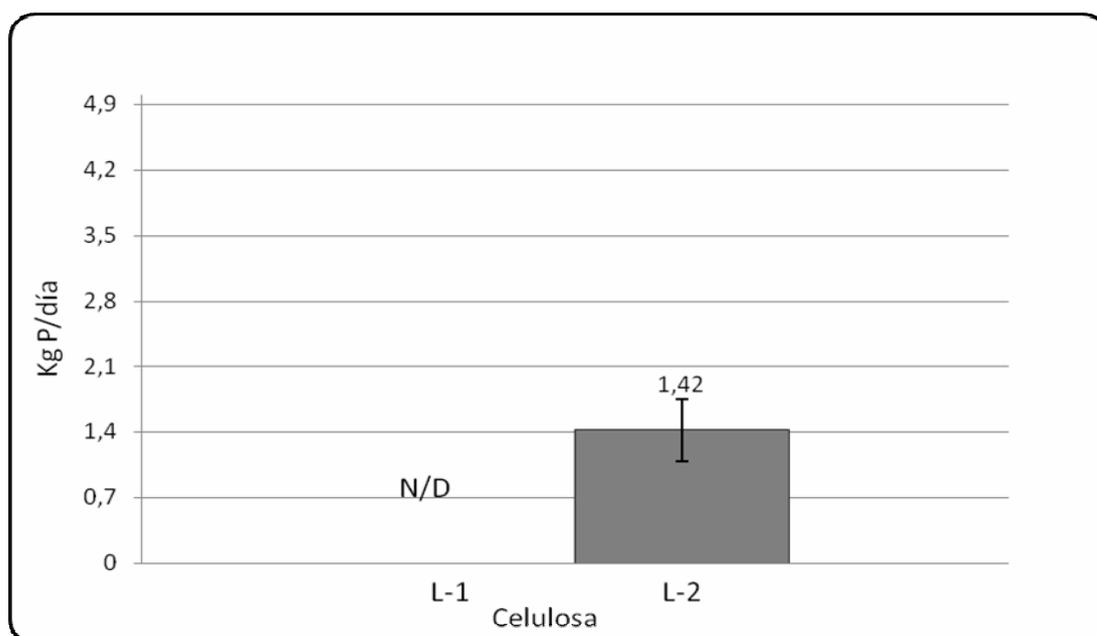
Las cargas que aportan los polvos de línea 1 son de 0,36 Kg de fósforo al día mientras que línea 2 presenta 2,68 Kg fósforo al día. Las variabilidad asociadas a las cargas de fósforo en estos puntos son menores a 0,1 kg P/día en ambas líneas de producción.



**Figura 40** Carga de fósforo que aportan los sólidos suspendidos al aire de los precipitadores electroestáticos del horno de cal de ambas líneas de producción.

La carga de fósforo que aporta el flujo de celulosa para línea 2 es de 1,42 Kg de fósforo /día, mientras que línea 1 como no detectó concentración de fósforo su carga se anula. La variabilidad asociada a la carga de fósforo en la celulosa de línea 2 en los 5 días de monitoreo que incluyó este trabajo fue de 0,33 Kg de fósforo al día. La carga de fósforo en este punto es baja en relación a las

indicadas en los puntos de salida de en el área de recuperación de reactivos, debido a que el fósforo presente en la madera ya fue extraído en las diferentes etapas de cocción, lavado y blanqueo.

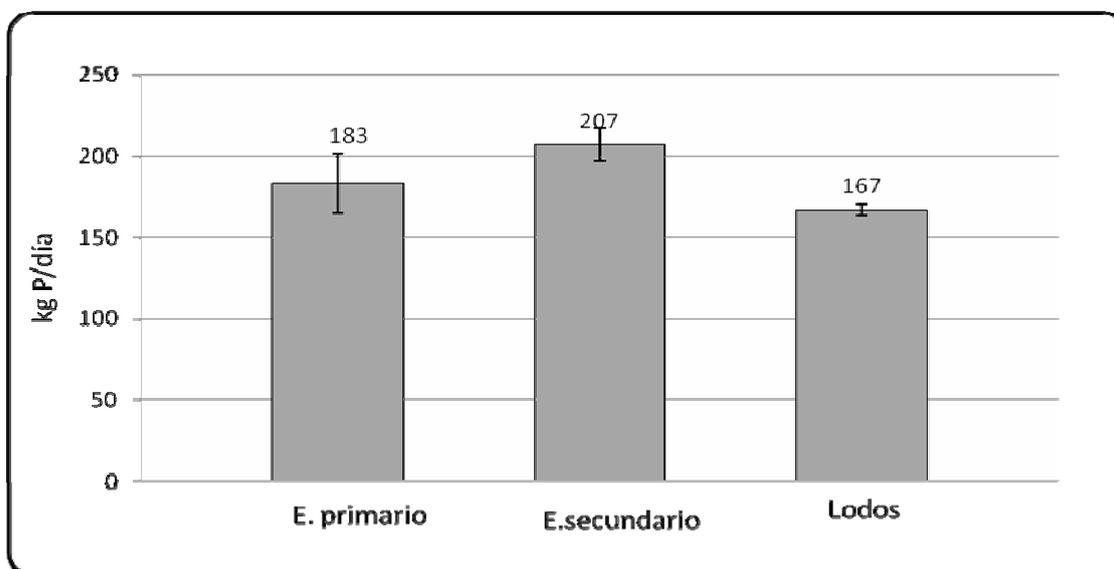


**Figura 41** Carga de fósforo que aporta el producto de celulosa en ambas líneas de producción.

La Figura 42 muestra las cargas de fósforo que aportan al caudal del efluente de la industria. La carga de fósforo es de 183 Kg de P/día a la salida del tratamiento primario, y de 207 Kg P/día a la salida del tratamiento secundario. Si bien la concentración disminuye del primario al secundario, la carga de fósforo en los efluentes presenta un leve aumento en el efluente secundario.

Para calcular el balance de fósforo de la industria, solo se considera como flujo de salida el efluente del tratamiento secundario, ya que ésta carga de fósforo es la que sale de proceso y se dirige posteriormente al río Biobío.

