



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN



Centro de Ciencias Ambientales
EULA-CHILE

**EVALUACIÓN DE LA TOXICIDAD DE FLUJOS ACCIDENTALES GENERADOS
POR LA INDUSTRIA DE CELULOSA KRAFT EN CONSORCIOS
BACTERIANOS**

Habilitación presentada para optar al título de

Ingeniero Ambiental

CONSTANZA ANFADALE HIDD CUITIÑO

CONCEPCION (Chile), 2015



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN



Centro de Ciencias Ambientales
EULA-CHILE

**EVALUACIÓN DE LA TOXICIDAD DE FLUJOS ACCIDENTALES GENERADOS
POR LA INDUSTRIA DE CELULOSA KRAFT EN CONSORCIOS
BACTERIANOS**

Habilitación presentada para optar al título de

Ingeniero Ambiental

Alumno:

Constanza Anfadale Hidd Cuitiño

Profesor guía:

Dra. Gladys Vidal Sáez

CONCEPCION (Chile), 2015

NOMENCLATURA

CE	Conductividad Eléctrica	(mS/cm)
DQO	Demanda Química de Oxígeno	(mg/L)
DBO5	Demanda Biológica de Oxígeno	(mg/L)
COT	Carbono Orgánico Total	(mg/L)
OD	Oxígeno Disuelto	(mg/L)
SST	Sólidos Suspendidos Totales	(g/L)
SSV	Sólidos Suspendidos Volátiles	(g/L)
SSVLM	Sólidos Suspendidos Volátiles del Licor de Mezcla	(g/L)
PT	Fósforo Total	(mg/L)
NT	Nitrógeno Total	(mg/L)
NO3	Nitrato	(mg/L)
NO2	Nitrito	(mg/L)
A/M	Razón Alimento Microorganismo	(kgDQO/kgSSV·d)
VCO	Velocidad de Carga Orgánica	(kgDQO/m ³ ·d)
TRH	Tiempo de Retención Hidráulico	(d)
IVL	Índice Volumétrico del Lodo	(mL/g)
VUO	Velocidad de Utilización de Oxígeno	(mgO ₂ /L·min)
SVUO	Velocidad de Utilización Específica del Oxígeno	(mgO ₂ /gSSV·min)

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	8
RESUMEN	9
1. INTRODUCCION	11
1.1. Industria de celulosa en chile	11
1.2. Proceso productivo de la industria de celulosa kraft.....	13
1.2.1. Materia prima utilizada por la industria de celulosa kraft.....	13
1.2.3. Sistema de recuperación química.....	16
1.2.4. Residuos líquidos de la industria de celulosa kraft.....	17
1.3. Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa kraft	19
1.4. Sistema de lodos activados.....	21
1.4.1. Parámetros operacionales del sistema de lodos activados.....	22
1.4.2. Microbiología de los lodos activados.....	24
1.4.3. Cinética y crecimiento bacteriano	26
1.5. Flujos tóxicos y problemática en sistemas de tratamiento biológico.....	28
1.6. Técnicas para medir la toxicidad en microorganismos	31
2. HIPOTESIS	33
3. OBJETIVOS	33
3.1. Objetivo general	33
3.2. Objetivos específicos.....	33
4. METODOLOGIA	34
4.1. Sistema de lodos activados	34
4.1.1. Influyente	34
4.1.2. Inóculo	35
4.1.3. Operación	35
4.2. Técnicas analíticas	36
4.2.1. Parámetros fisicoquímicos	36

4.2.2.	Determinación de IVL.....	38
4.2.3.	Observación microscópica de la biomasa	38
4.2.4.	Determinación de la actividad heterótrofa de la biomasa.....	38
4.3.	Determinación de la toxicidad de flujos accidentales	38
4.3.1.	Flujos accidentales analizados	39
4.3.2.	Análisis de inhibición de la respiración.....	39
4.3.3.	Materiales	39
4.3.4.	Procedimiento	40
4.3.5.	Cálculos	42
4.3.6.	Determinación de EC ₅₀	42
5.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	44
5.1.	Caracterización fisicoquímica del influente.....	44
5.2.	Caracterización de la biomasa	46
5.3.	Caracterización flujos accidentales	47
5.4.	Operación del sistema de lodos activados	50
5.4.1.	Parámetros operacionales del sistema	50
5.4.2.	Parámetros de eficiencia de operación	53
5.4.3.	Evolución de la biomasa durante la operación del reactor.....	56
5.5.	Evaluación de la toxicidad de flujos accidentales	59
5.6.	Determinación de EC ₅₀	69
6.	CONCLUSIONES	71
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
	ANEXOS	81

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso productivo de la celulosa kraft.....	16
Figura 2. Sistema de lodos activados.....	21
Figura 3. Curva típica de crecimiento bacteriano	27
Figura 4. Reactor de lodos activados.	34
Figura 5. Evolución del pH en el influente (■) y en el efluente (□) durante el período de operación del reactor.....	51
Figura 6. Evolución de la temperatura (■) y oxígeno disuelto (▲) en reactor.....	52
Figura 7. Evolución de la velocidad de carga orgánica (■) y del tiempo de retención hidráulico (▲) en el reactor.	53
Figura 8. Evolución de las eficiencias de eliminación de DQO (□) y DBO ₅ (■) en el reactor.	54
Figura 9. Evolución de las eficiencias de eliminación de color (■), ácidos lignosulfónicos (□), compuestos aromáticos (▲), lignina _{280 nm} (Δ) y fenoles totales (●) en reactor.	55
Figura 10. Relación entre IVL y relación alimento/microorganismos (A/M) observada en el reactor.....	57
Figura 11. Microorganismos presentes en el lodo.....	58
Figura 12. Curva de inhibición del licor blanco.	61
Figura 13. Curva de inhibición del licor verde.....	64
Figura 14. Curva de inhibición del licor negro.....	66
Figura 15. Curva de inhibición del condensado.....	68

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Plantas de celulosa kraft en Chile.....	12
Tabla 2. Constituyentes de la madera en <i>eucaliptus globulus</i> y <i>pino radiata</i>	13
Tabla 3. Caracterización de los efluentes antes y después del tratamiento con lodos activados.....	20
Tabla 4. Efectos observados de sustancias químicas en sistemas de tratamiento biológico aeróbico.	30
Tabla 5. Mezclas para la prueba preliminar.	41
Tabla 6. Caracterización fisicoquímica del influente de celulosa kraft.	44
Tabla 7. Caracterización del inóculo.	46
Tabla 8. Caracterización flujos accidentales.	48
Tabla 9. Rango concentraciones de DQO para cada flujo accidental por ensayos preliminares.....	59
Tabla 10. Velocidad de consumo de oxígeno y porcentaje de inhibición de los microorganismos en presencia de licor blanco a diferentes concentraciones.	61
Tabla 11. Velocidad de consumo de oxígeno y porcentaje de inhibición de los microorganismos en presencia de licor verde a diferentes concentraciones.	63
Tabla 12. Velocidad de consumo de oxígeno y porcentaje de inhibición de los microorganismos en presencia de licor negro a diferentes concentraciones.	65
Tabla 13. Velocidad de consumo de oxígeno y porcentaje de inhibición de los microorganismos en presencia de condensado a diferentes concentraciones.....	67
Tabla 14. EC ₅₀ y EC ₂₀ del licor blanco, licor negro, licor verde y condensado.....	69

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a las personas que me han acompañado siempre, mi familia, mi mamá Angélica, mi papá Azael, mi hermana Nicole, mi mami Juanita y mi tía Patty, quienes confiaron ciegamente en mí, apoyando mi decisión de estar 100 km. lejos, se que fue difícil, sin embargo siempre sentí ese apoyo incondicional, gracias por creer en mí y darme las mejores oportunidades. Llegué a un mundo desconocido, a una ciudad desconocida con personas desconocidas, cometí errores, quizás más de los que esperaba, sin embargo si eso sirve de ejemplo para mi hermana, los volvería a cometer mil veces más. Los amo y todo lo que he logrado es gracias a ustedes. A mi amiga Fran que a pesar de la distancia y el poco tiempo siempre ha estado presente. Mis amigos Andrea, Felipe, Vivi, Chere, Flaco, Jose, Camilo, Sol y Camy que en más de una oportunidad hemos compartido sonrisas y buenos momentos. A mi querido Club LEO, por la paciencia durante este período. A las amigas que me regaló la universidad Paula, Loreto, Julia, Karen y Daniela, estoy enormemente agradecida de haberlas conocido, fueron mi segunda familia en este proceso, en mi memoria quedarán aquellas arduas tardes y noches de estudio, así como los momentos posteriores de desestrés, sin ustedes este camino habría muy monótono.

Mis sinceros agradecimientos a quienes permitieron el desarrollo de la Tesis, a la Dra. Gladys por permitirme trabajar con ella y brindarme su confianza, apoyo y motivación en todo momento. Al Grupo de Ingeniería y Biotecnología Ambiental (GIBA) por su cálida acogida, apoyo y orientación. En especial a Gabriela, cuyo apoyo, motivación y orientación constante fue fundamental en mi trabajo. A María José por su buena voluntad, paciencia y colaboración en todo momento. Y en general gracias a todas las personas que conforman el grupo GIBA, Carolina, Fran, Dani, Sole, Pato fue un gusto conocerlos a todos.

Finalmente, agradecer a la empresa CMPC Celulosa S.A. Planta Santa Fé, por tener la buena disposición de entregar los materiales necesarios para la realización de esta tesis.

RESUMEN

El sistema de lodos activados es una de las tecnologías más utilizadas para el tratamiento secundario de residuos líquidos en la industria de celulosa kraft. El correcto funcionamiento de los procesos biológicos que ocurren en el sistema, determinará la eficiencia de eliminación de materia orgánica. Dichos procesos son altamente sensibles a alteraciones de las condiciones normales o a la presencia de compuestos tóxicos. Particularmente, en el proceso productivo de la celulosa kraft se generan flujos accidentales que pueden ser tóxicos para los microorganismos del lodo activado, tales como licor blanco, licor verde, licor negro y condensados, los cuales pueden llegar al sistema por derrames accidentales, paradas de planta o por arrastre a través de las distintas etapas del proceso, pudiendo desestabilizar el consorcio bacteriano presente en el sistema, disminuyendo su actividad y por ende causar daños en el funcionamiento del mismo. Por lo tanto, es importante determinar la toxicidad de los flujos accidentales, pues así se pueden tomar acciones en la empresa para evitar daños prolongados en el sistema de tratamiento, cuando el proceso es perturbado por un derrame accidental.

El objetivo de este estudio fue evaluar la toxicidad de los flujos accidentales en un consorcio bacteriano, mediante el análisis de inhibición de la respiración, el cual midió la tasa de respiración de los microorganismos en su máxima actividad en presencia de distintas concentraciones de flujo accidental. Para esto, se operó un sistema de lodos activados alimentado con efluente primario de celulosa kraft, con el fin de mantener una biomasa en sus óptimas condiciones de operación, monitoreando parámetros fisicoquímicos y biológicos. Se determinaron los efectos inhibitorios de un flujo accidental sobre un consorcio bacteriano y posteriormente

se calcularon los valores de concentración efectiva media EC_{50} , es decir, la concentración de flujo accidental que inhibió el consumo de oxígeno por un 50%.

Como resultado, se obtuvo una disminución en el consumo de oxígeno del consorcio bacteriano desde 15,43 a 3,49 $mgO_2/L \cdot h$, ante la presencia de 668,9 $mgDQO/L$ de licor blanco; desde 10,97 a 1,78 $mgO_2/L \cdot h$ con 551 $mgDQO/L$ de licor verde; desde 28,79 a 8,18 $mgO_2/L \cdot h$ con 5000 $mgDQO/L$ de licor negro y finalmente desde 18,39 a 11,89 $mgO_2/L \cdot h$ ante la presencia de 214,8 $mgDQO/L$ de condensado.

Fue posible determinar una EC_{50} de 168,9 $mgDQO/L$ para el licor blanco, 300,3 $mgDQO/L$ para el licor verde y 2854,5 $mgDQO/L$ para el licor negro. No se detectó EC_{50} para el condensado, ya que no produjo efecto inhibitorio en la respiración de las bacterias para reducir la actividad al 50%, sin embargo fue posible determinar una EC_{20} de 167,1 $mgDQO/L$.

1. INTRODUCCION

1.1. Industria de celulosa en Chile

El sector forestal es uno de los rubros más importantes a nivel mundial, el cual desempeña un papel crucial para el desarrollo económico de los países que se encuentran vinculados a él. En Chile, particularmente, durante las dos últimas décadas la industria forestal se ha incrementado significativamente (INFOR, 2014), convirtiéndose en un pilar fundamental para la economía nacional, representando el tercer sector exportador de Chile, después de la minería y la industria de alimentos, con un 7,5% de las exportaciones totales del país (Luraschi, 2007; INFOR, 2014). Principalmente, ha basado su producción en dos especies exóticas, el pino radiata (*Pinus radiata*) con un 60,9% de la superficie plantada, y el eucalipto (*Eucalipus globulus*) con un 22,4% de la superficie plantada (INFOR, 2014), debido a que dichas especies han logrado una buena adaptación a las condiciones locales de clima y suelo en la zona centro-sur del país (Luraschi, 2007); siendo la región del Biobío aquella que concentra la mayor cantidad de hectáreas plantadas (INFOR, 2014).

Dentro de este rubro, el sector productivo más importante corresponde a la producción de pulpa de celulosa, con una producción anual mayor a 4,79 millones de toneladas de pulpa (Chiang *et al.*, 2010), alcanzando en el año 2012 alrededor del 47% de las exportaciones forestales (INFOR, 2014). Actualmente se encuentra liderada por dos grandes empresas, Compañía Manufacturera de Papeles y Cartones (CMPC S.A.) con una producción de 2,8 millones de toneladas anuales y Empresas Arauco S.A. con una producción de 3,1 millones de toneladas anuales (Luraschi, 2007; CMPC, 2013; Arauco, 2013), las cuales se distribuyen a lo largo del país con 9 plantas operantes localizadas entre las regiones del Maule y de Los Ríos, como puede observarse en la Tabla 1.

Tabla 1. Plantas de celulosa kraft en Chile.

Planta	Región	Empresa	Proceso	Tipo de Celulosa	Producción (miles ton/año)	Cuerpo Receptor
Licancel	Maule	Arauco	Kraft/ECF	BSKP/BEKP	145	Río Mataquito
Constitución	Maule	Arauco	Kraft/SB	UKP	350	Océano Pacífico
Laja	Biobío	CMPC	Kraft/ECF	BSKP/UKP	340	Río Biobío
Arauco I	Biobío	Arauco	Kraft/ECF	BSKP/BEKP	260	Océano Pacífico
Arauco II	Biobío	Arauco	Kraft/ECF	BSKP/BEKP	495	Océano Pacífico
Santa Fe	Biobío	CMPC	Kraft/ECF	BEKP	1160	Río Biobío
Pacífico	Araucanía	CMPC	Kraft/ECF	BSKP	500	Río Biobío
Valdivia	Los Ríos	Arauco	Kraft/ECF	BSKP/BEKP	685	Río Cruces
Nueva Aldea	Biobío	Arauco	Kraft/ECF	BSKP/BEKP	856	Río Itata

ECF: Elementary Chlorine Free; SB: Sin Blanqueo; BSKP: Bleached Softwood Kraft Pulp; BEKP: Bleached Eucalyptus Kraft Pulp; UKP: Unbleached Kraft Pulp.

Fuente: Chiang *et al.* (2010); Chamorro (2011).

1.2. Proceso productivo de la industria de celulosa kraft

1.2.1. Materia prima utilizada por la industria de celulosa kraft

La materia prima utilizada para la fabricación de celulosa puede clasificarse en dos grandes grupos, dependiendo de sus características. Así, existen maderas duras (hardwood) como el eucalipto, con las cuales se fabrica celulosa de fibra corta o BEKP (Bleached Eucalyptus Kraft Pulp) y maderas blandas (softwood) como el pino, con las cuales se produce celulosa de fibra larga o BSKP (Bleached Softwood Kraft Pulp). Los principales constituyentes de ambos tipos de maderas son celulosa (40 – 45%), hemicelulosa (20 – 30%), lignina (20 – 30%) y extractivos (2 – 5%) (Sumathi and Hung, 2006). La Tabla 2 presenta el porcentaje de los principales constituyentes de las maderas más utilizadas por la industria de celulosa kraft en el país.

Tabla 2. Constituyentes de la madera en *Eucalyptus globulus* y *Pino radiata*.

Constituyente madera	<i>E. globulus</i> (%)	<i>P. radiata</i> (%)
Celulosa	42 – 47	51 – 55
Hemicelulosa	20 – 30	15 – 20
Lignina	16 – 25	23 – 33
Compuestos extractivos	0,2 – 3,5	0,5 – 7

Fuente: LaFleur (1996).

1.2.2. Proceso productivo

El proceso para la producción de celulosa consiste, principalmente, en separar las fibras de celulosa de los demás elementos presentes en la madera (Zaror, 2002). Para esto, existen dos tipos de procesos, el mecánico y el químico. Actualmente el proceso químico, denominado kraft o al sulfato, corresponde al método más

utilizado tanto a nivel mundial como nacional (Gellerstedt *et al.*, 2004), ya que tiene la ventaja de que puede aplicarse a diferentes tipos de madera, permite una recuperación eficiente de los reactivos utilizados, genera energía y una pulpa con mejor resistencia (Altesor *et al.*, 2008).

El proceso se inicia con la preparación de la materia prima, correspondiente a trozas, astillas y/o residuos de madera aserrable, que son descortezadas y astilladas (Zaror, 2002). Posteriormente, las astillas son ingresadas a un digestor continuo donde se ponen en contacto con una solución alcalina denominada licor blanco, compuesta por hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na₂S), a un pH mayor a 12, temperaturas de 130 – 170°C y 6 – 7 kg/cm² de presión, durante 0,5 – 2 horas aproximadamente (Biermann, 1996). Esta cocción tiene por finalidad disolver gran parte de la lignina que mantiene unidas a las fibras de celulosa. Para ello, el NaOH degrada la lignina y el Na₂S acelera las reacciones de cocción y disminuye la degradación de la celulosa causada por el NaOH (Gardner and Hillis, 1962).

Como resultado de la etapa de digestión se obtiene una pulpa cruda (rica en fibras de celulosa) y un residuo líquido denominado licor negro, que está compuesto por el licor blanco mezclado con la lignina removida y otras sustancias de la madera. 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 además contiene casi la totalidad de los reactivos de la etapa de digestión, por lo tanto es procesado con el fin de recuperar reactivos y obtener energía en una etapa paralela denominada recuperación química (Zaror, 2002).