La Figura 42 también muestra la carga de fósforo que aportan los lodos del tratamiento primario y secundario donde posee 167 kg de fósforo/día. La variabilidad asociada a la carga de fósforo en los días de monitoreo fue de 3 kg de P/día.



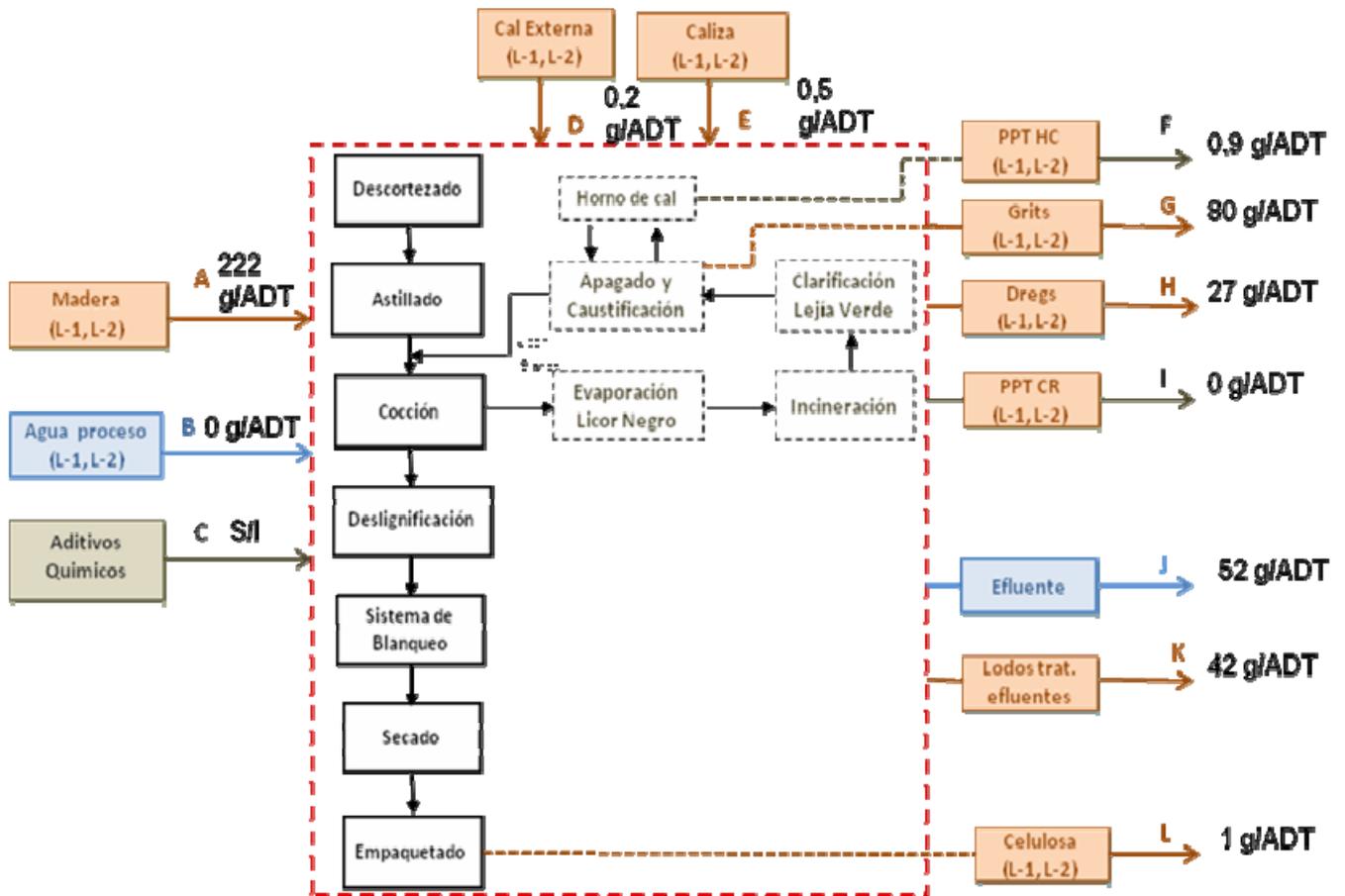
**Figura 42:** Carga de fósforo que aporta los efluentes del proceso y los lodos provenientes del tratamiento primario y secundario de los efluentes.

Las unidades de medida, típicas de una industria de celulosa, se registran en base a las toneladas secas al aire o también llamadas ADT. Las cargas de fósforo determinadas a la entrada y salida del sistema se expresaron como g/ADT para realizar el balance global de fósforo.

En la Tabla 14 se indican las cargas de fósforo globales por materia prima insumos residuos y productos de salida. De esta manera se sumaron las cargas de línea 1 y línea 2 en los diferentes puntos para estimar el balance.

**Tabla 14.** Cargas de fósforo expresadas en g/ADT para estimar el balance global de la industria de celulosa.

|                | <i>Puntos de muestreo</i>                     | <i>Carga<br/>kg/día</i> | <i>Carga<br/>g/ADT</i> |
|----------------|---|-------------------------|------------------------|
| <b>Entrada</b> | Madera (Línea 1 y Línea 2)                    | 893                     | 222                    |
|                | Agua proceso                                  | 0                       | 0                      |
|                | Cal externa                                   | 0,6                     | 0,2                    |
|                | Caliza  | 1,5                     | 0,5                    |
| <b>Salida</b>  | Efluente                                      | 207                     | 52                     |
|                | Lodos Tratamiento primario y secundario       | 167                     | 42                     |
|                | Dregs (Línea 1 y Línea 2)                     | 105                     | 27                     |
|                | Grits (Línea 1 y Línea 2)                     | 306                     | 80                     |
|                | PPT- caldera recuperadora (Línea 1 y Línea 2) | 0,1                     | 0                      |
|                | PPT - horno de cal (Línea 1 y Línea 2)        | 3,0                     | 0,9                    |
|                | Celulosa (Línea 1 y Línea 2)                  | 1,4                     | 1                      |



**Figura 43:** Diagrama de flujo con las cargas de fósforo de entrada y salida en los diferentes flujos en la industria.

### BALANCE DE FOSFORO

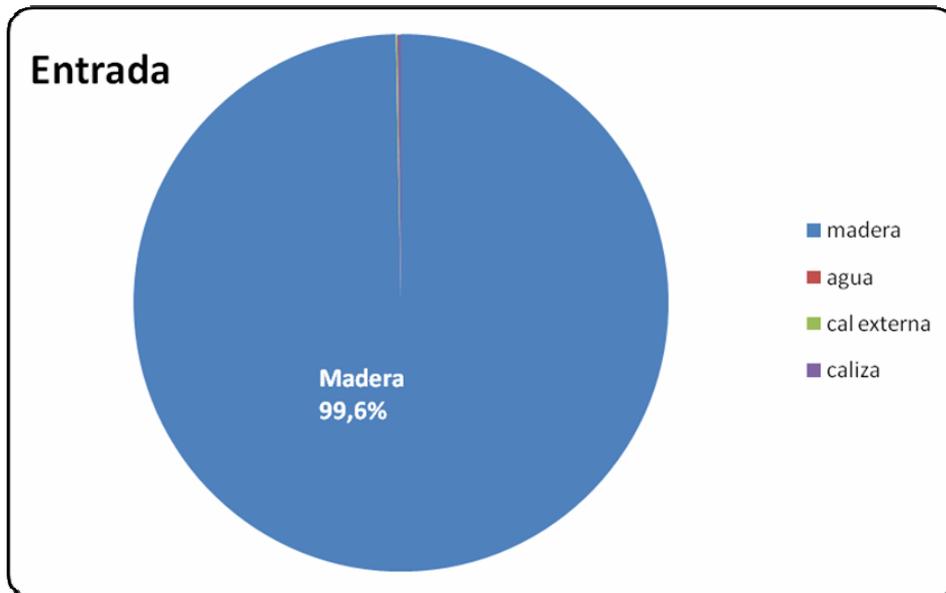
$$A + B + C + D + E = F + G + H + I + J + K + L$$

$$\text{ENTRADA} = \text{SALIDA}$$

$$222 + 0 + 0,2 + 0,5 = 0,9 + 80 + 27 + 0 + 52 + 42 + 1$$

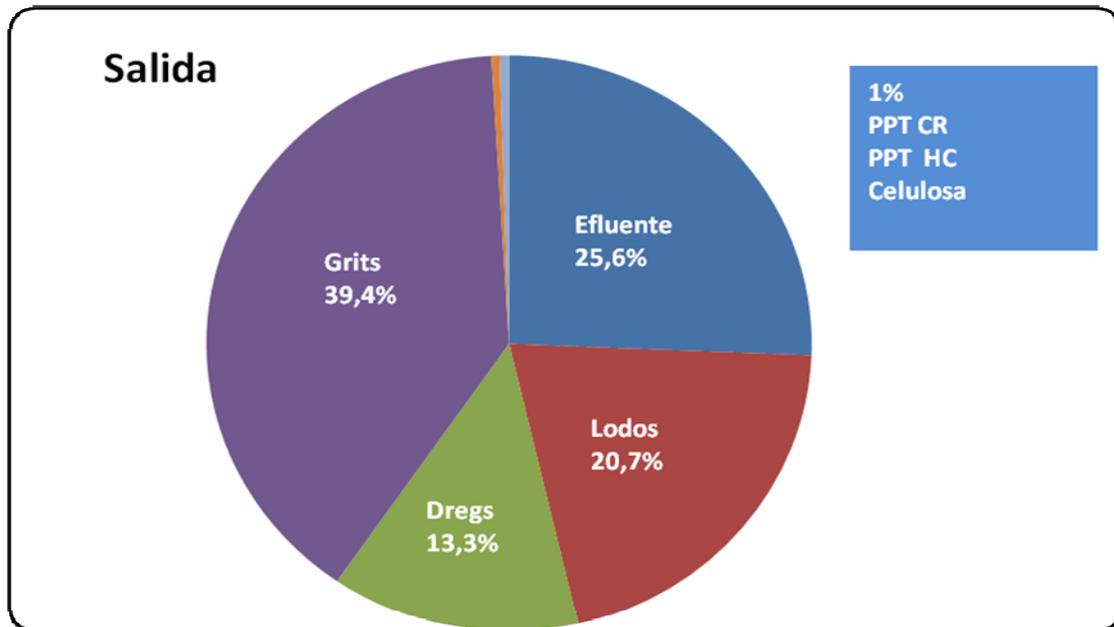
$$223 = 203$$

$$9,0 \% \text{ Error}$$



**Figura 44** Porcentaje de fósforo a través de los flujos de entrada a la industria

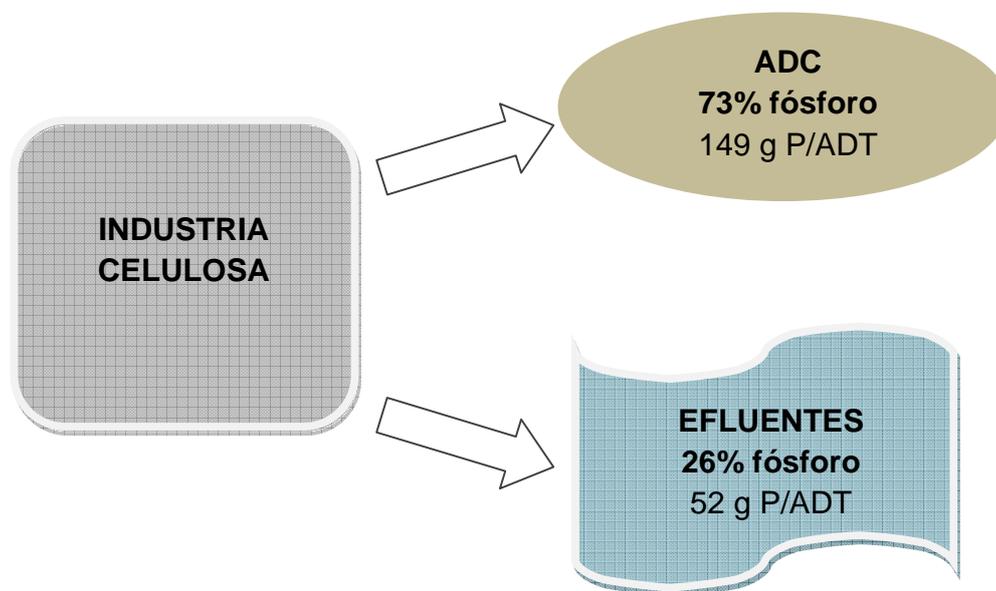
A partir del balance se observa que casi la totalidad del fósforo presente en la industria proviene de la madera. Según la información entregada en los antecedentes bibliográficos el fósforo es un elemento primordial en desarrollo de la vegetación y plantaciones forestales en sí (Fernández *et al.*, 2000).