Por otro lado, la pulpa cruda que se obtiene de la etapa de digestión contiene lignina residual, la cual le otorga una coloración marrón, por lo que debe ser eliminada. Para esto, la pulpa es lavada a través de una corriente de agua (Arauco, 2014). Luego, en un proceso llamado deslignificación se elimina lignina residual a través de oxidación química. Adicionalmente, es necesario realizar una

etapa final de blanqueo que elimine el remanente de lignina aún presente, para lo cual se utilizan agentes químicos altamente oxidantes (Zaror, 2002). En la actualidad la tendencia es evitar el uso de cloro elemental en este proceso, desde el descubrimiento de que éste generaba la emisión de una serie de compuestos organoclorados los cuales provocan problemas ambientales sobre los cuerpos de agua receptores. Así, la industria de celulosa ha experimentado un fuerte proceso de desarrollo tecnológico, utilizando tecnologías libres de cloro elemental (ECF) o libres de cloro total (TCF) (Luraschi, 2007). Actualmente se utiliza la tecnología ECF, en una secuencia de blanqueos en base a dióxido de cloro (ClO_2) como agente oxidante en varias etapas sucesivas (Zaror, 2002). Finalmente, la pulpa blanqueada es secada, cortada y embalada para su transporte y comercialización (Arauco, 2013). La Figura 1 presenta un esquema general del proceso productivo.

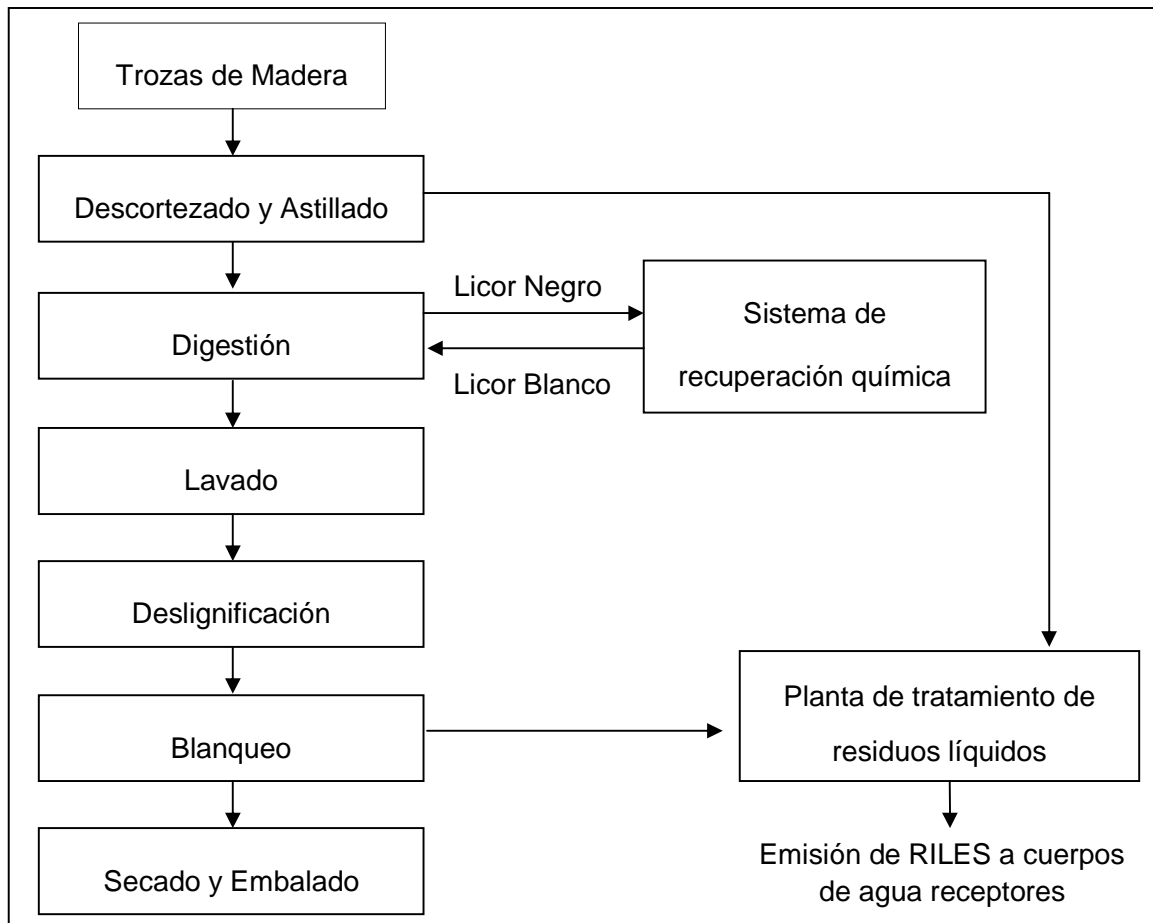


FIGURA 1. PROCESO PRODUCTIVO DE LA CELULOSA KRAFT.

Fuente: Elaborado a partir de Zaror (2002); Luraschi (2007).

1.2.3. Sistema de recuperación química

En esta etapa, el licor negro que proviene del digestor, generalmente con una concentración de sólidos de 15 – 18%, se concentra por evaporación del agua contenida hasta una concentración de sólidos de 65 – 70% (Bierman, 1996), mediante evaporadores múltiples, generando un licor negro concentrado y condensados altamente contaminados desde los múltiples evaporadores (Driessen et al., 2000).

El licor negro corresponde a una solución acuosa compleja que se compone de constituyentes inorgánicos y orgánicos. Los constituyentes inorgánicos se derivan del licor de cocción y corresponden entre el 18 – 25% de los sólidos en el licor negro. Los compuestos orgánicos se derivan de los constituyentes de la madera, vale decir, de la lignina, celulosa y extractivos (EPA, 2001). Por otro lado, los condensados contienen compuestos orgánicos volátiles del licor negro, principalmente metanol con restos de terpenos, aldehídos, cetonas, etanol, ácidos orgánicos y compuestos de azufre reducido (TRS, sigla en inglés de Total Reduced Sulphur) (Driesse et al., 2000; Sankari, et al., 2004).

Posterior a la evaporación del licor negro, en la caldera recuperadora se quema la fracción orgánica del concentrado, produciéndose de esta manera vapor a través del cual se obtiene energía y la fracción inorgánica del mismo en forma de cenizas (Na_2S , Na_2CO_3 y SO_4Na_2), las cuales son disueltas en agua con carbonato de calcio (CaCO_3), formándose el denominado licor verde, compuesto por carbonato de sodio (Na_2CO_3) y sulfuro de sodio (Na_2S). El licor verde obtenido es sometido a un proceso de caustificación en el cual se hace reaccionar con óxido de calcio (CaO) para generar los dos químicos constituyentes del licor blanco y reutilizarlo en el proceso de digestión (Zaror, 2002).

1.2.4. Residuos líquidos de la industria de celulosa kraft

La industria de celulosa kraft utiliza grandes cantidades de agua en su proceso productivo, ocupando el tercer lugar en el mundo, luego de la minería y la industria química, en términos de extracción de agua dulce (Thompson et al., 2001). Esto da lugar a la generación de elevados volúmenes de residuos líquidos, hasta 60 m^3 por tonelada de producto elaborado (Altesor et al., 2008). Las características de los residuos líquidos generados dependen del tipo de materia prima, tecnología y procesos utilizados (Pokhrel and Viraraghavan, 2004). Sin embargo, por lo general estos efluentes contienen un alto contenido de sólidos suspendidos, carga orgánica, color y toxicidad, y provienen en su mayoría de las etapas de producción

de pulpa (Thompson et al., 2001). Estas características son capaces de causar diversos impactos en el ecosistema receptor si fuesen descargados sin tratamiento previo, tales como aumento de materia orgánica, efectos térmicos, formación de espuma, problemas de color, pérdida de belleza estética, además aumentan la cantidad de sustancias tóxicas en el agua provocando la muerte de zooplancton y peces (Pokhrel and Viraraghavan, 2004).

Desde la etapa de preparación de la madera los efluentes contienen, principalmente, sólidos en suspensión, materia orgánica, turbidez, arenas y fibras (Pokhrel and Viraraghavan, 2004). En cuanto a los compuestos orgánicos que se disuelven y que corresponden a extractivos de la madera, principalmente se tienen: carbohidratos, compuestos fenólicos y derivados de la lignina, ácidos resínicos y ácidos grasos (Luraschi, 2007). Los residuos líquidos que provienen del lavado de la pulpa contienen un alto pH, materia orgánica, sólidos en suspensión y color (Pokhrel and Viraraghavan, 2004). En el blanqueo de la celulosa, como resultado de reacciones químicas se forman compuestos organoclorados (medidos como AOX), mercaptanos y otros compuestos orgánicos semi-oxidados, y algunos de los principales reactivos que derivan hacia los efluentes son reactivos inorgánicos como hidróxido de sodio, sulfatos, cloratos y agentes floculantes. (Luraschi, 2007).

Se ha detectado toxicidad aguda y crónica, atribuida a la presencia de compuestos orgánicos y extractivos de la madera (Pokhrel and Viraraghavan, 2004). Estudios realizados han reportado la presencia de contaminantes tóxicos y una variedad de respuestas en las poblaciones de peces expuestos a estos efluentes, tales como, estrés respiratorio, toxicidad, mutagenicidad, daño al hígado, efectos genotóxicos, efectos letales, madurez sexual retardada, gónadas más pequeñas y cambios en la reproducción. También se ha evidenciado malformaciones, cambios hormonales y anomalías en organismos acuáticos (Thompson et al., 2001; Pokhrel and Viraraghavan, 2004).

De esta manera, los residuos líquidos de la industria de celulosa son considerados contaminantes para los ecosistemas acuáticos. Por lo tanto, es necesario que sean sometidos a un tratamiento previo a su descarga en cuerpos de agua, con el fin de reducir las posibles repercusiones en el ecosistema receptor (Pokhrel and Viraraghavan, 2004).

1.3. Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa kraft

Generalmente el tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa kraft, se inicia con un tratamiento primario, seguido de uno secundario de naturaleza biológica y en algunos casos también se emplean tratamientos terciarios (Thompson et al., 2001).

El tratamiento primario contempla la eliminación de sólidos en suspensión a través de procesos físicos (Ramalho, 1996). La mayoría de las industrias utilizan la sedimentación como tratamiento primario, la cual alcanza una eliminación de sólidos en suspensión mayor al 80% (Thompson et al., 2001).

El tratamiento secundario tiene como objetivo eliminar la mayor parte de la materia orgánica presente a través de procesos biológicos (Metcalf and Eddy, 1995), ya sea del tipo aeróbico o anaeróbico, siendo los más utilizados los del tipo aeróbico. Dentro de éstos, se encuentran sistemas de tratamiento con biomasa libre, como las lagunas aireadas y los lodos activados, y sistemas de tratamiento con biomasa adherida, como los reactores de lecho móvil. Todos estos sistemas siguen el mismo principio básico, la materia orgánica presente en los efluentes es utilizada como fuente de carbono por parte de los microorganismos en presencia de oxígeno, siendo transformada, mediante reacciones de oxidación biológica, en productos finales simples (mineralización) o incorporada al proceso de síntesis del material celular (asimilación), de modo de entregar un efluente de mejor calidad. (Gray, 1990). Las diferencias entre los distintos procesos se basan principalmente en el tipo de microorganismos que utilizan, la configuración y/o modo de operación de los reactores (Zaror, 2002).

El tratamiento terciario corresponde a una serie de procesos destinados a obtener un efluente con una calidad superior a la del tratamiento secundario (Ramalho, 1996). El objetivo es eliminar nutrientes, compuestos tóxicos, compuestos coloreados y excesos de materia orgánica o de sólidos en suspensión que no hayan podido ser eliminados previamente. Entre las operaciones que habitualmente se emplean se tienen: oxidación avanzada, carbón activado, precipitación química, osmosis inversa, intercambio iónico, entre otros (Zaror, 2002), los cuales son menos frecuentes en la actualidad, pero a futuro se espera que puedan ser más utilizados a medida que la legislación vigente se vuelva más estricta (Thompson et al., 2001).

La Tabla 3 muestra algunas características de los residuos líquidos del proceso de celulosa kraft antes y después de ser tratados mediante sistema de lodos activados.

Tabla 3. Caracterización de los efluentes antes y después del tratamiento con lodos activados.

Parámetro	Unidad	Efluente sin tratar	Efluente tratado
pH		5,1 ± 2,5	7,3 ± 0,4
SS	mg/L	146,8 ± 98,9	38,4 ± 1,9
DQO	mg/L	1208,0 ± 415,3	455,5 ± 22,7
DBO ₅	mg/L	318,5 ± 78,6	27,1 ± 2,4
Color	Pt-Co	951,0 ± 290,1	830,0 ± 41,6
Fenoles totales _{S(215nm)}	mg/L	321,7 ± 51,7	246,1 ± 12,2

SS: Sólidos Suspendidos; DQO: Demanda Química de Oxígeno; DBO₅: Demanda Biológica de Oxígeno; Pt – Co: Escala platina-cobalto.

Fuente: Diez et al. (2002).

1.4. Sistema de lodos activados

El sistema de lodos activados es uno de los procesos más utilizados para el tratamiento de residuos líquidos (Rittmann and McCarty, 2001; Thompson et al., 2001). Básicamente consta de dos etapas, un tanque de aireación y un sedimentador (Gray, 1990), como se observa en la Figura 2.

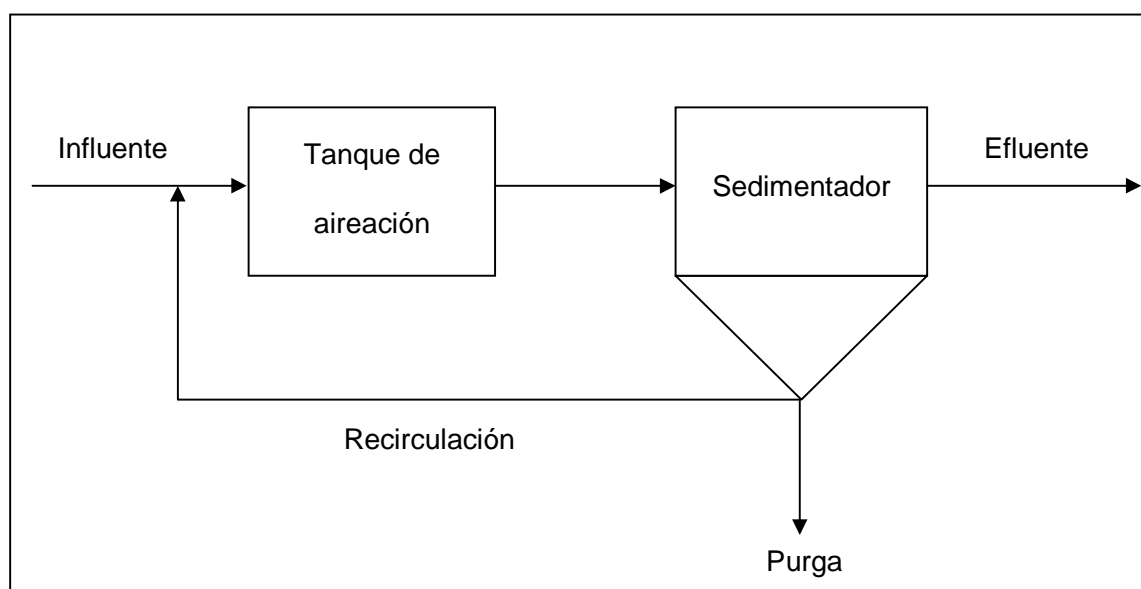


Figura 2. Sistema de lodos activados.

Fuente: Elaborado a partir de Gray (1990); Metcalf and Eddy (1995); Ramalho (1996).

El tanque de aireación contiene un licor de mezcla que está formado por una población heterogénea de microorganismos formando flóculos con materia orgánica e inorgánica (Gray, 1990). El ambiente aerobio del tanque se logra mediante el uso de aireadores mecánicos, y sirve para el suministro de oxígeno de los microorganismos y para mantener el licor mezclado completamente (Metcalf and Eddy, 1995). Los residuos líquidos se ponen en contacto con los microorganismos en el tanque de aireación y éstos consumen el material orgánico disuelto y suspendido; al cabo de un tiempo determinado el efluente del tanque se

conduce a un sedimentador para la separación del efluente final clarificado de los lodos (Zaror, 2002). Una fracción de los lodos se recircula para mantener en el reactor la concentración de microorganismos deseada, mientras que la otra parte se purga del sistema. En este proceso se logra una eliminación de materia orgánica en la forma de DBO_5 del 85 – 95% y de DQO alcanza niveles de hasta 60% (Ramalho, 1996).

1.4.1. Parámetros operacionales del sistema de lodos activados

El sistema de lodos activados puede verse afectado por la naturaleza de los residuos líquidos o por la variación de condiciones ambientales (Gray, 1990). Es por eso que existen varios parámetros operacionales importantes que deben considerarse para el óptimo funcionamiento del mismo. Los principales factores a considerar son descritos a continuación:

- **Temperatura:** Es de vital importancia, debido a su influencia en el desarrollo de los microorganismos, en las reacciones químicas y sus velocidades de reacción. Particularmente, la solubilidad del oxígeno está condicionada por este parámetro, de modo que disminuye desde 14,74 hasta 7,03 mg/L cuando la temperatura aumenta desde 0 a 35°C (Henríquez, 2013). Por lo tanto, cambios bruscos en las temperaturas pueden contribuir a un aumento en la mortalidad de microorganismos; además altas temperaturas pueden originar proliferación indeseada de plantas acuáticas y hongos. La temperatura óptima para el desarrollo de la actividad microbiana se encuentra entre los 25 y los 35° C (Metcalf and Eddy, 1995; Ramalho, 1996).
- **pH:** La concentración del ion hidrógeno (H^+) corresponde a un indicador de calidad del medio que permite una adecuada proliferación y desarrollo de organismos. Para la actividad óptima de las bacterias los intervalos de pH se sitúan entre 6 y 8. A un pH inferior a 6 se produce el crecimiento de hongos filamentosos en lugar de bacterias, mientras que a un pH sobre 9 se inhibe la actividad bacteriana (Metcalf and Eddy, 1995; Ramalho, 1996).