**Figura 45** Porcentaje de fósforo a través de los flujos de salida de la industria

La Figura 45 indica que la mayor carga de fósforo que emite la planta de celulosa la presentan los residuos grits con un 39,4%, luego le siguen los efluentes descargados al río con un 25,6%, los lodos provenientes del tratamiento de efluentes con un 20,7% y los dregs con un 13,3%. Si observamos los residuos sólidos dregs y grits provenientes del proceso de caustificación suman un 53%, siendo esta etapa la que entrega la principal carga de fósforos provenientes del proceso de caustificación. Estos residuos son depositados al área de desechos controlados (ADC). En el ADC también son depositados los lodos biológicos del tratamiento de efluentes que alcanzan el 20,7%. Si sumamos todos estos residuos que son depositados en el ADC tenemos que el 73% del fósforo son depositados en esta área como disposición final, es decir, una carga de 149 g de fósforo por ADT son destinados a este vertedero cuya finalidad es acumular los residuos sólidos generados en la planta. Este vertedero posee una capa externa de polímero, y un sistema de lixiviado el que vuelve al tratamiento. La capacidad de

almacenamiento total del vertedero es de 2.000.000 m<sup>3</sup> de residuos (RCA 066/04) y una vida útil de 20 años.



**Figura 46** Disposición final del fósforo que emite la planta de celulosa.

Los efluentes son emitidos al cauce del río Biobío llevando consigo una carga de fósforo de 52 g de fósforo/ADT.

### 6.3 ESCENARIOS PRESENTES

El balance de fósforo permite tener una visión general del principal aporte y las principales cargas de salida de este elemento. Se evaluó, en este objetivo, la carga de fósforo presente en el efluente que se deposita en el río Biobío y que corresponde al 25 % de la carga total que sale de la industria.

A continuación se presentan algunos escenarios que se pueden presentar.

#### 6.3.1 Escenario 1

*Condición actual en la industria de celulosa. Principal cargas de fósforo que aporta al cuerpo de agua del río Biobío, condicionado por la normativa de calidad secundaria.*

- **Estimación de la concentración de fósforo en río Biobío**

La contenido de fósforo que aporta el río Biobío, mas el contenido de fósforo presente en el efluente de la industria, proporcionan la concentración total de fósforo luego de la descarga. De esta manera esta concentración calculada se relaciona con la concentración límite estipulada en la normativa secundaria de calidad para comprobar si cumple o no con la regulación.

Los caudales promedios en el tramo BI-60 del río Biobío, para los 3 meses de estudio, se presentan en la siguiente Tabla.

**Tabla 15.** Caudales mensuales del río Biobío sector Bi-60. Monitoreo Coigue

|                  | Caudal río m3/s | concentración fosforo antes descarga (mg/L) | caudal efluente m3/s | concentración efluente (mg/L) | Concentración de fósforo en río (mg/L) |
|------------------|-----------------|---|----------------------|-------------------------------|--|
| <b>Marzo</b>     | 259             | 0.030                                       | 1.6                  | 1.54                          | 0.039                                  |
| <b>Agosto</b>    | 543             | 0.052                                       | 1.6                  | 1.54                          | 0.057                                  |
| <b>Diciembre</b> | 318             | 0.017                                       | 1.6                  | 1.54                          | 0.027                                  |

|                       |     |       |     |      |       |
|-----------------------|-----|-------|-----|------|-------|
| <b>Promedio anual</b> | 421 | 0,029 | 1,6 | 1,54 | 0,036 |
|-----------------------|-----|-------|-----|------|-------|

Fuente caudales: DGA, Ministerio Obras Públicas año 2012

El caudal promedio del efluente, en condiciones normales de operación de la industria, es 1,6 m<sup>3</sup>/s y su concentración de fósforo fue de 1,54 mg/L.

La concentración de fósforo que presenta el río Biobío en el tramo BB3, en el sector de Coigue, es de 0,029 mg/L de fósforo como promedio anual registradas dentro del plan de monitoreo del río Biobío.