- Oxígeno Disuelto (OD): Como el sistema de lodos activados corresponde a un proceso aerobio, los microorganismos demandan una adecuada concentración de oxígeno disuelto para oxidar la materia orgánica. Si el nivel de oxígeno disuelto es limitado, entonces pueden predominar organismos filamentosos afectando la sedimentabilidad del lodo. Por lo tanto, la concentración debe mantenerse superior a $2 \text{ mgO}_2/\text{L}$, debido a que este valor es el mínimo necesario para el correcto desarrollo de la biomasa (Metcalf and Eddy, 1995; Ramalho, 1996).
- Velocidad de carga orgánica (VCO): Corresponde a la cantidad de materia orgánica alimentada al sistema, representada como DBO_5 por unidad de volumen de reactor, expresada como $(\text{kgDBO}_5/\text{m}^3 \cdot \text{d})$. La VCO varía con la operación de la planta, tanto en flujo como en concentración de DBO_5 . Generalmente los valores de diseño son entre $0,25 - 2,0 \text{ kgDBO}_5/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ (Zaror, 2002).
- Relación Alimento/Microorganismos (A/M): Se refiere a la cantidad de materia orgánica alimentada al sistema, representada como DBO_5 por unidad de biomasa presente en el reactor, expresada como $(\text{kgDBO}_5/\text{kgSSV} \cdot \text{d})$. Los valores típicos para A/M se encuentran en el rango $0,1 - 0,6 \text{ kgDBO}_5/\text{kgSSV} \cdot \text{d}$. Este parámetro es uno de los únicos que puede ser manipulado por el operador de la planta, ya que la concentración de microorganismos en el sistema puede ser controlada aumentando o disminuyendo la purga de lodos (Zaror, 2002).
- Tiempo de Retención Hidráulico (TRH): Corresponde al tiempo de residencia del líquido residual en el sistema, el cual debe ser suficiente para permitir un tiempo de contacto adecuado entre el material orgánico disuelto y los microorganismos. Generalmente los sistemas presentan TRH entre 3 y 10 horas (Metcalf and Eddy, 1995; Zaror, 2002).
- Concentración de lodos: Se refiere a la porción orgánica de los sólidos suspendidos en el tanque de aireación, expresada como la masa de lodos por unidad de volumen de reactor. Está representada por los SSV (sólidos suspendidos volátiles), o también denominados SSVLM (sólidos suspendidos volátiles del licor de mezcla), que comprenden los microorganismos vivos, muertos

y los restos celulares. Típicamente, tienen valores entre 1500 – 5000 mg/L (Metcalf and Eddy, 1995).

- Tiempo de residencia de los lodos: También es denominada edad del lodo, corresponde al tiempo promedio en que los microorganismos permanecen en el proceso. Es uno de los parámetros más importantes de la operación. El tiempo de retención del lodo típico corresponde a 7 días, aunque igual puede variar entre los 4 y 10 días (Zaror, 2002).
- Índice volumétrico del lodo (IVL): Corresponde a un indicador que permite evaluar las características de sedimentación del lodo. Se define como el volumen en mililitros que ocupa 1 gramo de sólidos en suspensión del licor de mezcla expresado en peso seco, después de sedimentar por 30 minutos, en una probeta graduada de 1000 mL. El rango ideal se encuentra entre 35 – 35 mL/gSST (Ramalho, 1996).
- Relación materia orgánica y nutriente: Se considera el nitrógeno y el fósforo como esenciales para el desarrollo de los microorganismos. La relación óptima en los sistemas de lodos activados entre materia orgánica y nutrientes, expresada como $DBO_5:N:P$, corresponde a 100:5:1 (Ramalho, 1996).
- Eficiencias de eliminación: Si se mantiene un control de los parámetros operacionales, entonces el sistema de lodos activados funcionará de manera óptima, lo cual puede verificarse midiendo la concentración de materia orgánica en el efluente tratado, como DBO_5 o DQO. Las eficiencias óptimas de eliminación alcanzan los valores de 60% para DQO y 85 – 95 % para la DBO_5 (Metcalf and Eddy, 1995).

1.4.2. Microbiología de los lodos activados

El lodo activado corresponde a un cultivo en suspensión en el que la unidad ecológica y estructural es el flóculo, constituido por una amplia variedad de microorganismos, los cuales forman un ecosistema completo con varios niveles tróficos, sin embargo la alta concentración de DBO_5 y el alto nivel de actividad

bacteriana hace que sea diferente a cualquier entorno acuático natural (Gray, 1990). El consorcio bacteriano presente en los lodos, corresponde al componente biológico más importante del proceso, debido a que son las bacterias las causantes de la degradación de la materia orgánica del influente, sin embargo las actividades metabólicas de otros microorganismos son igualmente importantes, puesto que cumplen funciones primordiales en el sistema de lodos activados.

A continuación se describen los principales tipos de microorganismos que están presentes en los sistemas de lodos activados:

- **Bacterias:** Son organismos procariontes unicelulares. Se encuentran libres o formando parte de los flóculos (aislados, agrupados o de forma filamentosa). Representan entre un 90 – 95% de la biomasa presente. Son las responsables de la oxidación química de la materia orgánica. Entre los géneros importantes de bacterias heterotróficas, se encuentran *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Citromonas*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas*, y *Zoogloea* (Metcalf and Eddy, 1995; Srinivas, 2008).
- **Protozoos:** Son organismos unicelulares eucariotes, se alimentan de bacterias presentes en el ecosistema del lodo para la obtención de energía, de este modo actúan como purificadores de los lodos activados. Además, segregan enzimas que estimulan la floculación de bacterias (Bitton, 2005). Representan aproximadamente el 5% del peso seco de los sólidos en suspensión del licor de mezcla (Vilaseca, 2001). Se diferencian tres grupos de protozoos:
 - **Ciliados:** Son los más abundantes, representando aproximadamente el 70%. Se caracterizan por tener cilios los que utilizan para desplazarse y alimentarse (Metcalf and Eddy, 1995). Su presencia es de gran importancia, pues contribuyen en la clarificación del efluente a través de la floculación y la depredación. Pueden clasificarse en función a su relación con el flóculo, en tres grupos: nadadores, reptantes y sésiles (Vilaseca, 2001).

- Flagelados: Estos se mueven y alimentan a través de uno o varios flagelos. Están presentes generalmente en las fases de inicio de la colonización de lodos y no son abundantes cuando el proceso de depuración funciona adecuadamente (Vilaseca, 2001; Bitton, 2005).
- Amebas: Este grupo se subdivide en dos grupos, amebas desnudas y las tecamebas que están rodeadas por cubierta denominada theca que recubre la célula. Se alimentan de materia orgánica, bacterias y otros protozoos (Bitton, 2005). En términos generales las amebas desnudas están asociadas con plantas de lodos activados con alta carga y las tecamebas con plantas con carga ligera (Gray, 1990).
- Metazoos: Corresponden a organismos pluricelulares. Se alimentan de bacterias y materia orgánica presente contribuyendo a la clarificación de los lodos (Bitton, 2005). Su ciclo reproductivo es más lento que los protozoos, por esta razón su presencia en los lodos activados es menor. Los grupos más comunes en los lodos activos son los rotíferos, nemátodos y gastrotricos (Chamorro, 2013).

1.4.3. Cinética y crecimiento bacteriano

El crecimiento microbiano se define como el aumento en el número de células de una población. Por otro lado, la velocidad de crecimiento es el cambio en el número de células por unidad de tiempo. El intervalo de tiempo para la formación de células nuevas varía de unos microorganismos a otros, para las bacterias por ejemplo, varía entre diez minutos a 3 horas (Aragón, 2009).

La Figura 3 muestra un perfil típico de crecimiento bacteriano, en el cual se distinguen cuatro etapas definidas:

- Fase de Latencia (lag): Es un período inicial de cultivo, durante el cual el cambio del número de células es cero o insignificante. La prolongación de este período depende de factores como el tipo y la edad de los microorganismos, el tamaño del inóculo y condiciones de cultivo (Lee, 2002).

- Fase exponencial: Al aclimatarse, las bacterias comienzan a reproducirse a la velocidad correspondiente a su tiempo de reproducción y a su capacidad de asimilar el sustrato. La máxima eliminación de DBO5 se produce durante esta fase (Gray, 1990).
- Fase estacionaria: La población permanece estacionaria, se alcanza una vez agotado el sustrato cuando el crecimiento de nuevas células iguala al número de células muertas en el medio. La curva de crecimiento alcanza su máximo durante este tiempo y la velocidad de eliminación de DBO5 reduce (Uzir and Don, 2007).
- Fase de muerte: La curva de crecimiento cae rápidamente a medida que la materia orgánica se agota. La insuficiencia de nutrientes logra que los organismos utilicen materia orgánica desde sus células como sustrato (Glynn y Heinke, 1999).

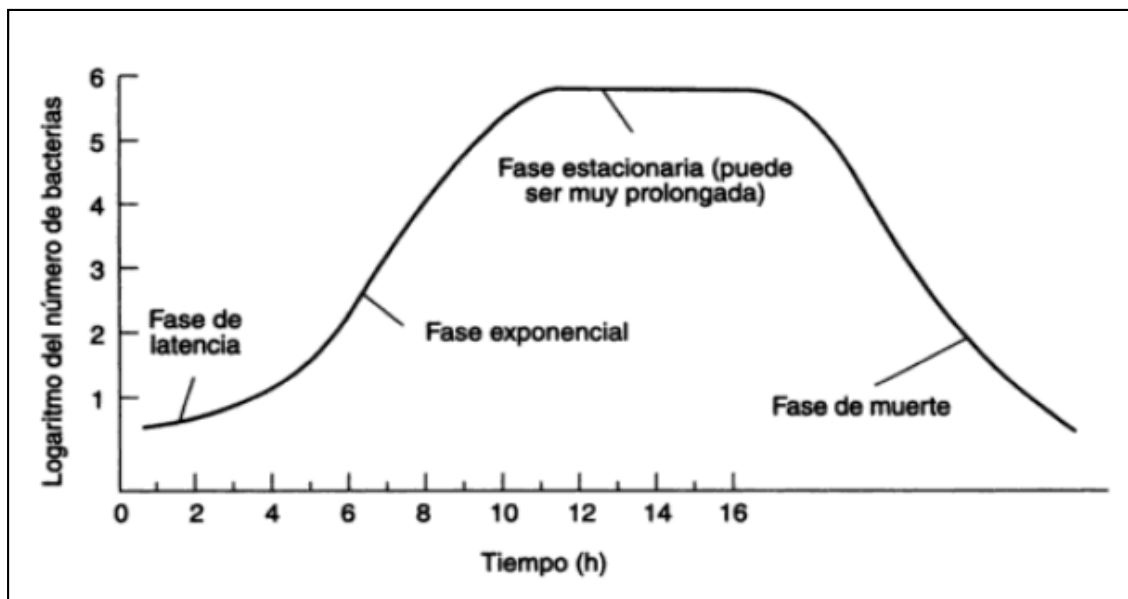


Figura 3. Curva típica de crecimiento bacteriano.

Fuente: Henry and Heinke (1999).

La curva de crecimiento bacteriana responde a condiciones ambientales dentro del sistema cerrado de lodos activados. De este modo, la acumulación de tóxicos o

cambios en la concentración de nutrientes, u otros factores ambientales como el oxígeno, pH o temperatura, pueden ser responsables de la aparición de la fase de decaimiento (Gray, 1990), puesto que los microorganismos tienen que trabajar más arduamente para obtener una nutrición que comienza a escasear o para abatir cambios físicos en el sistema.

Para el proceso de lodos activados, se considera óptima la fase de crecimiento exponencial, debido a que el crecimiento se efectúa a una velocidad constante, donde el comportamiento metabólico y fisiológico de las células es constante, no evidenciándose limitaciones al crecimiento, sino que sólo depende del período de tiempo que las bacterias toman en reproducirse (Pozo, 2010).

1.5. Flujos tóxicos y problemática en sistemas de tratamiento biológico

En los sistemas de tratamiento de la industria de celulosa kraft la eficiencia de depuración de los residuos líquidos depende principalmente del proceso biológico. Estos procesos son sensibles a perturbaciones, alteraciones de las condiciones normales o a la presencia de compuestos tóxicos, situación que puede terminar matando a todo un conjunto de microorganismos, lo que resultaría en una disminución en la eficiencia del tratamiento (Sandberg, 2009). Debido a que el tratamiento depende de una alta concentración de biomasa para que sea eficaz, puede tomar un largo período de tiempo para que la planta de tratamiento pueda recuperarse cuando el proceso es perturbado. Estos problemas pueden surgir cuando los procesos de tratamiento fallan, ya sea por derrames accidentales o por paradas plantas.

A pesar de los grandes esfuerzos por parte de la industria de celulosa por prevenir este tipo de accidentes, el riesgo de derrames accidentales actualmente sigue siendo un problema, que puede causar grandes daños a los sistemas de tratamiento y por ende a los cursos de agua receptores, considerando que los procesos de recuperación de éstos pueden ser altamente costosos para las empresas (Malmén et al., 1999).

En la industria forestal se utilizan miles de sustancias químicas en los procesos de producción. Por ejemplo, en Suecia, se estima que se utilizan entre 5000 y 6000 químicos diferentes, los cuales pueden ser tóxicos para los microorganismos de lodos activados, pudiendo interferir en el tratamiento biológico y por lo tanto en la calidad del efluente en caso de existir un derrame accidental (Sarlin et al., 1999). Dentro de los químicos utilizados, la bibliografía evidencia la existencia de toxicidad en microorganismos presentes en el sistema de lodos activados. Por ejemplo, se ha encontrado que los extractivos de la madera, sulfuro y organoclorados pueden presentar toxicidad (Sandberg, 2009); los biocidas, ácido acético monoclorado, jabón suave y trementina inhiben la velocidad de utilización de oxígeno del lodo activado (Sarlin et al., 1999); los sulfuros pueden causar la desintegración de los flóculos (Nielsen and Keiding, 1998); el licor negro se ha descrito como uno de los químicos más tóxicos para los microorganismos de los lodos activados (Sandberg, 2009), que puede llegar a la planta de tratamiento a través del arrastre de éste por las distintas etapas del proceso o por derrames accidentales. La Tabla 4, resume algunos efectos provocados por sustancias tóxicas que ingresan a sistemas de tratamiento biológicos aerobios.

Un derrame tóxico puede desestabilizar un consorcio bacteriano presente en un sistema de lodos activados disminuyendo su actividad. Debido a esto, es importante conocer las concentraciones críticas de los derrames, cuando el proceso es perturbado, pues así se pueden tomar acciones en la empresa para evitar daños prolongados en el sistema de tratamiento (Sandberg and Holby, 2008)

Tabla 4. Efectos observados de sustancias químicas en sistemas de tratamiento biológico aeróbico.

Sustancia Química	Efecto	Referencia
Sulfuro	Debilitamiento y desintegración de los flóculos.	Nielsen and Keiding (1997)
Biocidas, ácido acético monoclorico, jabón suave, trementina	Inhibición de la velocidad de utilización de oxígeno del lodo activado.	Sarlin et al. (1999)
Sulfato de aluminio y abrillantador óptico	Mala sedimentación del lodo.	Sarlin et al. (1999)
Licor negro e hidróxido de sodio	Inhibición de la eficiencia de eliminación.	Sandberg and Holby (2008)
Licor negro	Reducción de la actividad biológica y eficiencia de eliminación. Desaparición de protozoos.	Sandberg (2009)

Fuente: Nielsen and Keiding (1997); Sarlin et al. (1999); Sarlin et al. (1999); Sandberg and Holby (2008); Sandberg (2009)

1.6. Técnicas para medir la toxicidad en microorganismos

Actualmente, existe una amplia variedad de técnicas microbianas y bioquímicas que se utilizan para la evaluación de la toxicidad en microorganismos (Elnabarawy et al., 1988). Éstas técnicas se pueden clasificar dependiendo del principio de medición del método, en distintos ensayos basados, por ejemplo en, monitoreo de las transformaciones de carbono, nitrógeno, o azufre; producción de bioluminiscencia; medición del consumo de oxígeno utilizando sondas de oxígeno disuelto (técnicas de respirometría); determinación de la actividad de la captación de glucosa; medición de la actividad de la enzima microbiana deshidrogenasa (Elnabarawy et al., 1988).

Gutiérrez *et al.* (2001) realizaron una comparación entre las herramientas Microtox® y la respirometría electrolítica, ambas técnicas para determinación de la toxicidad. Se demostró que Microtox tiene una mayor sensibilidad a las sustancias tóxicas, sin embargo es menos representativo, debido a que no está adaptado para evaluar la toxicidad real de una comunidad bacteriana de lodos activados, pues sólo utiliza una sola especie microbiana. Por otro lado, se plantea que la respirometría es un buen método fiable y rápido para la evaluación de la toxicidad (Gutiérrez et al., 2001).

El ensayo de inhibición de la respiración recomendado por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), mide la tasa de respiración de los microorganismos (oxidación de carbono y/o amonio) en la presencia de diferentes concentraciones de una sustancia a ensayar (OECD, 2010). Los microorganismos presentes en el sistema de lodos activados utilizan oxígeno a medida que consumen sustrato. Por tanto, la tasa de utilización de oxígeno se toma como una medida de la actividad biológica (Metcalf and Eddy, 1995). El objetivo principal de estos ensayos es proporcionar un tipo de “screening” para evaluar los efectos de las sustancias sobre los microorganismos de lodos activados de la etapa biológica de la planta de tratamiento de residuos líquidos

(OECD, 2010). A través de la medición del consumo de oxígeno en presencia y ausencia de un inhibidor, se pueden calcular, las tasas de respiración del consorcio bacteriano. De esta manera, pueden ser determinados los efectos inhibitorios de una sustancia de ensayo y pueden ser calculados los valores de una Concentración Efectiva (CE_x), tanto para la oxidación de carbono orgánico (actividad heterótrofa) y la oxidación de amonio (actividad nitrificante).

2. HIPÓTESIS

Si flujos accidentales generados en el proceso de celulosa kraft entran en contacto con la biomasa de un sistema de lodos activados, entonces se producirá un efecto de inhibición en la actividad de los microorganismos del sistema.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Evaluar la toxicidad de flujos accidentales generados por el proceso de celulosa kraft en consorcios bacterianos.

3.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar fisicoquímicamente los flujos accidentales generados por el proceso de celulosa kraft.
- Evaluar la toxicidad de los flujos accidentales generados en el proceso de celulosa kraft mediante respirometría de consorcios bacterianos.
- Determinar la concentración efectiva de los diferentes flujos accidentales generados por el proceso de celulosa kraft en consorcios bacterianos.

4. METODOLOGIA

4.1. Sistema de lodos activados

Se implementó un sistema de lodos activados a escala laboratorio, como se observa en la Figura 4, con el fin de mantener una biomasa bacteriana en sus óptimas condiciones de operación. En el tanque de aireación el volumen útil fue de 0,8 L y en el sedimentador de 0,42 L. El reactor fue inoculado con una concentración de 5 gSSV/L. Se utilizaron bombas Masterflex para la alimentación y la recirculación del reactor.



Figura 4. Reactor de lodos activados.

4.1.1. Influyente

Como influente se utilizó efluente proveniente de una industria de celulosa kraft de la región del Biobío que utiliza como materia prima *Eucalyptus globulus* y cuenta con sistema ECF de blanqueo. La toma del efluente se realizó después del tratamiento primario de la planta, el cual consiste en la eliminación de sólidos suspendidos a través de sedimentadores. Fue almacenado en bidones de 20 L y refrigerado a 4°C en oscuridad. El influente fue suplementado con nitrógeno en forma de urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), con el fin de alcanzar la proporción óptima de $\text{DBO}_5:\text{N}:\text{P}$ (100:5:1). Además, el pH se mantuvo en torno a la neutralidad, siendo

ajustado con ácido clorhídrico (HCl) o hidróxido de sodio (NaOH), según fue necesario.