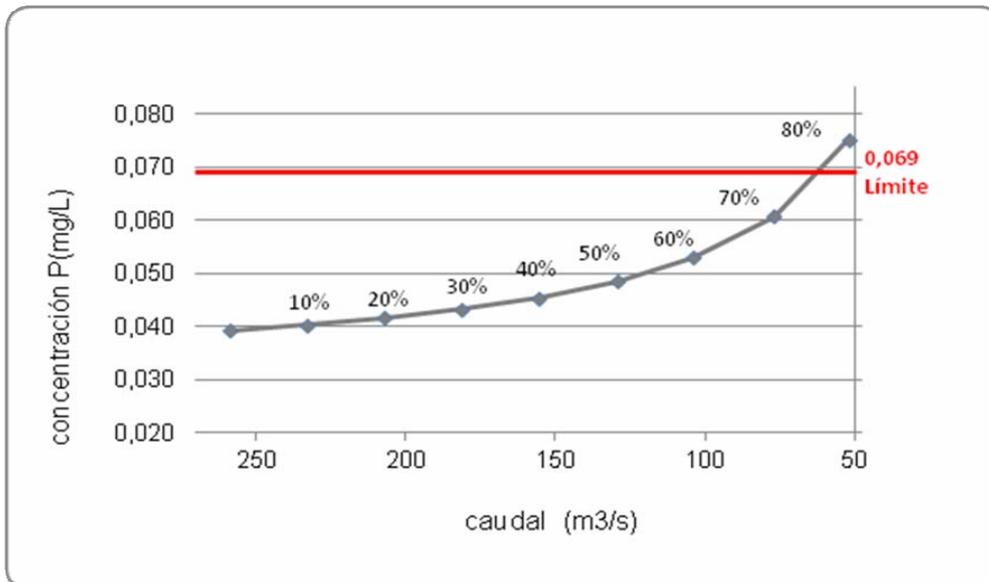
La Tabla 15 muestra la concentración de fósforo calculada durante los meses de estiaje, crecida y deshielo, de los últimos 3 años en el río Biobío, la que varía desde los 0.027 hasta los 0.057 mg/L. El promedio anual de la concentración de fósforo (considerando todos los meses del año) en el tramo del río Biobío es de 0.036 mg/L, lo que se encuentra por debajo de los que estima la norma secundaria de calidad con un límite de 0,069 mg/L de fósforo en el tramo de estudio.

### 6.3.2 Escenario 2

*Análisis de sensibilidad. Efecto en la concentración de fósforo en la variación del caudal del río Biobío, por motivo del cambio climático. Relación con la normativa de calidad secundaria.*

De acuerdo a la condición actual, se realizó un análisis de sensibilidad donde se determinó el caudal del río Biobío, en diferentes épocas del año, necesario para que la concentración de fósforo se encuentre en la zona crítica respecto a la normativa secundaria de calidad que establece como límite 0,069 mg/L en la zona BI-60.

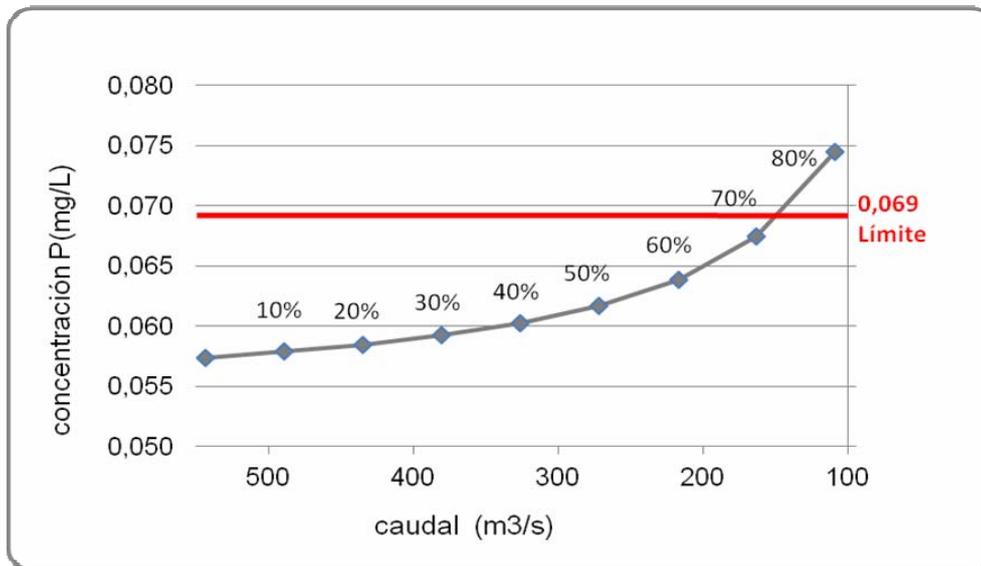
En este análisis de sensibilidad la única variable es el caudal del río, ya que la concentración de fósforo en el efluente y el caudal del mismo son los valores típicos de la industria en condiciones normales de operación.



**Figura 47.** Concentración de fósforo a diferentes caudales reducidos en el mes de marzo desde el 10% al 80% del caudal actual

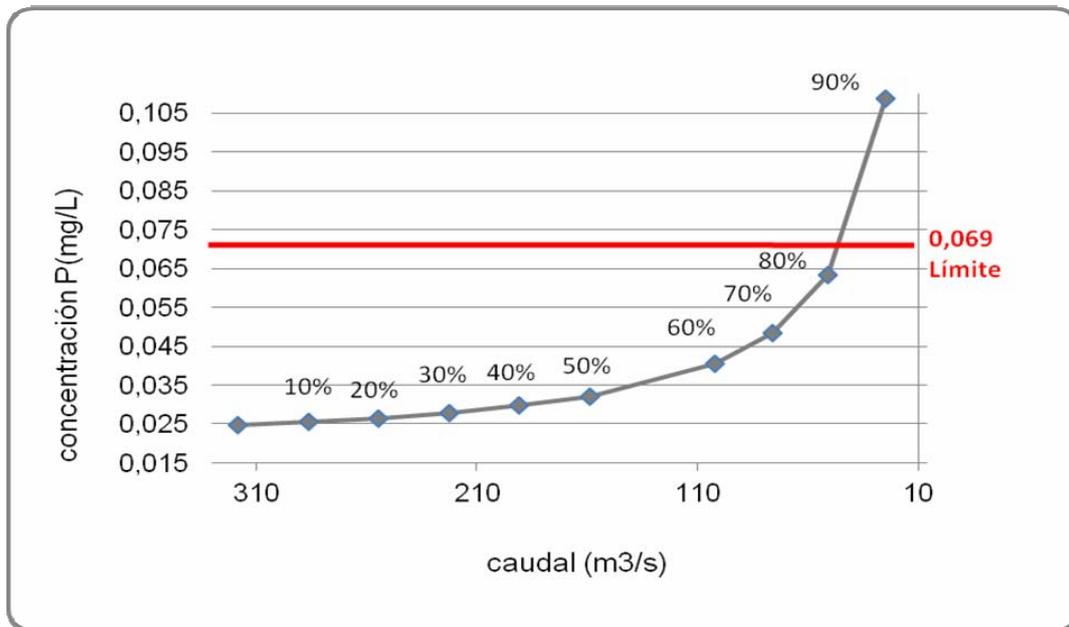
La figura 47 muestra el análisis de sensibilidad del caudal del río Biobío para el mes de marzo. Se observa que la concentración de fósforo crítica para la normativa secundaria de calidad se presenta con una reducción del caudal entre el 70 y 80%.

Para que la concentración de fósforo alcance el valor de 0.069 mg/L, como mínimo, el caudal debe disminuir desde los 255 M3/s a los 52 m3/s en la época de estiaje. La concentración inicial del río Biobío, antes de la descarga, en esta época alcanza los 0,030 mg/L.



**Figura 48.** Concentración de fósforo a diferentes caudales reducidos en el mes de agosto desde el 10% al 80% del caudal actual

La Figura 48 muestra la concentración de fósforo que tendría el río Biobío en el mes de agosto a partir de los diferentes porcentajes de reducción del caudal. La concentración crítica, estipulada en la normativa secundaria, para que sobrepase los 0,069 mg/L en el área BI-60, establece una reducción entre el 70 y 80% del caudal actual, disminuyendo de esta manera desde los 543 m³/s a los 109 m³/s en la época de crecida del río. La concentración inicial del río Biobío, antes de la descarga, en esta época alcanza los 0,053 mg/L.



**Figura 49** Concentración de fósforo a diferentes caudales reducidos en el mes de diciembre desde el 10% al 80% del caudal actual

La figura 49 muestra el análisis de sensibilidad en el caudal del río Biobío para el mes de diciembre. Se observa que la concentración de fósforo crítica para la normativa secundaria de calidad se presenta con una reducción del caudal entre los 80 a 90%.

Para que la concentración de fósforo alcance el valor de 0.069 mg/L, como mínimo, el caudal debe disminuir desde los 318 M3/s a 30 m3/s en la época de deshielos. La concentración inicial del río Biobío, antes de la descarga, en esta época alcanza los 0,017 mg/L.

## 7. DISCUSION

Como podemos observar en los resultados descritos prácticamente la totalidad del fósforo que ingresa al proceso industrial de la celulosa, planta Santa Fe, lo proporciona la materia prima en ambas líneas de producción.

Las mayores concentraciones a la salida del sistema se presentan en los residuos sólidos en el proceso de recuperación de reactivos y energía. En este punto el fósforo que se extrajo de la madera, se concentra en el licor negro el cual es incinerado y luego disuelto para formar nuevamente el licor blanco. El fósforo presente como ortofosfato, precipita en el medio básico con el calcio presente en la cal, como fosfato de calcio el cual es removido junto con los residuos de grits y dregs principalmente. Dado a la presencia de este y otros elementos se hace necesario estas purgas del sistema de caustificación ya que evitan las acumulaciones. (Salmoneja *et al.*, 2011)

El fósforo también se concentra en el circuito de cal, eso queda demostrado con los polvos de PPT provenientes del horno de cal, ya que las concentraciones alcanzan los 17000 y 20000 mg/L aproximadamente de fósforo, lo que tiene relación con balances del proceso de caustificación citados (Salmoneja *et al.*, 2011).

Los lodos biológicos provenientes del tratamiento de efluentes también presentan altos contenidos de fósforo, ya que en este proceso el fósforo es necesario para el crecimiento de la biomasa y la floculación de los lodos, con lo cual disminuye la carga de fósforo presente en los efluentes antes de los tratamientos.

El contenido de fósforo en la celulosa producida en la industria es bajo en relación a la concentración de los otros puntos de salida del proceso. La celulosa pasa por una serie de procesos alcalinos, ácidos y procesos de lavado donde gran parte del fósforo es extraído en las diferentes etapas del proceso.

La variabilidad de las mediciones en las corrientes de residuos sólidos, en el proceso de caustificación es alta, dejando de manifiesto que las condiciones

industriales de operación son fuentes de variabilidad que se ven reflejados en el cálculo global en el balance del fósforo que presentó un 9.0% de error.

Quedó demostrado que las cargas de fósforo no dependen solamente de la magnitud de la concentración de las muestras, sino también de la magnitud de los flujos con que recibe los aportes.

En la entrada al sistema queda establecido que la mayor carga de fósforo que ingresa es la madera. A la salida la principal carga se distribuyen entre los residuos sólidos grits, los efluentes y los lodos. Los efluentes presentaron una concentración mucho menor en relación a los dregs (1,5 mg/L de efluentes con los 5570 mg/kg de los dregs) pero al calcular las cargas con los flujos, los efluentes alcanzan una mayor aporte de fósforo 52 g/ADT con los grits 27 g/ADT.

Los polvos de cal provenientes del horno de cal presentaron las mayores concentraciones de fósforo de todo el sistema de muestreo, pero los menores flujos por lo cual la carga de fósforo no supero el 1%, en conjunto con las cargas de PPT caldera recuperadora, en relación al total de carga de salida.

Del total de la carga de fósforo que sale del proceso, en los diferentes flujos de, un 73% es depositado en el vertedero dispuesto en la industria (ADC) los que se irán acumulando hasta la potencial vida útil del vertedero. Estos rises que se deposita en el vertedero podrían tener potenciales usos como compostaje o tratamientos de suelos ácidos por los contenidos de fósforo que presenta, con ello, la disposición de estos residuos sería aprovechada como un subproducto y estaría enfocada a disminuir notablemente los residuos generados en la planta de celulosa (Zambrano *et al.*, 2003). Este 73% de fósforo equivale a 149 g por ADT o 578 Kg de fósforo por día. Esto ocurre en industrias de celulosa de Finlandia, donde los lodos se queman y el fósforo terminaría en las cenizas y por lo tanto sería reutilizable en forma de fertilizantes. (Toivakainen *et al.*, 2013)

Los efluentes descargados al río por la industria arrojaron una concentración de 1,5 mg/L lo que equivalen a un 26% de la carga total que sale del proceso industrial.