Previo a su utilización se determinaron parámetros como pH, Conductividad Eléctrica (CE), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅), Oxígeno Disuelto (OD), concentración de sólidos, color, compuestos específicos, nitrógeno y fósforo total, mediante técnicas analíticas descritas posteriormente.

4.1.2. Inóculo

La biomasa bacteriana que se utilizó como inóculo fue obtenida desde una planta de tratamiento de aguas residuales de una industria de celulosa kraft. La muestra fue recogida a la salida del tanque de aireación y se almacenó en un bidón de 5 L en condiciones de oscuridad y a temperatura ambiente. Durante el almacenamiento se mantuvo la concentración de oxígeno disuelto sobre los 2 mg/L mediante un difusor de oxígeno. Se determinó la concentración de sólidos y la actividad heterótrofa de la biomasa.

4.1.3. Operación

El sistema de lodos activados se operó de forma continua por un período de 155 días a una temperatura promedio de $22,3 \pm 4,2$ °C. La concentración de oxígeno disuelto se mantuvo sobre los 2 mg/L mediante un difusor de oxígeno, que además permitió la mezcla de la biomasa suspendida. Durante la etapa de adaptación de la biomasa, el tiempo de retención hidráulico (TRH) se mantuvo en 2 días, abarcando un período de 38 días; y posteriormente el TRH se disminuyó a 1 día, etapa que comprendió 117 días. En cuanto a la recirculación del sistema, se mantuvo en 1,2 veces al caudal de entrada.

Con el fin de evaluar la evolución del sistema biológico implementado, se determinaron diariamente parámetros operacionales en el reactor, tales como, OD, pH, CE y temperatura, los últimos tres fueron medidos también en el influente y

efluente. Además, se realizó semanalmente una evaluación fisicoquímica en el influente y efluente, determinando así la eficiencia de eliminación de los parámetros, DQO, DBO₅, color y compuestos específicos correspondientes a color, ácidos línosulfónicos, compuestos aromáticos, lignina y fenoles totales. Se analizó también el contenido de nitrógeno total (N_T) y fósforo total (P_T), con el propósito de determinar si la concentración de nutrientes era la adecuada. Con respecto a la biomasa, se midió semanalmente la concentración de sólidos suspendidos totales y volátiles (SST, SSV), el índice volumétrico del lodo (IVL), la actividad heterótrofa y el TRH. Asimismo, se realizaron observaciones de la biomasa, para analizar la presencia de microorganismos indicadores de calidad del lodo.

4.2. Técnicas analíticas

4.2.1. Parámetros fisicoquímicos

Las técnicas analíticas para la determinación de los parámetros fisicoquímicos se detallan a continuación. Cabe destacar, que para los análisis de DQO, DBO₅, color, compuestos específicos y nutrientes, las muestras utilizadas fueron filtradas por membrana Wathman de 0,45µm.

- pH, conductividad y temperatura: Fueron medidos a través de electrodos específicos, mediante un equipo multiparamétrico portátil Oakton PC650.
- Oxígeno disuelto: Fue medido a través de un electrodo de oxígeno de un equipo Oxi 330 WTW.
- DQO: Se determinó sobre muestras solubles mediante espectrofotometría (600 nm) a través del equipo, Thermo Spectronic modelo Genesis 10 UV, después de 2 horas de digestión a temperatura 150°C con solución de dicromato de potasio y sulfato de plata (APHA, 2005).
- DBO₅: Se determinó sobre muestras solubles, utilizando el método de Winkler con un inóculo de 1 mL de aguas servidas. Se empleó un volumen de

muestra suficiente para que la concentración de oxígeno disuelto se redujera a la mitad, durante 5 días de incubación a 20°C (APHA, 2005).

- Sólidos: Los sólidos suspendidos totales (SST) fueron determinados según el método 2540 D, y los sólidos suspendidos volátiles (SSV) por el método 2540 E (APHA, 2005).
- Color: Se determinó espectrofotométricamente a una longitud de onda de 440 nm, en cubeta de vidrio 1×1 cm, a través del equipo Thermo Spectronic modelo Genesys 10 UV. A la muestra utilizada se le ajustó el pH a 9, con ácido clorhídrico (HCl) o hidróxido de sodio (NaOH), según fue necesario.
- Compuestos fenólicos totales (UV₂₁₅): Los compuestos fenólicos totales se determinaron por medición de la absorbancia a 215 nm, en el equipo Thermo Spectronic modelo Genesys 10 UV, de una muestra a pH 6 (Tampón KH₂PO₄ 0,2 mol/L), en cubeta de cuarzo 1×1 cm (Chamorro, 2005).
- Compuestos aromáticos (UV₂₅₄): Los compuestos aromáticos se determinaron por medición de la absorbancia a 254 nm en cubeta de cuarzo 1×1 cm, en el equipo Thermo Spectronic modelo Genesys 10 UV. Las muestras para los análisis espectrofotométricos fueron filtradas y diluidas 10 veces (Çeçen, 2003).
- Lignina y sus derivados (UV₂₇₂ , UV₂₈₀): Los compuestos lignínicos fueron medidos a longitud de onda de 272 y 280 nm en cubeta de cuarzo 1×1 cm, en el equipo Thermo Spectronic modelo Genesys 10 UV (Çeçen, 2003).
- Ácidos lignosulfónicos (UV₃₄₆): El ácido lignosulfónico fue determinado por medición de la absorbancia a 346 nm en cubeta de cuarzo 1×1 cm, en el equipo Thermo Spectronic modelo Genesys 10 UV. Las muestras para los análisis espectrofotométricos fueron filtradas y diluidas 10 veces (Çeçen, 2003).
- Nitrógeno total (NT) y Fósforo total (PT): se determinaron mediante kit específicos de Spectroquant NOVA-60 de Merck.

4.2.2. Determinación de IVL

Debido al volumen del reactor, no fue posible tomar una muestra de 1 L de lodo que se requiere para este análisis según el Stándar Method, por lo que el análisis de IVL se realizó tomando una muestra de 100 mL de lodo y se dejó decantar durante 30 minutos en una probeta graduada. El valor del IVL se obtuvo a partir de la medición del lodo decantado y la medición de sólidos suspendidos totales de la muestra de lodo. Este análisis se realizó una vez por semana.

4.2.3. Observación microscópica de la biomasa

Con la finalidad de evaluar la calidad del lodo, se observaron microorganismos presentes en el licor de mezcla mediante un microscopio óptico Leica Microsystems, modelo DM500 acoplado a una cámara digital. Para ello se tomó muestras de 25 µl de la biomasa del reactor, se dispuso en un portaobjeto y se cubrió con un cubreobjeto para ser visualizada en el microscopio óptico.

4.2.4. Determinación de la actividad heterótrofa de la biomasa

La determinación de la actividad heterótrofa de la biomasa se realizó mediante el análisis de respirometría, el cual determinó el consumo de oxígeno consumido por los microorganismos al degradar un sustrato orgánico, que en este caso fue acetato de sodio (CH_3COONa). Para la realización del ensayo, se utilizó una concentración de biomasa de 1 – 1,5 mgSSV/L para un volumen de 10 mL, el lodo se lavó 3 veces con una solución de tampón fosfato en base a fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4) y dibásico (K_2HPO_4) de pH 7. Posterior al lavado, el lodo se aireó hasta la saturación durante 30 minutos. Luego se midió el porcentaje de oxígeno cada 15 segundos, utilizando un sistema de monitorización de oxígeno (BOM, Modelo YSI 5300).

4.3. Determinación de la toxicidad de flujos accidentales

Para determinar los efectos de toxicidad de los flujos accidentales sobre el consorcio bacteriano, se utilizó el análisis de inhibición de la respiración,

metodología recomendada por la OCDE, la cual fue adaptada a las condiciones propias de esta investigación (OECD, 2010).

4.3.1. Flujos accidentales analizados

Se analizaron flujos accidentales provenientes de una industria de celulosa kraft. Los flujos analizados fueron, Licor Blanco, Licor Negro, Licor Verde y Condensado. Éstos se almacenaron en bidones de 5 L a 4 °C, en oscuridad. Cada flujo fue caracterizado fisicoquímicamente, para esto se determinaron los parámetros, pH, CE, DQO, COT, color y compuestos específicos.

4.3.2. Análisis de inhibición de la respiración

Se midió la inhibición de la respiración de un consorcio bacteriano en presencia de distintas concentraciones de flujo accidental. Se utilizó el valor de la DQO de los flujos accidentales como medida de concentración, ya que no se conocía la concentración de los flujos accidentales.

4.3.3. Materiales

Se midió el consumo de oxígeno del consorcio bacteriano mediante el sistema de monitorización de oxígeno biológico (BOM, Modelo YSI 5300). Los materiales habituales de laboratorio utilizados en los ensayos fueron, vasos precipitados, probetas, agitadores magnéticos, dispositivos de aireación y pipetas automáticas. Además, en cada ensayo se utilizó biomasa fresca, proveniente del tanque de aireación del sistema de lodos activados, extraída el mismo día de ensayo, flujos accidentales, agua destilada y una solución de alimentación sintética compuesta por: 16 g de peptona, 11 g de extracto de carne (o un extracto vegetal comparable), 3 g de urea, 0,7 g de cloruro de sodio (NaCl), 0,4 g de cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0,2 g de sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), 2,8 g de fosfato monocido de potasio (K_2HPO_4), 1 L agua destilada o desionizada.

4.3.4. Procedimiento

El procedimiento general para los ensayos consideró una primera etapa de exposición, en la cual, la biomasa de lodo activado con una concentración de 1,5 gSST/L, se puso en contacto con la alimentación sintética y el flujo accidental a ensayar en un vaso precipitado. Ésta mezcla fue diluida con agua destilada hasta alcanzar un volumen total de 100 mL y mantenida bajo condiciones de aireación y agitación forzada por un tiempo de 3 horas. La segunda etapa, consistió en la medición inmediata del consumo de oxígeno en 10 mL de la mezcla en una celda cerrada del sistema de monitorización de oxígeno, registrando el valor de la disminución de oxígeno cada 15 segundos durante un período de 15 minutos.

- Ensayo preliminar: Para obtener un rango de concentraciones de DQO de cada flujo accidental en el cual existiera una variación en la inhibición del consumo de oxígeno, se utilizó como referencia el 20, 40 y 60% del valor de DQO del flujo respectivo en ensayos preliminares. La ausencia de la inhibición del consumo de oxígeno en un ensayo preliminar, puede demostrar que un ensayo definitivo es innecesario. En la Tabla 5 se presentan los volúmenes y concentraciones utilizadas en las mezclas de ensayo preliminar.
- Ensayo definitivo: Los ensayos definitivos se llevaron a cabo utilizando el intervalo de concentraciones de DQO de cada flujo accidental deducidos a partir de los ensayos preliminares. En cada ensayo definitivo se analizaron tres concentraciones distintas de flujo accidental y un blanco control, el cual no contenía flujo. El porcentaje de inhibición del consumo de oxígeno fue estimado por comparación con el blanco control. Para cada flujo accidental se analizaron un total de 8 concentraciones de DQO distintas.
- Control abiótico: Se realizó un control abiótico de cada flujo accidental a ensayar, para determinar si éste tenía propiedades reductoras fuertes que pudieran causar el consumo de oxígeno resultante de procesos abióticos. Para

esto, la mezcla se preparó omitiendo el lodo activado y diluyendo con agua destilada hasta los 100 mL.

Tabla 5. Mezclas para la prueba preliminar.

Reactivos	Unidad	Concentración			
Licor Blanco	mgDQO/L	1.911 ± 209			
Licor Negro	mgDQO/L	141.350 ± 2275			
Condensado	mgDQO/L	358 ± 7			
Licor Verde	mgDQO/L	2755 ± 95			
Lodo	mg/L	4100			
Componentes de mezcla	Unidad	Volumen en la mezcla de ensayo (mL)			
		B.C.	T1	T2	T3
Flujo		0	60	40	20
Medio sintético		3,2	3,2	3,2	3,2
Lodo		36,6	36,6	36,6	36,6
Agua destilada		57,8	0,2	17,8	37,8
Total V. mezcla mL		100	100	100	100
	Unidad	Concentración en la mezcla mg/L			
Licor Blanco	mgDQO/L	0	1146,6	764,4	382,2
Licor Negro	mgDQO/L	0	84810	56540	28270
Condensado	mgDQO/L	0	214,8	143,2	71,6
Licor Verde	mgDQO/L	0	1653	1102	551
Lodo	mg/L	1500	1500	1500	1500

Fuente: adaptada de OCDE (2010). B.C.: Blanco control; T1: Test concentración máxima; T2: Test concentración media; T3: Test concentración mínima.

4.3.5. Cálculos

A partir de los datos recogidos, se calcularon las tasas de respiración de oxígeno R, expresada como [mg de O₂/ L·h]; de acuerdo a la Ecuación 1. Las tasas de respiración medidas se compararon con las de blanco control y se expresaron como % de inhibición, a partir de la Ecuación 2.

$$R = \frac{Q_1 - Q_2}{\Delta t * 60} \quad (1)$$

donde:

Q₁ = es la concentración de oxígeno en el comienzo (mgO₂/L)

Q₂ = es la concentración de oxígeno al final (mgO₂/L)

Δt = es el intervalo de tiempo entre estas dos mediciones

$$I_T = \left[1 - \frac{(R_T - R_{TA})}{R_{TB}} \right] * 100\% \quad (2)$$

donde:

I_T = Inhibición de la respiración [%]

R_T = tasa de respiración de O₂ de soluciones de ensayo [mgO₂/L·h]

R_{TA} = tasa de respiración de O₂ del control abiótico [mgO₂/L·h]

R_{TB} = tasa de respiración de O₂ del blanco control [mgO₂/L·h]

4.3.6. Determinación de EC₅₀

Los resultados obtenidos se usarán para calcular el valor de EC₅₀, es decir la concentración de flujo accidental que inhibe la absorción de oxígeno por un 50%.

El porcentaje de inhibición de oxígeno obtenido en cada experimento se grafica en función de la concentración de DQO de la muestra evaluada, se denomina curva de inhibición y la concentración de flujo accidental que inhibe la absorción por el

50% se calcula a partir de la gráfica, mediante regresión lineal, con un intervalo de confianza de 95%. La EC_{50} se obtendrá mediante la inserción del valor correspondiente al 50% de la media del control en la ecuación encontrada.

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Caracterización fisicoquímica del influente

La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica del efluente de tratamiento primario de la industria de celulosa kraft utilizado como influente en esta investigación.

Tabla 6. Caracterización fisicoquímica del influente de celulosa kraft.

Parámetro	Unidad	Rango		Promedio		
pH	---	6,62	- 6,67	6,65	±	0,04
CE	mS/cm	2,80	- 2,82	2,81	±	0,01
DQO	mg/L	611,0	- 638,5	624,8	±	19,5
DBO ₅	mg/L	324,0	- 360,0	342,0	±	25,5
SST	g/L	0,03	- 0,06	0,05	±	0,02
SSV	g/L	0,02	- 0,05	0,03	±	0,02
Color _(pH 9, 440 nm)	Abs	0,09	- 0,10	0,10	±	0,00
Ácidos lignosulfónicos _(VIS 346 nm)	Abs	0,048	- 0,051	0,05	±	0,00
Lignina _(UV 280 nm)	Abs	2,39	- 2,41	2,40	±	0,01
Compuestos aromáticos _(254 nm)	Abs	0,49	- 0,53	0,52	±	0,03
Fenoles totales _(UV 215 nm)	mg/L	159,7	- 161,4	160,6	±	1,2
P _T	mg/L	2,7	- 2,7	2,7	±	0,0
N _T	mg/L	0,5	- 0,8	0,7	±	0,2
NO ₃	mg/L	<0,1	- <0,1		±	
NO ₂	mg/L	0,03	- 0,05	0,04	±	0,01

CE: Conductividad Eléctrica; DQO: Demanda Química de Oxígeno; DBO₅: Demanda Biológica de Oxígeno; SST: Sólidos Suspendidos Totales; SSV: Sólidos Suspendidos Volátiles; P_T: Fósforo Total; N_T: Nitrógeno Total; NO₃: Nitrato; NO₂: Nitrito.

Se puede observar que el pH oscila entre 6,6 – 6,7, siendo muy cercano a la neutralidad, razón por la cual no fue necesario un ajuste de pH en la puesta en marcha del sistema de lodos activados, sólo se realizó durante la operación del sistema en caso de que el pH fuera menor a 6 o mayor a 8. Con respecto a la conductividad eléctrica, fue constante con un promedio de $2,81 \pm 0,01$ mS/cm, lo que representa un valor aceptable para este parámetro, indicando condiciones operacionales controladas, es decir que el influente de la industria celulosa kraft no había sido afectado por alteraciones del proceso que aumentarían la carga iónica (Zaror, 2005). En cuanto a la concentración de materia orgánica, el influente presentó valores promedio de $624,8 \pm 19,5$ mg/L para la DQO y $342,0 \pm 25,5$ mg/L para la DBO₅, donde la DBO₅ corresponde a compuestos fácilmente biodegradables, tales como hidratos de carbonos y ácidos orgánicos (Diez *et al.*, 2002). En general, estos resultados son similares a valores obtenidos en otras investigaciones realizadas con efluente de tratamiento primario de la industria de celulosa kraft, los cuales varían entre 532,8 – 545,2 mg/L y 300,0 – 326,3 mg/L, para la DQO y DBO₅, respectivamente (Pozo, 2010; Vergara, 2013). La biodegradabilidad del influente se determinó mediante la relación DQO/DBO₅, la cual resultó un valor promedio de 1,8, lo que indica una alta presencia de compuestos recalcitrantes. Éstos podrían corresponder a compuestos aromáticos, de alto peso molecular, tales como la lignina y sus derivados, que además de aportar en la DQO, son los responsables del color oscuro observado en los efluentes de celulosa kraft (Diez *et al.*, 2002; Belmonte *et al.*, 2006; Xavier *et al.*, 2005). En este caso, el color observado se encontró variando entre 0,097 – 0,101 Abs, concordando con Villamar (2008) y Morales (2014).

En cuanto a los distintos compuestos específicos presentes, los resultados variaron entre los rangos, 0,048 – 0,051 Abs para los ácidos lignosulfónicos, 2,389 – 2,405 Abs para la lignina, 0,098 – 0,534 Abs para los compuestos aromáticos y 159,7 – 161,4 mg/L para los fenoles totales. Valores que son inferiores a los encontrados por Xavier *et al.* (2011), con valores promedios de $1,73 \pm 0,04$ Abs

para los ácidos lignosulfónicos, $5,37 \pm 0,06$ Abs. para la lignina, $6,69 \pm 0,07$ para los compuestos aromáticos y $271,9 \pm 14,2$ mg/L para los fenoles totales. Estas diferencias pueden atribuirse a que ambas investigaciones hayan utilizado influentes de distinta especie arbórea. Estudio comparativo con influentes crudos de *Pinus radiata* y *Eucaliptus globulus*, ha reportado la presencia de mayores cantidades de lignina ($30\% \pm 5$) y extraíbles ($3\% \pm 2$) en la estructura química del *Pinus radiata* (Villamar, 2008). Y por último, la determinación de nutrientes, tales como nitrógeno total (N_T) y fósforo total (P_T), presentó concentraciones de 0,65 mg/L y 2,70 mg/L, respectivamente. Con estos datos se obtuvo una relación entre materia orgánica y nutrientes, de la forma $DBO_5:N_T:P_T$ de 100:0,2:0,8; la cual es inferior a la relación óptima 100:5:1, específicamente en nitrógeno, por lo tanto, el influente fue suplementado con urea ($CO(NH_2)_2$) para alcanzar los requerimientos de los microorganismos (Diez *et al.*, 2002).

5.2. Caracterización de la biomasa

Previamente a la puesta en marcha, se caracterizó la biomasa de lodo activado, midiendo el contenido de sólidos, con el fin de inocular 5 g SSV/L en el reactor. La Tabla 7 presenta la caracterización de la biomasa a inocular.

Tabla 7. Caracterización del inóculo.

Parámetro	Unidad	Valor		
SST	g/L	11,28	±	1,51
SSV	g/L	7,93	±	0,99
SSV/SST		0,70		
VUO	mgO ₂ /L·min	0,203	±	0,08
Actividad heterótrofa	mgO ₂ /gSSV·min	0,098	±	0,03

SST: Sólidos Suspendidos Totales; SSV: Sólidos Suspendidos Volátiles; VUO: Velocidad de utilización de oxígeno.

Se observa que el lodo presentó una concentración de SST de $11,3 \text{ g/L} \pm 1,5$, de los cuales $7,93 \pm 0,99$ correspondía a la porción orgánica, SSV, con una relación SSV/SST de 0,70. El contenido de sólidos indica que el lodo proviene desde la etapa de recirculación del lodo, en el sistema de lodos activados de la industria de celulosa kraft, puesto que los valores de SST en esta línea varían normalmente entre 8 – 12 g/L (Von Sperling, 2007), concordando con lo obtenido. Por otro lado, la velocidad de utilización de oxígeno (VUO) fue de $0,203 \pm 0,08 \text{ mgO}_2/\text{L}\cdot\text{min}$, con una actividad heterótrofa específica de $0,098 \pm 0,03 \text{ mgO}_2/\text{gSSV}\cdot\text{min}$, siendo ambos valores inferiores a los reportados por Pozo (2010), en estudio con consorcio microbiano obtenido desde sistemas de lodos activados de la industria de celulosa kraft, con valores de $0,30 \pm 0,01 \text{ mgO}_2/\text{L}\cdot\text{min}$ para la VUO y $0,12 \pm 0,02 \text{ mgO}_2/\text{gSSV}\cdot\text{min}$ para la actividad heterótrofa. Sin embargo, esto no significa que la actividad heterótrofa de la biomasa en estudio sea deficiente durante el proceso de operación, puesto que el consorcio microbiano requiere una etapa de adaptación a las condiciones del sistema (fase de lactancia, curva de crecimiento bacteriano) y una vez aclimatado podrá alcanzar niveles óptimos de actividad.

5.3. Caracterización flujos accidentales

Se caracterizaron fisicoquímicamente los flujos accidentales generados por el proceso de la celulosa kraft, con el fin de tener un conocimiento de sus propiedades, y así comprender su comportamiento y relacionarlo con posibles efectos. La Tabla 8 muestra los resultados obtenidos de los análisis fisicoquímicos.

Tabla 8. Caracterización flujos accidentales.

Parámetro	Unidad	Flujos accidentales			
		Blanco	Negro	Verde	Condensado
pH	---	13,0	13,0	13,0	7,6
CE	mS/cm	32,95	89,90	37,13	0,03
DQO	mg/L	1911±209	141350±2275	2755±95	358±7
COT	mg/L	1341,0	3072,0	1948,0	71,7
Color*	Abs	---	5,5	---	0,014
Ácidos lignosulfónicos*	Abs	0,5	21,5	---	0,058
Lignina*	Abs	2	51,5	2	0,258
Compuestos aromáticos*	Abs	3,5	62,5	6	0,6
Fenoles totales*	mg/L	203	4056	406	37

CE: Conductividad Eléctrica; DQO: Demanda Química de Oxígeno; COT: Carbono Orgánico Total.

*Licor Blanco, Negro y Verde realizados con un factor de dilución de 500. Condensado realizado con un factor de dilución de 2

Las caracterización de los licores varía considerablemente dependiendo de las condiciones del proceso y la materia prima utilizada (Ng, 2008). Se puede observar en la Tabla 8 que los licores blanco, negro y verde presentaron altos niveles de pH, a diferencia del condensado, el cual se mantuvo en torno a la neutralidad. Estos resultados concuerdan con las condiciones operacionales del proceso de celulosa kraft, en el cual se conoce que el medio alcalino que ofrece el

licor blanco permite que la lignina se hidrolice y pueda disolverse formando el licor negro; mientras que el condensado es acidificado por la etapa de evaporación del licor negro (Villar, 2008). En cuanto a la conductividad eléctrica, se observa que el licor negro, presentó el valor más alto, correspondiente a un 89,90 mS/cm; seguido por los licores verde y blanco, ambos con niveles similares, de 37,13 mS/cm y 32,95 mS/cm, respectivamente. Era de esperarse que la conductividad de estos tres licores fuera elevada, debido a que la conductividad eléctrica corresponde a una medida de la concentración iónica presente en el medio acuoso, en este caso se destaca la presencia de los iones de Sodio (Na^+), Hidróxilo (OH^-) y Sulfuro (S^{2-}), entre otros, contribuyendo con este parámetro (Zaror, 2005). Por el contrario, el condensado presentó niveles muy bajos en comparación con los otros licores, 0,03 mS/cm, valor que inclusive se encuentra inferior al de efluente de celulosa kraft, reportado en esta misma investigación.

Por otra parte, en términos de materia orgánica el licor negro nuevamente se sobrepone en comparación a los demás flujos, presentando las concentraciones más elevadas de DQO y COT, con 141350 ± 2275 mg/L y 3072 mg/L, respectivamente. Esto se debe a la composición del licor negro, que en su mayoría corresponde a materia orgánica, específicamente, dos tercios del licor negro corresponde a productos químicos orgánicos extraídos de la madera y sólo un tercio a productos químicos inorgánicos (García and Colom, 1992). Yang *et al.* (2003) reportó valores de DQO para el licor negro de 92700 mg/L, el cual es similar a lo obtenido en esta investigación. El condensado presentó bajos índices de DQO y COT, alrededor de 358 ± 7 mg/L y 71,7 mg/L, respectivamente, lo que indica que corresponde al condensado A, el primer condensado de la etapa de evaporadores múltiples, el cual es el menos contaminante (Henricson, 2005). En el caso del color, tanto para el licor verde y blanco, no se aprecia la presencia de éste, pues la mayor parte del color es a partir de la lignina o taninos polimerizados de la madera (Zhang & Chuang). Por lo tanto, los resultados obtenidos muestran una relación lógica, ya que la parte orgánica del licor negro es quemada para

formar el licor verde y posteriormente recuperar el licor blanco. La misma razón se atribuye a la presencia prominente de compuestos específicos en el licor negro, como puede observarse en la Tabla 8.

5.4. Operación del sistema de lodos activados

5.4.1. Parámetros operacionales del sistema

Se llevó un control del sistema mediante el monitoreo continuo de parámetros como pH, temperatura y oxígeno disuelto. Se puede observar en la Figura 5 que el comportamiento del pH se mantuvo constante durante el tiempo de operación. En el influente, el pH promedio fue de $7,55 \pm 0,52$, el cual se considera óptimo para el desarrollo de microorganismos (Rusten, 2006). En cuanto al pH del efluente se produjo un aumento, con valores promedio de $8,69 \pm 0,25$, ya que existe degradación de microorganismos que generan un aumento del pH del reactor y por consiguiente del pH en el efluente (Ramalho, 1996); esta situación también fue reportada por Vergara (2013) y Morales (2014).

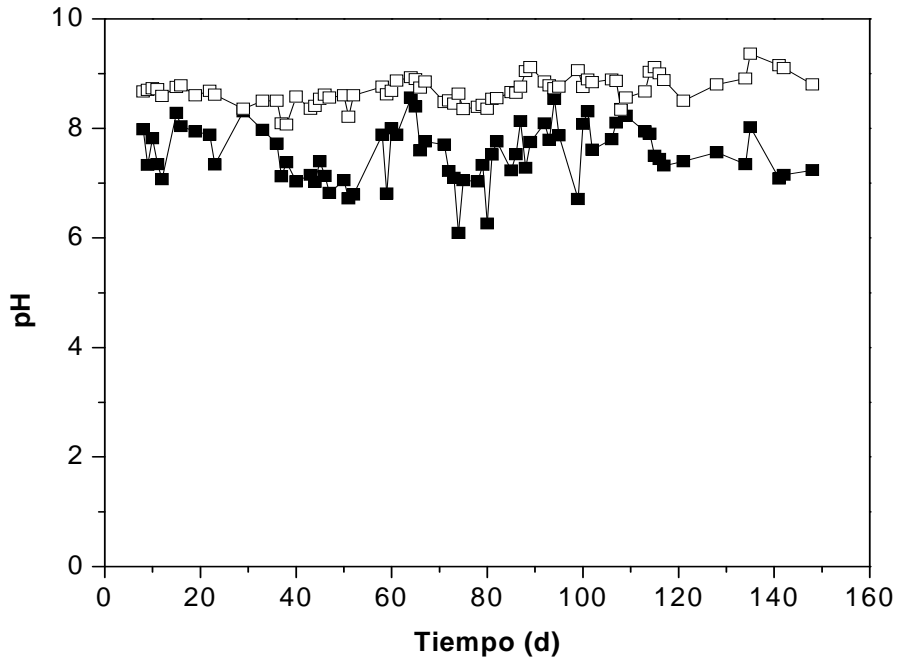


Figura 5. Evolución del pH en el influente (■) y en el efluente (□) durante el período de operación del reactor.

En la Figura 6 se presenta la evolución de la temperatura y oxígeno disuelto (OD) en el reactor a lo largo del tiempo de operación. Ambos parámetros tuvieron una variabilidad relacionada a cambios estacionales, ya que la temperatura influye en la solubilidad del oxígeno, vale decir, a mayor temperatura menor es la solubilidad del oxígeno. Por lo tanto se puede apreciar en la Figura 6 que a medida que avanza el tiempo la temperatura aumenta, acorde a la estacionalidad de aquel entonces, y por ende el oxígeno disuelto en el reactor disminuye. Sin embargo, en todo el período la concentración de oxígeno disuelto se mantuvo sobre los 2 mgO₂/L, valor sugerido por Diez *et al.* (2002), específicamente con un promedio de $7,03 \pm 1,23$ mgO₂/L.

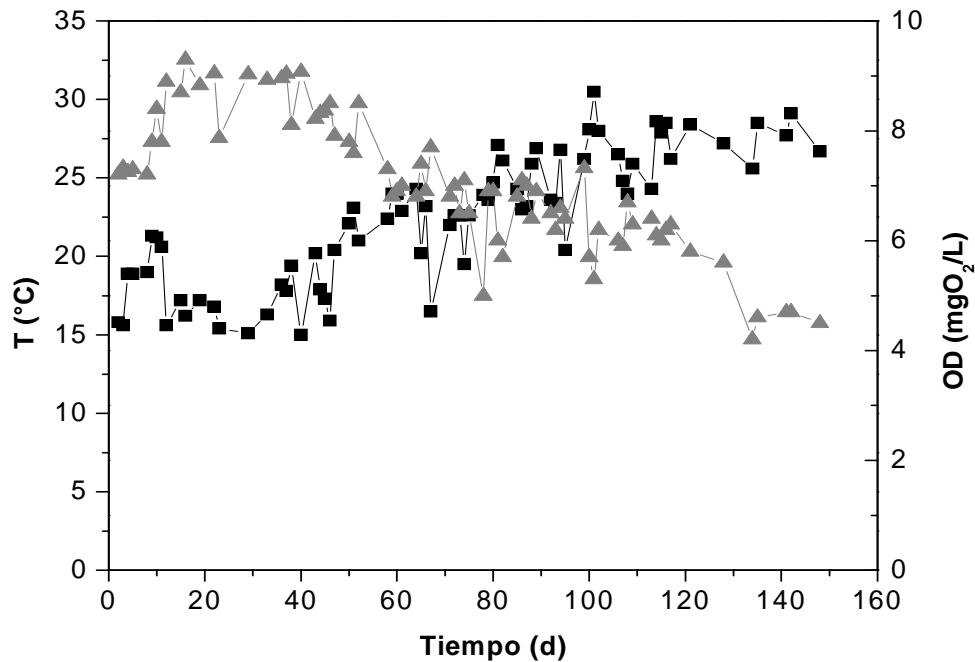


Figura 6. Evolución de la temperatura (■) y oxígeno disuelto (▲) en reactor.

Otro parámetro fundamental de control operacional es la velocidad de carga orgánica (VCO), relacionada con el tiempo de retención hidráulico (TRH), los cuales determinan la cantidad de materia orgánica que ingresa al sistema y el tiempo de contacto con la biomasa en el reactor. En la Figura 7 se observa la evolución de ambos parámetros. El TRH en una primera etapa de adaptación de 38 días fue de $1,94 \pm 0,14$ d, posteriormente fue reducido a $1,14 \pm 0,33$ d. La variación excesiva que presentó en los días de operación 57 y 59, con 1,57 y 1,99 d, se produjo exactamente por problemas hidráulicos en la alimentación del reactor. En cuanto a la VCO, ésta aumentó al disminuir el TRH, desde un promedio de $0,21 \pm 0,03$ kgDQO/m³d, durante la primera etapa hasta un promedio de $0,53 \pm 0,14$ kgDQO/m³d, valores similares a los reportados por Villamar (2008) operando un sistema biológico aerobio con influente de celulosa. Se advierte una estrecha relación entre ambos parámetros, incluso en los valores críticos de TRH

que se produjeron por errores operacionales, situación evidenciada también por Xavier *et al.* (2011).

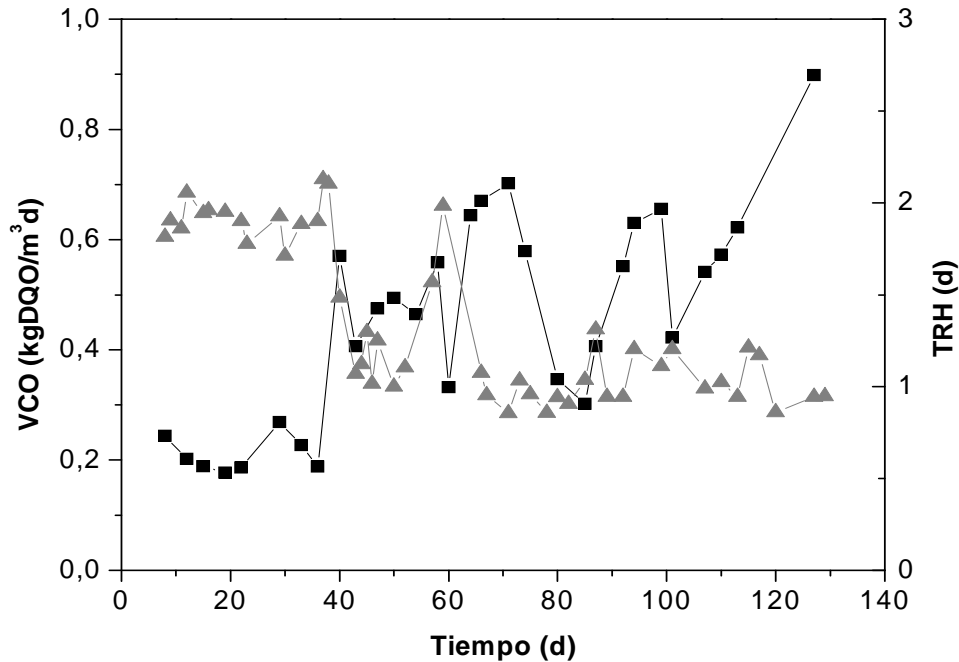


Figura 7. Evolución de la velocidad de carga orgánica (■) y del tiempo de retención hidráulico (▲) en el reactor.

5.4.2. Parámetros de eficiencia de operación

A partir de datos obtenidos en el monitoreo operacional del sistema, se calcularon las eficiencias de eliminación, de materia orgánica y compuestos específicos, con el fin de comprobar la estabilidad y funcionamiento óptimo de éste durante su operación. La Figura 8 muestra las eficiencias de eliminación de materia orgánica obtenida durante la operación del reactor en términos de DQO y DBO₅. Se observaron valores promedio de eliminación para la DQO de $69,7 \pm 7,1$ %, alcanzando un máximo de 80,9 %. Por otro lado, la eficiencia de eliminación de DBO₅ logró un promedio de $77,9 \pm 8,9$ %, con un máximo medido de 89,5 %.

Estos resultados son frecuentes en los sistemas de lodos activados y han sido reportados valores similares por varios autores, entre ellos, Xavier *et al.* (2011) alcanzaron eficiencias de eliminación de $63,3 \pm 10,3$ % para la DQO, y Pozo *et al.* (2011), $80,5 \pm 1,6$ % para la DBO₅, ambos en sistemas de lodos activados que tratan efluentes de celulosa kraft.

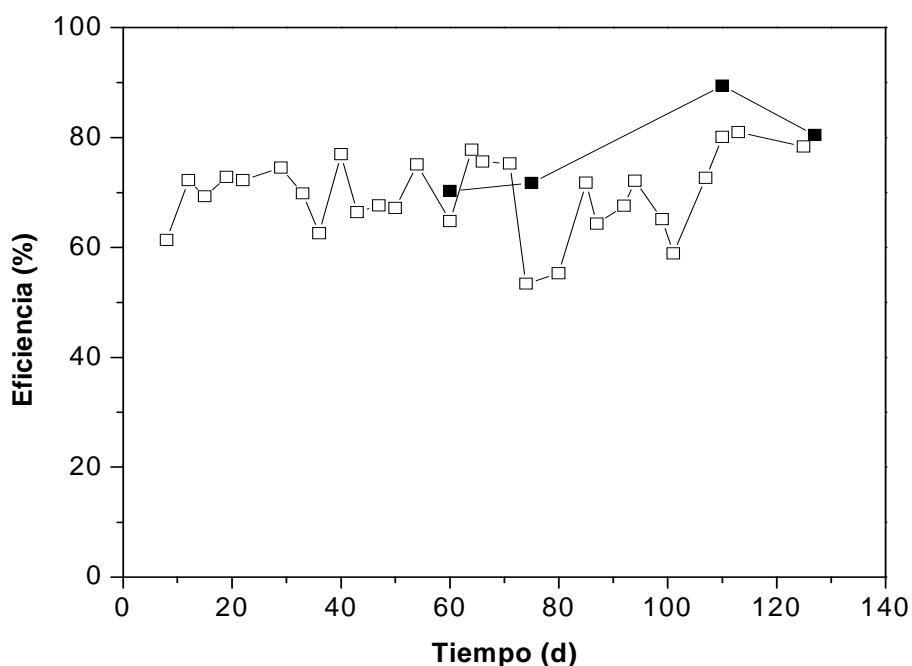


Figura 8. Evolución de las eficiencias de eliminación de DQO (□) y DBO₅ (■) en el reactor.