Al estimar la concentración de fósforo en el tramo del río donde se descarga el efluente, con los caudales medios mensuales dentro de un año, se indicó que la concentración de fósforo es de 0,036 mg/L con una desviación de  $\pm 0,003$  mg/L, lo que estaría dentro del rango que indica la normativa secundaria de calidad para el río Biobío que establece un máximo de 0,069 mg/L en el tramo BI-60.

Con estos antecedentes, no es necesario realizar propuestas operacionales en la planta para disminuir la concentración de fósforo en los efluentes, como la precipitación secundaria con sulfato de hierro, ya que la concentración está por debajo de lo que exigiría la norma secundaria de calidad.

Al realizar el análisis de sensibilidad y evaluar la disminución del caudal del río Biobío, a diferentes meses del año, se estableció que es necesario que este caudal disminuya por lo menos en un 75% para que la concentración de fósforo supere la normativa de calidad secundaria en la época de estiaje como en crecidas y un 80% aproximadamente para la época de deshielos, pero según estudios realizados dentro de la cuenca del río Biobío donde se evaluó la sensibilidad hidrológica frente a diferentes escenarios posibles de cambio climático, (Stehr, 2010), los caudales podrían variar hasta en un 45% por lo que aun en este escenario la concentración de fósforo estaría dentro de los límites establecidos por la norma secundaria. Esto sería válido para las 3 condiciones del caudal analizadas, es decir, para épocas de estiaje, crecidas y deshielos. A una reducción del caudal del 80%, no solo se llegaría a una concentración crítica de fósforo sino que también se vería amenazada la biodiversidad y ecosistemas acuáticos presente en la cuenca del río Biobío.



**Figura 50.** Caudales críticos del río Biobío en el mes de marzo, agosto y diciembre, necesarios para que la concentración de fósforo en el río presente una concentración de 0,069 mg/L

La carga total de fósforo en este tramo del río, viene dado por un 75% que posee en río Biobío aguas arriba (Estación BB3, Programa Monitoreo río Biobío) y el aporte de la planta Santa Fe, con su efluente y concentración, es de un 25% de la carga de fósforo que presenta el río.

Para que la normativa de calidad secundaria se vea superada, en las condiciones actuales del río, la carga de fósforo proveniente de la industria debería aumentar desde el 25% a un 65%, eso significa que a un mismo caudal de salida la concentración de fósforo debería aumentar desde los 1,54 mg/L actuales a unos 6,5 mg/L de fósforo aproximadamente.

## 8. CONCLUSION

La mayor concentración de fósforo en la entrada lo presenta la materia prima que ingresa a la industria de celulosa 183 mg/kg de fósforo en relación a la concentración que presenta la cal y caliza q están del orden de los 30 a 50 mg/kg. Mientras que en la salida la mayor concentración la presentan los PPT del horno de cal con concentraciones alrededor de 20.000 mg/kg.

En el balance, se confirmó que la madera es la principal fuente que aporta carga de fósforo al sistema con 222 g/ADT que representa un 99% del total que ingresa. Mientras que a la salida la principal carga de fósforo se presenta con los residuos grits con 80 g/ADT que representan el 39% de la carga a la salida.

De acuerdo a los resultados obtenidos del balance, se rechaza la hipótesis que establece que el contenido de fósforo que ingresa a la industria aporta mayoritariamente a los efluentes descargados, ya que el mayor contenido lo proporcionan los grits del área de caustificación. Los efluentes ocupan el segundo lugar de la carga con un 26%.

La Planta de Celulosa CMPC, cumpliría con la normativa de calidad secundaria si entrara en vigencia con las exigencias dispuestas hasta el momento en los límites de fósforo en el río Biobío. Aún en un escenario adverso y posible como la disminución del caudal hasta en un 45% se cumple la normativa siempre y cuando el caudal y concentración de fósforo en el efluente se mantengan en los rangos típicos de operación de la planta, descritos en el resultado del balance global de fósforo. La concentración en el efluente descargado también cumple con la normativa de emisión vigente. El efluente presenta 1,54 mg/L de fósforo y el contenido máximo estipulado en el DS90 establece una concentración máxima de

15 mg/L, además cumple con la RCA que establece este máximo permitido en 2 mg/L de fósforo.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

Chamorro, S., Xavier, C. and Vidal, G. 2005. Behavior of Aromatic Compounds Contained in Kraft Mill Effluents Treated by Aerated Lagoon. *Biotechnology Progress*, 21(5):1567-1571

Belmonte, M., Calderón, M., Chamorro, S., Videla, S. y Vidal, G. 2006. Gestión ambiental de la industria de celulosa en Chile. XXX Congreso de la Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS). Punta del Este (Uruguay), 27-30 Noviembre

Jarvinen, R., O. Valttila, O.1998. A Practical Method For Studying NPEs in a kraft mill. *International. Chemical Recovery Conference* 107-116

Fernandez, J., Ribas. A., Freixó, A., Sánchez, F. 2003. Caracterización of phosphorous forms in wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials. B* (97): 193-205

Salmenoja, K., Kivilinna, V., Hupa, M., Backman, R. Chemical Balance of Non-Process Elements in Five Finnish Pulp Mills. *Process Chemistry Centre Fin-20520*, Turku, Finland.

Taylor. K. 2007. Effect of Non-Process Elements on Kraft Mill Efficiency. *Paptac Parksville Conference*, April 20-21.

Lunnqvist, P. 2009. Mass and energy balances over the lime kiln in a kraft pul mill *Examensarbete* 9 (4):1-17

Garciano, C., Goya, J., Frangi, J., Guiament, J. 2006. Fertilization with phosphorous increases soil nitrogen absorption in Young plants of *Eucalyptus grandis*. *Forest Ecology and Management*. 236: 202-210

Wadsborn, R., Samuelsson, A., Berglin, N., Bialik, M., Karlholm, I. 2011 Pulp Mill Management of Non- Process Element Aided by Process Simulation. Innventia AB, Box 5604, SE-114 86 Stockholm 9 (1) 280-285

Doldán, J., Poukka, O., Salmenoja, K., Battegazzore, M., Fernandez, V., Eulén, I. 2007. Evaluation of sources and routes of non-process elements in a modern *Eucalyptus* kraft pulp mill 7(1): 47-52.