En cuanto a la degradación del color y compuestos específicos, se evidenció directa relación entre ellos, como puede observarse en la Figura 9 la cual resume su comportamiento en el sistema. Especialmente, el color y los fenoles totales, tuvieron un comportamiento semejante durante toda la operación del sistema, presentando alzas en el efluente y por ende deficiencias en su eliminación. Investigaciones relacionaron el aumento de color al efecto de polimerización de

compuestos fenólicos de bajo peso molecular generados por los residuos de lignina. Estos autores demostraron que efluentes de la industria de celulosa kraft pueden aumentar su color 45 veces más en sistemas biológicos (Milestone *et al.*, 2004). La eliminación del color fluctuó entre - 48,7 – 64,8 %, por otro lado, los fenoles totales tuvieron una eliminación entre - 31,5 – 69,6 %. Debido a estas deficiencias de eliminación, en este período de operación el sistema no presentó estabilidad, sin embargo esta situación fue reportada en los últimos días de operación del sistema de lodos activados, sin influenciar el comportamiento durante todo el período.

En general, los compuestos específicos que se monitorearon tuvieron valores promedios de eliminación de 34,9 % para la lignina, 54,5 % para compuestos específicos y 29,9 % para ácidos lignosulfónicos.

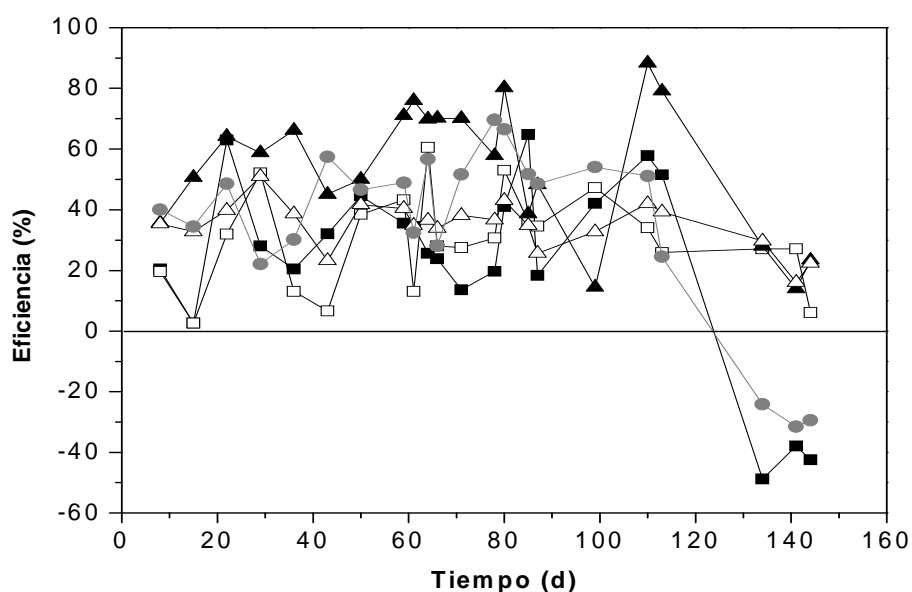


Figura 9. Evolución de las eficiencias de eliminación de color (■), ácidos lignosulfónicos (□), compuestos aromáticos (▲), lignina 280 nm (Δ) y fenoles totales (●) en reactor.

5.4.3. Evolución de la biomasa durante la operación del reactor

Para evaluar tanto la capacidad de sedimentación del lodo como la calidad del mismo, se relacionó el índice volumétrico del lodo (IVL) y la relación alimento microorganismo (A/M). Según Ramalho (1996), para que un lodo tenga condiciones óptimas de sedimentación, debe presentar un IVL, entre 35 – 150 mL/gSST, y un A/M entre 0,3 – 0,6 gDBO₅/gSSV·d. En la Figura 10 se observa que el lodo tuvo valores de IVL entre 45,7 – 73,5 mL/gSST, considerados óptimos representando sedimentación eficiente, valores superiores a estos indican la presencia de bacterias filamentosas (Ramalho, 1996). Por otro lado, la relación (A/M) tuvo un promedio de $0,19 \pm 0,07$ kgDQO/kgSSV·d, con un valor máximo de 0,34 kgDQO/kgSSV·d, siendo siempre inferior a 0,3 kgDQO/kgSSV·d, el recomendado por Ramalho (1996). Con estas condiciones la biomasa presentó características de lodo disperso. Estudio previo realizado por Morales (2014), obtuvo biomasa de características de lodo disperso con IVL inferior a 60 ml/gSST y un promedio de A/M de $0,14 \pm 0,05$ kgDQO/kgSSV·d, valores que concuerdan con lo obtenido en este estudio.

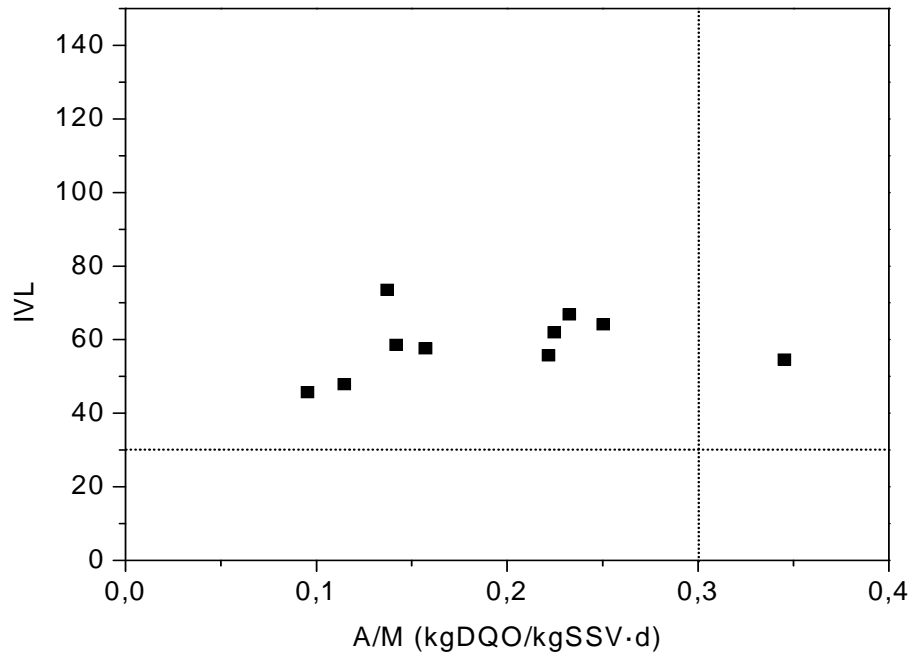


Figura 10. Relación entre IVL y relación alimento/microorganismos (A/M) observada en el reactor.

Además, se caracterizó el tipo de microorganismo presente en el lodo durante todo el período de operación, mediante la observación microscópica de la biomasa. Esta herramienta es útil y sirve como indicador para determinar la estabilidad de un sistema de lodos activados (Morales, 2014).

La Figura 11 muestra algunos de los microorganismos presentes en la biomasa. Donde (A) y (B) corresponden a Flagelados, (C) corresponde a Nemátodo, (D) es un Rotífero, (E) es Ciliado móvil y (F) son Ciliados fijos, todos correspondientes a microorganismos que indican una buena calidad de la biomasa de lodos activados (Bitton, 2005; Chamorro, 2013).

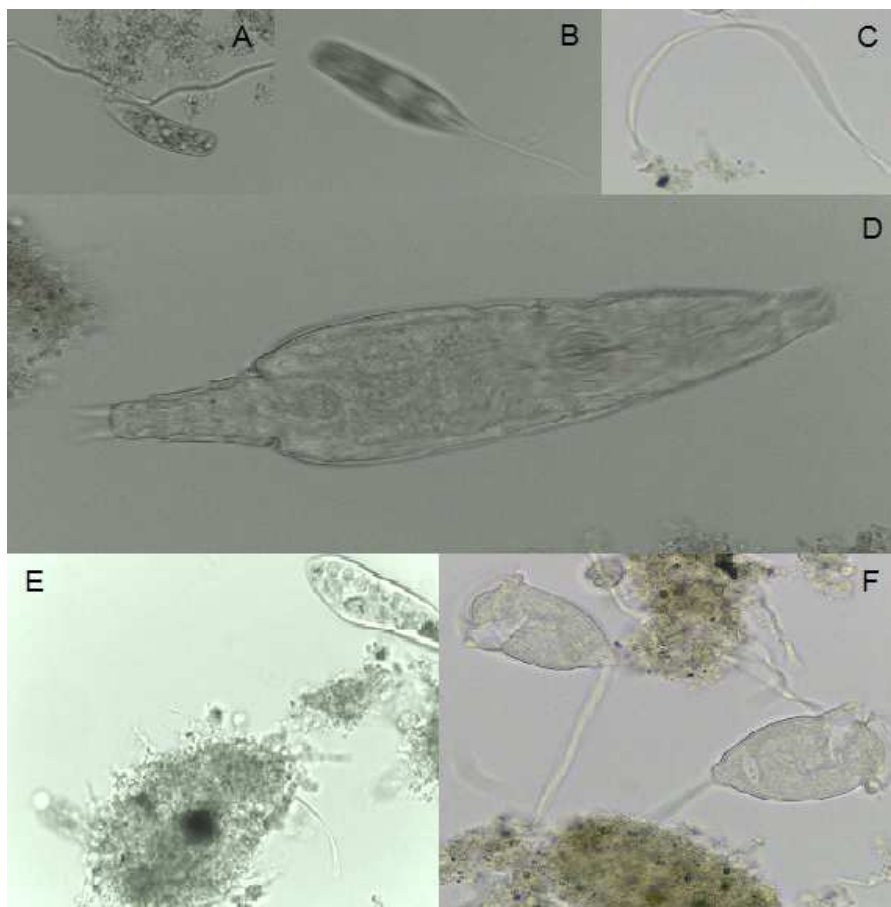


Figura 11. Microorganismos presentes en el lodo.

A y B: Flagelados, C: Nemátodo, D: Rotífero, E: Ciliado móvil, F: Ciliados fijos.

Conjuntamente, se evaluó la actividad heterotrófica del consorcio bacteriano mediante el análisis respirométrico de la biomasa, herramienta que determina la velocidad de utilización de oxígeno (VUO) con el fin de conocer el rendimiento bacteriano. La actividad heterótrofa tuvo un promedio de $0,07 \pm 0,009$ $\text{mgO}_2/\text{gSSV}\cdot\text{min}$ valor que es similar al reportado por Pozo (2010), con un promedio de $0,083$ $\text{mgO}_2/\text{gSSV}\cdot\text{min}$ para un sistema de tratamiento aerobico con influente de celulosa kraft.

5.5. Evaluación de la toxicidad de flujos accidentales

El control abiótico que se realizó para cada flujo accidental no presentó consumo de oxígeno abiótico de ningún licor, por lo tanto se considera que ningún flujo accidental poseía propiedades reductoras fuertes que pudiesen causar consumo de oxígeno, interfiriendo en el consumo real de de la respiración bacteriana.

Mediante los ensayos preliminares se determinó un rango aproximado de concentraciones de DQO de cada flujo accidental, que tuviesen un efecto de inhibición en el consumo de oxígeno del consorcio microbiano, para utilizar en los ensayos definitivos. La Tabla 9 presenta los rangos determinados a través de estos ensayos.

Tabla 9. Rango concentraciones de DQO para cada flujo accidental por ensayos preliminares.

Flujo accidental	Rango concentraciones de DQO (mgDQO/L)
Licor Blanco	380 – 670
Licor Negro	2400 – 4000
Licor Verde	hasta 550
Condensado	70 – 140

DQO: Demanda Química de Oxígeno.

A través de los ensayos preliminares, se pudo demostrar que para altas concentraciones de DQO de los licores, específicamente sobre el límite de los rangos presentados en la Tabla 8, el oxígeno no lograba disolverse en las mezclas de ensayo y por lo tanto no había consumo de oxígeno por parte de las bacterias, al no estar éste disponible. Este inconveniente se atribuyó a la alta conductividad que tienen los flujos accidentales, debido a la gran cantidad de iones presentes en los licores, los cuales excluyen a las moléculas de oxígeno y reducen los espacios

intermoleculares disponibles, reduciendo así la solubilidad de este gas (Fuentes and Massol-Deyá, 2002). Esta situación también fue reportada por Morales (2014), en el cual distintos shock de licor negro en un sistema de lodos activados, aumentaron considerablemente la conductividad desde $2,82 \pm 0,08$ a $7,53 \pm 0,02$ mS/cm, incidiendo en la solubilidad del oxígeno en el tanque de aireación. Por esta razón se realizaron varios ensayos preliminares para poder determinar el rango de concentraciones de DQO de los licores, en el cual la conductividad no afectara a la solubilidad del oxígeno, pudiendo llevarse a cabo el ensayo en forma correcta, y que además se encontrara un efecto de inhibición en la respiración de los microorganismos.

De los ensayos definitivos se obtuvieron los datos de velocidad de utilización de oxígeno (VUO) de las diferentes concentraciones de DQO de cada licor y del blanco control. Con estos datos fueron calculados los porcentajes de inhibición de las respectivas concentraciones de DQO y se graficó una curva de inhibición contra el logaritmo de la concentración de DQO de cada flujo accidental. Las Figuras 12, 13 14 y 15 presentan la curva de inhibición para cada flujo accidental.

La Tabla 10 muestra que al aumentar la concentración de licor blanco desde 286,7 mgDQO/L, disminuye la velocidad de utilización de oxígeno en el consorcio bacteriano, llegando hasta valores de 3,49 mg/L·h con una concentración de 668,9 mgDQO/L, esto implica un efecto de inhibición del licor blanco sobre la actividad heterótrofa del consorcio bacteriano.

Tabla 10. Velocidad de consumo de oxígeno y porcentaje de inhibición de los microorganismos en presencia de licor blanco a diferentes concentraciones.

Flujo (mgDQO/L)	VUO (mgO ₂ /L-h)	SVUO (mgO ₂ /gSST-h)	Inhibición (%)
0	15,43	4,69	0
286,7	6,24	1,90	59,5
447,8	5,22	1,59	66,2
668,9	3,49	0,68	76,9

VUO: Velocidad de Utilización de Oxígeno; SVUO: Velocidad de Utilización Específica del Oxígeno.

A continuación la Figura 12 presenta la curva de inhibición para el licor blanco, a partir de los datos de velocidad de utilización de oxígeno.

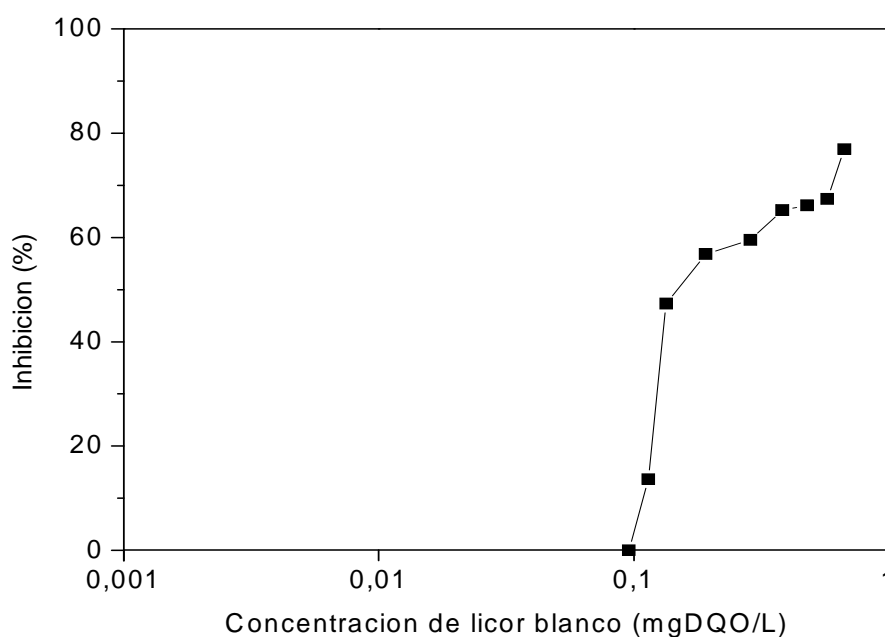


Figura 12. Curva de inhibición del licor blanco.

Para el licor blanco, concentraciones mayores a 96 mgDQO/L, que en términos de volumen equivale a valores mayores a 5 mL de licor, en la mezcla de 100 mL de ensayo, presentaron una alta toxicidad llegando a inhibir alrededor del 47% de la respiración bacteriana, casi la mitad del consorcio microbiano de muestra, por lo tanto corresponde a un flujo altamente tóxico para los microorganismos de lodos activados. Además, se puede observar que al aumentar la concentración de DQO del licor blanco aumenta el porcentaje de inhibición alcanzando hasta el 77% de inhibición a una concentración de DQO de 668,9 mgDQO/L. Conjuntamente se presume que a concentraciones mayores a éstas, la tendencia sería la misma, pudiendo llegar al 100% de inhibición; en este caso no fue posible evaluar concentraciones mayores, debido a que la elevada conductividad que tiene este flujo, 32,95 mS/cm, no permitió un buen desarrollo del ensayo, como se explicó anteriormente.

Cabe señalar, que López (2015) reportó la toxicidad del licor blanco mediante la determinación de la concentración letal media, LC_{50} , es decir la concentración que causa la muerte del 50% de la población experimental, en este caso en *Daphnia magna*, encontrando una LC_{50} de 0,339 mgDQO/L. Lo que coincide con esta investigación, que el licor blanco es altamente tóxico. Para el caso de *Daphnia magna*, en mayor proporción, debido a que estos microorganismos son más sensibles que las bacterias, además las bacterias por el hecho de provenir de un sistema de lodos activados que trata efluentes de celulosa kraft, podrían estar aclimatadas a la presencia de estos compuestos, por posibles arrastres de licores en el proceso de celulosa kraft (Sandberg, 2009). La toxicidad puede estar atribuida a la composición de este flujo, la cual corresponde principalmente a compuestos químicos inorgánicos, iones como sodio (Na^+) y sulfuro (S^{2-}), se encuentran en mayor proporción, 78 g/L y 22,4 g/L, respectivamente, los cuales pueden desestabilizar el consorcio bacteriano, alterando la membrana celular, aumentando su permeabilidad, permitiendo así la incorporación de compuestos tóxicos presentes en el licor blanco.

En la Tabla 11 se observa que al aumentar la concentración de licor verde desde 165,3 mgDQO/L, disminuye la velocidad de consumo de oxígeno en el consorcio bacteriano, llegando a valores de 1,78 mgO₂/L·h con una concentración de 551 mgDQO/L, esto implica que el licor verde causa inhibición de la respiración.

Tabla 11. Velocidad de consumo de oxígeno y porcentaje de inhibición de los microorganismos en presencia de licor verde a diferentes concentraciones.

Flujo (mgDQO/L)	VUO (mgO ₂ /L·h)	SVUO (mgO ₂ /gSST·h)	Inhibición (%)
0	10,97	3,83	0
165,3	8,42	2,93	23,3
275,5	4,29	1,50	60,9
551	1,78	0,34	83,8

VUO: Velocidad de Utilización de Oxígeno; SVUO: Velocidad de Utilización Específica del Oxígeno.

La Figura 13 presenta la curva de inhibición para el licor verde, a partir de los datos de velocidad de utilización de oxígeno.

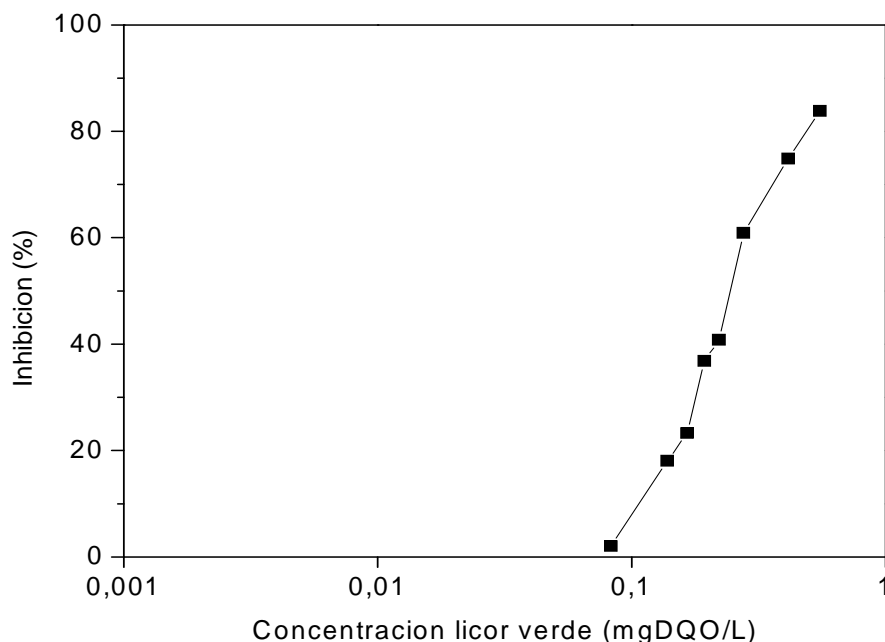


Figura 13. Curva de inhibición del licor verde.

Para el licor verde se encontró que a una concentración de 82,7 mgDQO/L, presentó un 2% de inhibición en la respiración del consorcio bacteriano; y a una concentración de 551 mgDQO/L, un 83,8% de inhibición. Al igual que el licor blanco, la toxicidad de este flujo está asociada a la composición que posee, que corresponde a compuestos químicos inorgánicos. Principalmente está constituido por las siguientes sales de sodio: carbonato de sodio (Na_2CO_3), sulfuro de sodio (Na_2S) e hidróxido de sodio (NaOH), en este mismo orden de concentración. Investigaciones previas indican que, en general, las sales de sodio inhiben el crecimiento bacteriano (Teruel, 1995). Altas concentraciones de sodio podrían afectar la actividad de microorganismos e interferir con su metabolismo, sin embargo, el nivel de inhibición dependerá de la concentración de iones de sodio (Chen *et al.*, 2008), 3,5 – 5,5 g/L causa inhibición moderada en bacterias (Mara & Horan, 2003). Para el caso del licor verde la concentración de sodio es elevada

(aproximadamente 90,8 g/L, ver Anexo 2), razón por la cual este licor es tóxico para consorcios bacterianos. Además, cabe señalar que el licor verde junto con el licor blanco son muy tóxicos para peces, debido principalmente al contenido de sulfuro que presentan (18,0 g/L en licor blanco y 19,1 g/L en licor verde) (Northcote and Hartman, 1998; Knowpulp, 2014).

A continuación en la Tabla 12 se observa que al aumentar la concentración de licor negro desde 3000 mgDQO/L, disminuye considerablemente la velocidad de consumo de oxígeno en el consorcio bacteriano, llegando a valores de 8,18 mgO₂/L·h para una concentración de 5000 mgDQO/L. Esto implica un efecto inhibitorio del licor negro sobre la respiración de las bacterias y por lo tanto, el licor negro posee características de toxicidad para un consorcio microbiano.

Tabla 12. Velocidad de consumo de oxígeno y porcentaje de inhibición de los microorganismos en presencia de licor negro a diferentes concentraciones.

Flujo (mgDQO/L)	VUO (mgO ₂ /L·h)	SVUO (mgO ₂ /gSST·h)	Inhibición (%)
0	28,79	13,94	0
3000	16,61	8,42	59,4
4000	10,69	5,17	78,1
5000	8,18	3,96	81,2

VUO: Velocidad de Utilización de Oxígeno; SVUO: Velocidad de Utilización Específica del Oxígeno.

A continuación la Figura 14 presenta la curva de inhibición para el licor negro, a partir de los datos de velocidad de utilización de oxígeno.

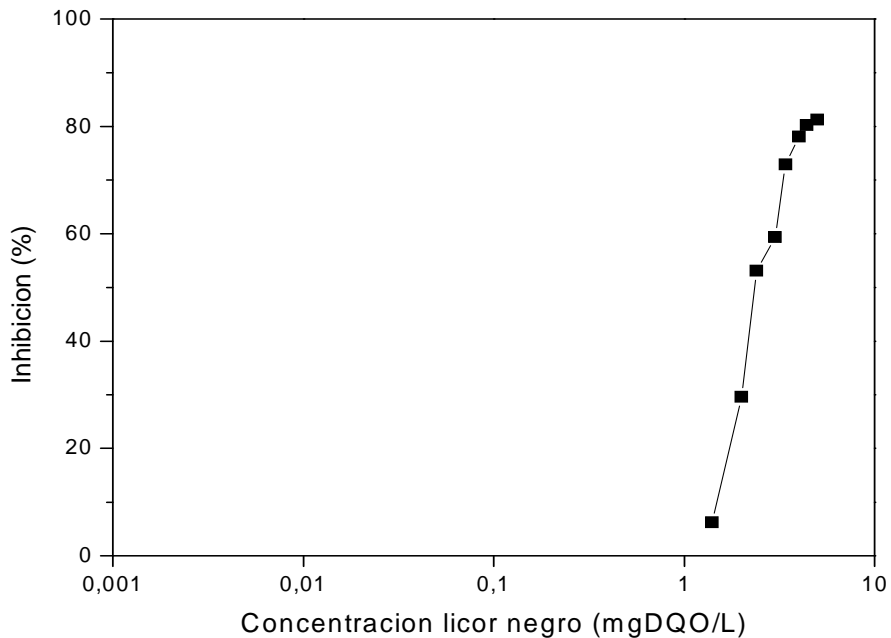


Figura 14. Curva de inhibición del licor negro.

Para el licor negro, una concentración de 3000 mgDQO/L, causó una inhibición de 59,4% de la respiración bacteriana y a medida que se aumentó la concentración, también aumentó el porcentaje de inhibición, alcanzando un máximo de 81,2% para una concentración de 5000 mgDQO/L. Sandberg (2009) reportó que una concentración de licor negro sobre los 3000 mgDQO/L causó un efecto tóxico agudo sobre los microorganismos de un sistema biológico aeróbico, debido a que aumentó el oxígeno disuelto desde 0,09 mg/L a 3,98 mg/L, lo que demuestra que la actividad bacteriana se redujo, pues se disminuyó el consumo de oxígeno y además se observó que organismos móviles desaparecieron en el sistema en estudio. Experiencia similar fue reportada por Morales (2014), quien demostró una concentración crítica de licor negro para un sistema de lodos activados de 3225 mgDQO/L, evaluando indicadores de estabilidad como la actividad heterótrofa, eficiencias de eliminación, IVL y presencia de microorganismos indicadores. En

esta investigación para esa misma concentración de licor negro se obtuvo una inhibición del 59,4% de la respiración de los microorganismos.

La toxicidad del licor negro está atribuida a la alta concentración de DQO y COT presente (141350 ± 2275 mg/L y 3072 mg/L, respectivamente) (Bishnoi *et al.*, 2006), como consecuencia de la composición que posee, la cual corresponde, aproximadamente, a 78% de carácter orgánico y 22% inorgánico (Knowpulp, 2014). El principal constituyente corresponde a la lignina, representando entre el 30 – 45% del total de la fracción orgánica del licor negro, la cual se ha reportado previamente que posee baja biodegradabilidad por microorganismos de tratamiento aerobico, pues estos compuestos limitan gravemente la actividad de estos microorganismos (Zheng *et al.*, 2013, Kortekaas *et al.*, 1998).

En la Tabla 13 se observa que al aumentar la concentración de condensado desde 53,7 mgDQO/L, disminuye la velocidad de consumo de oxígeno en el consorcio bacteriano, sin embargo la disminución es leve alcanzando valores de hasta 11,89 mgO₂/L·h para una concentración de 214,8 mgDQO/L, causando una inhibición de 24,3% en la respiración bacteriana.

Tabla 13. Velocidad de consumo de oxígeno y porcentaje de inhibición de los microorganismos en presencia de condensado a diferentes concentraciones.

Flujo (mgDQO/L)	VUO (mgO ₂ /L·h)	SVUO (mgO ₂ /gSST·h)	Inhibición (%)
0	18,39	6,07	0
53,7	17,37	5,73	5,6
107,4	13,49	3,34	14,1
214,8	11,89	2,94	24,3

VUO: Velocidad de Utilización de Oxígeno; SVUO: Velocidad de Utilización Específica del Oxígeno.

La Figura 15 presenta la curva de inhibición para el condensado, a partir de los datos de los datos de velocidad de utilización de oxígeno..

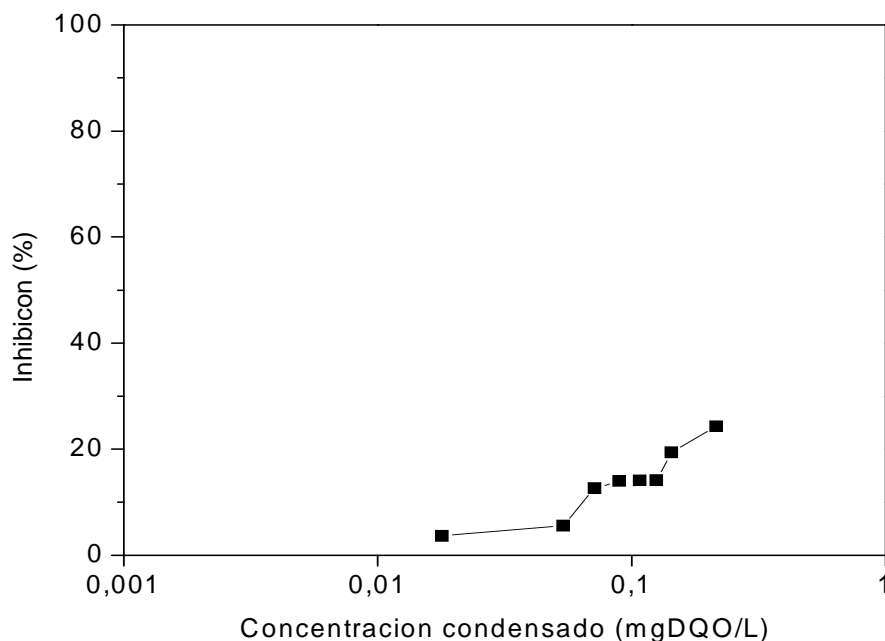


Figura 15. Curva de inhibición del condensado.

El condensado, a concentraciones de 17,9 mgDQO/L, lo que equivale en términos de volumen a 5 mL de flujo, en la mezcla de 100 mL de ensayo, presentó una inhibición del 3,7% en la respiración del consorcio bacteriano, y para una concentración de 214,8 mgDQO/L, una inhibición de 24,3%. Se puede observar, que el condensado presentó menor toxicidad frente a los demás licores. Esta situación se esperaba, debido a que la caracterización de este flujo accidental indicó las menores concentraciones de DQO, COT (358 ± 7 mg/L y 71,7 mg/L, respectivamente), a pesar de estar constituido en su gran mayoría por compuestos orgánicos. El principal contaminante orgánico presente en el condensado corresponde al metanol, representando el 80 – 86% de la demanda química de oxígeno total (Badshah *et al.*, 2012). Estudios previos indican, además,

la presencia de compuestos de azufre reducido total (TRS, sigla en inglés de Total Reduced Sulphur), tales como sulfuro de hidrógeno, metil-mercaptano, sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo, los cuales confieren toxicidad a los condensados de celulosa kraft (Minami, 1994; Driessen *et al.*, 2000; Xie *et al.*, 2010). Sin embargo, Badshah *et al.* (2012), no observaron inhibición durante el tratamiento de metanol mediante un consorcio bacteriano, pues se ha demostrado que el metanol es casi completamente biodegradable si se mantiene el pH entre 7,0 y 7,5 (Bhatti *et al.*, 1996; Park and Park, 2003). En este caso, el pH del condensado se mantuvo en 7,6, por lo tanto el consorcio bacteriano pudo tolerar la carga orgánica proveniente del condensado, no interfiriendo notablemente la respiración bacteriana, provocando una inhibición máxima de 24,3%, esto debido a que los microorganismos presentes en el lodo activado no están acostumbrados al metanol como fuente de carbono (Mockos *et al.*, 2008).

5.6. Determinación de EC₅₀

La concentración de DQO de los licores que inhiben la respiración de un consorcio bacteriano por el 50% y el 20% se presenta en la siguiente Tabla 14. Estos datos fueron calculados por regresión lineal de las gráficas de curva de inhibición de cada flujo accidental, con un límite de confianza del 95%.

Tabla 14. EC₅₀ y EC₂₀ del Licor Blanco, Licor Negro, Licor Verde y Condensado.

Flujo accidental	EC₂₀ (mgDQO/L)	EC₅₀ (mgDQO/L)
Licor Blanco	117,8	168,9
Licor Negro	1400	2854,5
Licor Verde	129,9	300,3
Condensado	167,1	ND

ND: no determinado.

En esta investigación, para el condensado no se alcanzó a determinar una inhibición del 50% de la respiración bacteriana con las concentraciones utilizadas

en los ensayos. Si se pudo obtener una inhibición del 20% de la respiración, la EC_{20} , la cual correspondió a una concentración de 167,1 mgDQO/L.

Según los resultados obtenidos, para el licor blanco se obtuvo un valor de EC_{50} de 168,9 mgDQO/L y una EC_{20} de 117,7 mgDQO/L. Por otro lado, el licor verde, presentó una EC_{50} de 300,3 mgDQO/L y una EC_{20} de 129,9 mgDQO/L. Ambos licores presentaron los niveles más altos de toxicidad frente a los demás flujos accidentales. Particularmente, el licor blanco representó el doble de toxicidad que el licor verde. Estos resultados se correlacionan con lo reportado por López (2015), quien determinó una LC_{50} sobre una población de *Daphnia magna* de 0,339 mgDQO/L para el licor blanco y 0,834 mgDQO/L para licor verde, siendo el licor blanco notablemente más tóxico. La toxicidad de estos flujos accidentales está relacionada con la composición que ambos tienen, exclusivamente inorgánica, no biodegradable por consorcios bacterianos. A pesar de que ambos licores tienen la presencia de los mismos compuestos químicos, éstos difieren en las concentraciones que presenta cada uno; el licor blanco por su parte, tiene mayor concentración de NaOH y el licor verde de Na_2CO_3 (ver Anexo 1 y 2). Por lo que la toxicidad mayor del licor blanco se atribuye a la alta concentración de NaOH que presenta, debido a que este compuesto es más tóxico que el Na_2CO_3 , de acuerdo a estudios previos de toxicidad sobre microorganismos de *Daphnia magna* en los cuales se reporta una LC_{50} de 76 mg/L para el NaOH y una LC_{50} de 265 mg/L para el Na_2CO_3 (Walker, 1988; Datos Seguridad, 2015).

Por otro lado, el licor negro alcanzó una EC_{50} de 2854,5 mgDQO/L y una EC_{20} de 1400 mgDQO/L., presentando menor toxicidad que el licor blanco y verde, a pesar de que las características fisicoquímicas fueran notablemente más elevadas frente a los demás licores analizados, DQO y COT, así como también los compuestos específicos y el color como se observa en la Tabla 8. Sin embargo, los resultados de la toxicidad de este flujo accidental fue hasta 10 veces menor que los demás. Kelley *et al.* (2004), estudiaron la toxicidad aguda del licor negro de una industria de celulosa kraft sobre microorganismos de *Daphnia magna*, y se obtuvieron

resultados de LC_{50} superiores a 1000 mg/L, lo que se correlaciona positivamente a lo obtenido en esta investigación.

6. CONCLUSIONES

El licor negro presentó los mayores niveles de DQO, COT, color y conductividad, con 141350 ± 2275 mg/L, 3072,0 mg/L, 5,5 Abs y 89,90 mS/cm, respectivamente; le siguió el licor verde con 2755 ± 95 mg/L de DQO, 1948,0 de COT y 37,13 mS/cm de conductividad, el licor blanco con 1911 ± 209 mg/L de DQO, 1341,0 de COT y 32,95 ms/cm, ambos no presentaron color. Por último para el condensado se obtuvieron los menores índices de los parámetros señalados, con 358 ± 7 mg/L de DQO, 71,7 mg/L de COT, 0,014 Abs de color y 0,03 mS/cm de conductividad

El consumo de oxígeno del consorcio bacteriano, ante la presencia de 668,9 mgDQO/L de licor blanco, disminuyó desde 15,43 $mgO_2/L \cdot h$ a 3,49 $mgO_2/L \cdot h$; con 551 mgDQO/L de licor verde disminuyó desde 10,97 $mgO_2/L \cdot h$ a 1,78 $mgO_2/L \cdot h$; con 5000 mgDQO/L disminuyó desde 28,79 $mgO_2/L \cdot h$ a 8,18 $mgO_2/L \cdot h$ y finalmente ante la presencia de 214,8 mgDQO/L de condensado disminuyó desde 18,39 $mgO_2/L \cdot h$ a 11,89 $mgO_2/L \cdot h$.

La inhibición del 50% de la respiración bacteriana, EC_{50} fue de 168,9 mgDQO/L para el licor blanco, 2854,5 mgDQO/L para el licor negro y 300,3 mgDQO/L para el licor verde. No se detectó EC_{50} para el condensado, ya que no produjo efecto inhibitorio en la respiración de las bacterias para reducir la actividad al 50%.