Yongxiang, G., Edwards, L. 2004. Prediction of metals distribution in mill processes, parte 3 of 3: NPE management in kraft chemical recovery. *Tappi Journal* 9 (3):9-15

Pokhrel, D., Viraraghavan, T. 2004. Treatment of pulp and mill wastewater-a review. *Science of the Total Environment*, 333(1): 37-58.

Jarvinen, R., Valttila, O. 1992. Phosphorous in pulp and paper mill effluent and biological treatment plants. The Finnish Pulp and Paper Research Institute. SF-02151, Finland.1: 331-338

Cotter, L., Martin, J., Lemire, D., Bussiere, S. Stuart. 2004. Nutrient, COD and solids mass balances for pulp & paper activated sludge wastewater treatment plants: the practical benefits at a TMP mill. Chemical Engineering Department, Canada.

Frederick, W., Rudie, A., Schmidl, A., Sinquefield, S., Rorrer, G., Laver, G., Yantasee, W., Ming, D. 2000. Control of the Accumulation of Non-Process element in pulp Mills with Bleach Filtrate Reuse: A Chemical Equilibrium Approach to Predicting the Partitioning of Metals in Pulp Mill and Bleach Plant Streams. The Institute of paper science and technology, Atlanta, GA. Final report 06 2000.

Zhang, Y., chunming, M., Feng, Y., Kong, Y., Hong, L. 2009. The treatment of wastewater of paper mill with integrated membrane process. Desalination. 236: 349-356.

Leugemors, R., Mattigod, S., Fryxell, G., Persinger, W. 2004. Non-Process element (NPE) Removal Using Functionalized Monolayers on Mesoporous Supports. Pacific Northwest national Laboratory. 1-15

McGuffie, B., Taylor, B. 2007. Non-Process element mass balance improves recaust and lime kiln efficiency at Elk Falls mill. Pulp and paper CANADA 108 (3)

Sepala, J., Knuuttila, S., Silvo, K. A 2004. New Method for Calculating the Potential contributions of Nitrogen and Phosphorous. Eutrophication of Aquatic Ecosystems.2: 90-100

Pinto, U., Maheshwari, B., Shrestha, S., Morris, C. Modelling 2012. Eutrophication and microbial risks in peri-urban river systems using discriminant function analysis. SciVerse ScienceDirect. 46: 6476-6488.

Nijboer, R., Verdonschot, P. 2004 Variable selection for modelling effects of eutrophication on stream and river ecosystems. *Ecological Modelling*. 177: 17-39.

McCubbin, N. 2003. Current Technology for control of phosphorous discharge in effluent from three kraft pulp mills on the Androscoggin river. State Of main, department of environmental protection.

Sultenfuss, J. 1999. Better Crops whit plant food. Phosphorous. 6 pp.

Fernandez, J., Dias, L., Barros, N., Novais, R., Moraes, E. 2000. Productivity of *Eucalyptus camaldulensis* affect by rate and placement of two phosphorous fertilizers to Brazilian Oxisol. *Forest Ecology and Management*. 127 (1): 93-102

Zambrano M., Parodi V., Gallardo F., Vidal G.2003. "Caracterización de Drags y Grits provenientes de la industria de pasta celulósica: estudio para su aplicación a suelos ácidos". *Asociación de Químicos del Instituto Químico de Sarria*. vol. 60(503), pp. 16-25

Toivakainen, S., Laukkanen, T., Dahl, O. 2013 Simultaneous precipitation of phosphorous in a kraft pulp mill wastewater treatment plant. *Water Science & Technology*. 67: 209-305.

Steher, A., Debels, P., Arumi, J. 2010. Modelación de la respuesta hidrológica al cambio climático: Experiencia de dos cuencas de la zona centro-sur de Chile. *Tecnología y Ciencias del Agua, antes Ingeniería hidráulica en Mexico*, 1(4) 37-58.

Valdovinos, C., Parra, O. 2006. La Cuenca del río Biobío. Historia natural de un ecosistema de uso múltiple. Centro de Ciencias Ambientales EULA. Universidad de Concepción.

Programa de monitoreo de la calidad del agua del río Biobío. 1994-2004. Centro EULA, Universidad de Concepción.

Decreto Supremo 90. 2000. Norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales.

Proyecto de norma secundaria de calidad ambiental para la protección de las aguas continentales superficiales de la cuenca del río Biobío. 2007.

CORMA. 2010. Panorama de la Celulosa. Sinopsis de la industria, mercados y Proyecciones. Adquirido desde: [http://www.corma.cl/\\_file/file\\_405\\_82590\\_arauco-franco\\_bozzalla.pdf](http://www.corma.cl/_file/file_405_82590_arauco-franco_bozzalla.pdf). 50 pp.

CORMA. 2005. Corporación Chilena de la Madera A.G. Relevancia de la industria de celulosa en Chile. 8 pp

Manuales Interactivos de proceso CMPC Celulosa Planta Santa Fe. Intranet

Zaror, C. 2000. Introducción a la ingeniería ambiental para la industria de procesos. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Concepción

CERTFOR. 2005. Reporte de Auditoria CMPC Celulosa S. A.-SGS Chile-Ltda. [www.sgs.cl](http://www.sgs.cl)

<http://www.cormabiobio.cl/informes/documentos/Plan%20Comunicacional/Industria%20Celulosa%20en%20Chile.pdf>

[http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/uruguay30/CH10034\\_Belmonte.pdf](http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/uruguay30/CH10034_Belmonte.pdf)

CMPC Celulosa [En línea] <<http://www.cmpccelulosa.cl/>> [Consulta: 15 de septiembre de 2012]

CONAMA. [En línea] <<http://www.mma.gob.cl>> [Consulta: 8 de septiembre 2012-09-19]

<http://ga.water.usgs.gov/edu/phosphorus.html>

[www.dgasatel.mop.cl](http://www.dgasatel.mop.cl)