Por lo anteriormente mencionado, se acepta la hipótesis planteada, debido a que en este trabajo demuestra que existen efectos inhibitorios sobre la actividad del consorcio bacteriano, ante la presencia de flujos accidentales.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Altesor, A., Eguren, G., Mazzeo, N., Panario, D., Rodríguez, C. 2008. La industria de la celulosa y sus efectos: certezas e incertidumbres. *Ecología Austral*. 18:291-303.
- American Public Health Association. APHA. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 16th ed. APHA, WCPF, AWWA, Washington DC. USA.
- Aragón, C. A. 2009. Optimización del proceso de lodos activados para reducir la generación de fangos residuales. Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, España. 349 pp.
- Arauco, 2013. Reporte de sustentabilidad 2013. URL:http://www.arauco.cl/file/file_7273_15307-reporte-arauco-espanol-2013.pdf
- Arauco, 2014. Proceso productivo Celulosa kraft. URL: <http://www.arauco.cl/flash/base.swf>
- Badshah, M., Parawira, W., & Mattiasson, B. 2012. Anaerobic treatment of methanol condensate from pulp mill compared with anaerobic treatment of methanol using mesophilic UASB reactors. *Bioresource Technology*. 125: 318-327.
- Bajpai, P. 2013. Bleach Plant Effluents from the Pulp and Paper Industry. Springer, Punjab, India. 88 pp.
- Bishnoi, N. R., Khumukcham, R. K. & Kumar, R. 2006. Biodegradation of pulp and paper mill effluent using anaerobic followed by aerobic digestion. *Journal of Environmental Biology*. 37: 405-408.
- Belmonte, M., Xavier, C., Decap, J., Martínez, M., Sierra-Álvarez, R. & Vidal, G. 2006. Improved aerobic biodegradation of abiético acid in ECF bleached kraft mill effluent due to biomass adaptation. *Journal of Hazardous Materials*. 135:256-263.
- Biermann, C. 1996. Handbook of Pulping and Papermaking, Second Edition, El Servier. 754 pp.

- Bitton, G. 2005. Wastewater Microbiology. 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken: New Jersey. 765 pp.
- Çeçen, F. 2003. The use of uv-vis measurements in the determination of biological treatability of pulp bleaching effluents. Seventh international water association symposium on forest industry wastewaters. Seattle (USA), 1-4 June.
- Chalasani, G. and Sun, W. 2007. Measurement of temperature effects on oxygen uptake rate in activated sludge treatment. Report Michigan State University College of Engineering. 28 pp.
- Chamorro, S., Xavier, C. and Vidal, G. 2005. Behavior of aromatic compounds contained in kraft mill effluents treated by an aerated lagoon. *Biotechnology Progress*. 21:1567-1571.
- Chamorro, S. 2011. Evaluación de la actividad estrogénica presente en efluentes de celulosa kraft, tratados mediante un sistema biológico, a través de ensayos con *Saccharomyces cerevisiae* recombinante y *Daphnia magna*. Tesis Doctorado, Universidad de Concepción, Chile. 182 pp.
- Chamorro, S. y Vidal, G. 2013. Guía práctica de observación macroscópica y microscópica de organismos indicadores del lodo. Grupo de Ingeniería y Biotecnología Ambiental. GIBA. 34 pp.
- Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource Technology*. 99: 4044-4064.
- Chiang, G., Munkittrick, K., Orrego, R. and Barra, R. 2010. Monitoring of the environmental effects of pulp mill discharges in Chilean Rivers: Lessons learned and challenges. *Water Quality Research Journal Canadian*. 45:111-122.
- Compañía Manufacturera de Papeles y Cartones. CMPC. Memoria Anual, 2013. URL: <http://www.empresacmpc.cl/wp-content/uploads/2014/04/Memoria-Financiera-CMPC-2013.pdf>
- Datos Seguridad. 2015. URL:http://www.siliceas.com/docs/documentos/hs_carbonato_de_sodio_siliceas.pdf

- Diez, M. C., Castillo, G., Aguilar, L., Vidal, G. and Mora, M.L. 2002. Operational factors and nutrient effects on activated sludge treatment of *Pinus radiata* kraft mill wastewater. *Bioresource Technology*. 83:131-138.
- Driessen, W., Tielbaars, M., Habets, L. and Yspeert, P. 2000. Anaerobic treatment of evaporator condensates from the chemical pulp industry. In VI Latin American IWA Workshop and Seminar on Anaerobic Digestion. November 5-9, Recife, Brazil. 9pp.
- Elnabarawy, M., Robideau, R. and Beach, S. 1988. Comparison of three rapid toxicity test procedures: Microtox, Polytox and Activated Sludge Respiration Inhibition. *Toxicity Assessment: An International Journal*. 3:361-370.
- Environmental Protection Agency. EPA. 2001. Test plan for spent pulping liquor. URL: <http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/afpa/c12936.pdf>
- Fall, Ch., Cuenca, F., Bâ, K. and Solís, C. 2006. Respirometry-based evaluation of the fate and possible effects of antifreeze on activated sludge. *Journal of Environmental Management*. 80:83-89.
- FAO. 2010. Evaluación de los recursos forestales mundiales, 2010 <http://www.fao.org/docrep/013/i1757s/i1757s.pdf>
- Fuentes, F. and Massol-Deyá, A. 2002. Manual de Laboratorios: Ecología de microorganismos. Universidad de Puerto Rico, Puerto Rico, EEUU. 265 pp.
- García, J. A. and Colom, J. F. 1992. El Proceso al Sulfato. Volumen I: Introducción Aspectos Químicos de la Cocción. Ed. UPC. 207 pp.
- Gardner, J. A. F. and Hillis, W. E. 1962. The Influence of Extractives on the Pulping of Wood. In: Wood Extractives and their significance to the Pulp and Paper Industries. Hillis, W.E. *Academic Press*. 367-403.
- Gellerstedt, G., Majtnerova, A. and Zhang L. 2004. Towards a new concept of lignin condensation in kraft pulping. Initial results. *C.R. Biologies*. 327:817-826.
- Gray, N. F. 1990. Activated Sludge: Theory and Practice. Oxford University Press, New York. 275 pp.

- Gutiérrez, M., Etxebarria, J. and de las Fuentes, L. 2002. Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between Microtox and activated sludge oxygen uptake inhibition. *Water Research*. 36: 919-924.
- Henricson, K. 2005. Chemical Recovery Cycle. In: Educational course material and only for internal and personal use during the course: "An introduction to chemical pulping technology", Lappeenranta University of Technology. 33 pp.
- Henríquez, J. 2013. Generación de una Línea Base del Funcionamiento del Tratamiento Secundario de Efluentes De CMPC Celulosa S.A. Planta Santa Fe. Tesis Ingeniería Ambiental, Universidad de Concepción. 77 pp.
- Henry, J. G. and Heinke, G. W. 1999. Ingeniería Ambiental. Pearson Educación. México. 778 pp.
- Instituto Forestal. INFOR. 2014. Anuario Forestal.
URL: <http://wef.infor.cl/publicaciones/anuario/2014/Anuario2014.pdf>
- Kelly, C. R., Hargreaves, T. L., Golden, R., Holm, S. E., Deardorff, T. L. & Festa, J. L. 2004. Toxicity investigations associated with *Daphnia magna* and *Pimephales promelas* exposed to spent pulping liquor from an elemental chlorine free kraft mill. In Borton, D. L., Hall, T. J., Fisher, R. L. & Thomas, J. F. Pulp and Paper Mill Effluent Environmental Fate and Effects. DEStech Publications, Inc., Lancaster, PA, USA. 304-309.
- Knowpulp. 2014. Composición del licores.
URL: http://www.knowpulp.com/english/demo/english/pulping/cooking/1_process/1_principle/mustalip_koost.html
- Kortekaas, S., Vidal, G., Yan-Ling, H., Lettinga, G. & Field, J. A. 1998. Anaerobic-aerobic treatment of toxic pulping black liquor with upfront effluent recirculation. *Journal of Fermentation and Bioengineering*. 86: 97-110.
- LaFleur, L. E. 1996. Sources of pulping and bleaching derived chemical in effluents. In: Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents, Servos, M. R., Munkittrick, K. R, Carey, J. H., van der Kraak, G. J. St Lucie Press, Delray Press, FL. 21-31.
- Lee, J. M. 2002. Biochemical Engineering. Prentice – Hall, Inc. London, 6-53 pp.

- Luraschi, M. 2007. Análisis de la cadena productiva de la celulosa y el papel a la luz de los objetivos de desarrollo sostenible: estudio del caso de Chile. Colección Documentos de proyectos Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL). 96 pp.
- Malmén, Y., Tiihonen, J. and Wessberg, N. 1999. Management of accidental releases in the forest industry. *Water Science and Technology*. 40: 313-317.
- Mara, D. & Horan, N. J. 2003. Handbook of water and wastewater microbiology. Academic Press. 832 pp.
- Metcalf and Eddy. 1995. Wastewater Engineering: Treatment, and Reuse. McGraw-Hill, New York, USA. 1485 pp.
- Milestone, C.B., Fulthorpe, R.R. and Stuthridge, T.R. 2004. The formation of colour during biological treatment of pulp and paper process. *Water Science and Technology*. 50: 87-94.
- Minami, K., 1994. A trial of high performance anaerobic treatment on wastewater from a Kraft pulp mill. *Desalination*. 98: 273–283.
- Mockos, G. R., Smith, W. A., Loge, F. J. and Thompson, D. N. 2008. Selective enrichment of a methanol-utilizing consortium using pulp and paper mill waste streams. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 148: 211–226.
- Morales, G. 2014. Evaluación de la Estabilidad de un sistema de Lodos Activados mediante Indicadores Físicoquímicos y Biológicos. Tesis Ingeniería Ambiental, Universidad de Concepción. 91 pp.
- Northcote, T. G. & Hartman, G. F. 2008. Fishes and forestry: worldwide watershed interactions and management. *John Wiley & Sons*. 12: 241-267.
- Nielsen, P.H. and Keiding, K. 1998. Disintegration of activated sludge flocs in presence of sulfide. *Water Research*. 32:313-320.
- Ng, A. S. N. 2008. Characterization Of Recovered Black Liquor And Isolated Lignin From Oil Palm Empty Fruit Bunch Soda Pulping For Semichemical And Chemical Pulps. Doctoral dissertation, Universiti Sains Malaysia. 38 pp.
- OECD, 2010. Guidelines for the testing of chemicals. Activated Sludge, Respiration Inhibition Test (Carbon and Ammonium Oxidation). 18 pp.

- Pokhrel, D. and Viraraghavan, T. 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review. *Science of the Total Environment*. 333:37-58.
- Pozo, G. 2010. Optimización de la operación de un reactor aeróbico de biopelícula bacteriana inmovilizada: incidencia de los nutrientes en la biosíntesis de polihidroxialcanoato (PHA) como producto del tratamiento de efluentes de celulosa Kraft. Tesis Magister, Universidad de Concepción, Concepción, Chile. 84 pp.
- Rittmann, B. E and McCarty, P. L. 2001. Environmental biotechnology: Principles and applications. Boston, McGraw-Hill. 754 pp.
- Ramalho. 1996 Introduction to wastewater treatment process. Second Edition. Academic press, Londres. 705 pp.
- Rusten B., Eikebrokk, B., Ulgenes, Y. and Lygren E. 2006. Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. *Aquacultural Engineering*. 34: 322-331.
- Sandberg, M. and Holby, O. 2008. Black liquor and alkaline shocks in a multiple stage biological treatment plant. *Journal of Environmental Engineering and Science*. 7: 335-344.
- Sandberg, M. 2009. Mill case, simulation, and laboratory plant study of black liquor spill effects on a multiple stage biological treatment plant. *Canadian Journal of Civil Engineering*. 36: 839-849.
- Sankari, M., Sillanpää, M., Ala-Kaila, K. and Dahl, O. 2004. Use of secondary condensates from black liquor evaporation as process water in D₀ bleaching. *Canadian Pulpa and Paper*. 105: 36-40 pp.
- Sarlin, T., Halttunen, S., Vuoriranta, P. and Puhakka, J. 1999. Effects of chemical spills on activated sludge treatment performance in pulp and paper mills. *Water Science and Technology*. 40: 319-325.
- Smook, G.A. 1992. Handbook for Pulp and Paper Technologists, Vol. 11, second ed. Angus Wilde Publications, Vancouver, Canadá. 419 pp.
- Srinivas, T. 2008. Environmental Biotechnology. New Age International. 113 pp.

- Sumathi S, Hung YT (2006) Treatment of pulp and paper mill wastes. In: Wang LK, Hung YT, Lo HH, Yapijakis C (eds) Waste treatment in the process industries. Taylor & Francis, USA. 453-497.
- Teruel, J. A. L. 1995. Ciencia de hoy. EDITUM. 184 pp.
- Thompson, G., Swain, J., Kay, M. and Forster, C.F. 2001. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*. 77:275-286.
- Uzir, M. H. and Don, M. M. 2007. Biochemical Engineering: A Concise Introduction. School of Chemical Engineering, Universiti Sains Malaysia, Penang. 11pp.
- Vergara, J. P. 2013. Evaluación de estigmasterol contenido en efluente de celulosa kraft a través de un sistema de tratamiento biológico aeróbico. Tesis Ingeniería Ambiental, Universidad de Concepción. 73 pp.
- Vidal, G., Belmonte, M., Calderón, M. y Chamorro, S. (2007). Significativos avances ambientales registra en Chile la industria de celulosa kraft blanqueada. *Induambiente*. 15: 6-30.
- Vilaseca, M. M. 2001. Observación microscópica de fangos activados en los tratamientos de depuración biológica. Boletín Intexter. Universidad Politécnica de Catalunya. 6 pp.
- Villamar, C. A. 2008. Propuesta para la operación y optimización de un sistema biológico aerobio de biomasa adherida para tratar efluentes provenientes de la industria de celulosa Kraft en la región del Bio bio, Chile. Tesis Magister en Ingeniería Ambiental, Escuela De Posgrado En Ingeniería Y Ciencias, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador. 182 pp.
- Villar, J. C. 2008. Pasteado Kraft. II Curso Internacional en Tecnología de Productos Forestales. Módulo Celulosa y Papel. Madrid. 44 pp.
- Von Sperling, M. 2007. Activated sludge and aerobic biofilm reactors. Biological Wastewater Treatment Series. *IWA Publishing*. 336 pp.
- Walthall, W.K. and Stark, J.D. (1997). A comparison of acute mortality and population growth rate as endpoints of toxicological effect. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 37:45-52.

- Winkler, M. 1995. Tratamiento biológico de aguas de desecho. Cuarta Edición. Editorial Limusa, México DC, México. 325 pp.
- Xavier, C., Chamorro, S. and Vidal, G. 2005. Chronic effects of kraft mill effluents and endocrine active chemicals on *Daphnia magna*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 75: 670-676.
- Xavier, C. (2006). Influencia de la tecnología de tratamiento en la eliminación de fitoesteroides contenidos en efluentes de celulosa kraft y en la toxicidad de estos compuestos en organismos acuáticos, y de genotoxicidad en organismos bacterianos. Tesis doctoral, Universidad de Concepción, Centro EULA-CHILE, 165 pp.
- Xavier, C., Oñate, E., Mondaca, M. A., Campos, J. L. and Vidal, G. 2011. Genotoxic effects of kraft pulp mill effluents treated by biological aerobic systems. *Interciencia*. 36:412-416.
- Xie, K., Lin, H. J., Mahendran, B., Bagley, D. M., Leung, K. T., Liss, S. N., Liao, B. Q., 2010. Performance and fouling characteristics of a submerged anaerobic membrane bioreactor for Kraft evaporator condensate treatment. *Environmental Technology*. 31: 511–521.
- Yang, W. B., Mu, H. Z. , and Huang, Y. C. 2003. Treatment of black liquor from the papermaking industry by acidification and reuse. *Journal of Environmental Sciences*. 15:697-700.
- Zaror, C. 2002. Introducción a la Ingeniería Ambiental para la Industria de Procesos. Editorial Universidad de Concepción, Concepción, Chile. 613 pp.
- Zaror, C. 2005. Apoyo al análisis de fuentes de emisión de gran magnitud y su influencia sobre los ecosistemas de la subcuenca del río Cruces. Informe de Avance. Concepción, Chile. 19 pp.
- Zhang, Q., & Chuang, K. T. 2001. Adsorption of organic pollutants from effluents of a Kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin. *Advances in Environmental Research*. 5: 251-258.
- Zheng, Y., Chai, L. Y., Yang, Z. H., Tang, C. J., Chen, Y. H. & Shi, Y. 2013. Enhanced remediation of black liquor by activated sludge bioaugmented with a

novel exogenous microorganism culture. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 97: 6525-6535.

ANEXOS

A continuación se presenta la composición química de los flujos accidentales y características fisicoquímicas del licor negro y condensado.

Anexo 1. Composición del licor blanco.

Componentes	Concentración g/L
Químico	
Na	78,0
K	14,1
S _{tot}	22,4
Cl _{tot}	1,7
S ²⁻	18,0
Compuesto	
NaOH	88,2
Na ₂ S	41,8
Na ₂ CO ₃	40,3
Na ₂ SO ₃	0,1
Na ₂ S ₂ O ₃	8,99
Na ₂ SO ₄	0,5

Fuente: Knowpulp (2014).

Anexo 2. Composición del licor verde.

Componentes	Concentración g/L
Químico	
Na	90,8
K	14,5
S _{tot}	24,1
Cl _{tot}	1,9
S ²⁻	19,1
Compuesto	
NaOH	18,8
Na ₂ S	42,7
Na ₂ CO ₃	134,9
Na ₂ SO ₃	1,41
Na ₂ S ₂ O ₃	7,08
Na ₂ SO ₄	8,7

Fuente: Knowpulp (2014).

Anexo 3. Composición del condensado de los evaporadores.

Compuesto	Concentración mg/L
Metanol	300
Etanol	10
Acetona	1
Acetaldehído	4

Fuente: Nimela *et al.* (1998).

Anexo 4. Composición del licor negro.

Componentes	Peso seco (%)
Orgánicos	
Lignina	37,5
Ácidos sacarínicos (hemicelulosas)	22,6
Ácidos alifáticos (lignina, carbohidratos)	14,4
Ácidos grasos y resínicos (extractivos)	0,5
Polisacáridos (celulosa y hemicelulosa)	3,0
Total	78
Inorgánicos	
NaOH	2,4
NaHS	3,6
Na ₂ CO ₃ y K ₂ CO ₃	9,2
Na ₂ SO ₄	4,8
Na ₂ S ₂ O y Na ₂ S	0,5
NaCl	0,5
Otros (Si, Ca, Mn, Mg)	0,2
Total	22

Fuente: Knowpulp (2014).

Anexo 5. Características del licor negro y del condensado de los evaporadores de licor negro.

Licor Negro		
Parámetro	Unidad	Valor
pH	---	13,4
CE	mho/cm	32,6
DQO	mg/L	92700
ST	mg/L	35000
SDT	mg/L	22500
SST	mg/L	12500
NTK	mg/L	310
Fosfato (PO_4^{-2})	mg/L	80,2
Sulfato (SO_4^{-2})	mg/L	130
Cloruro (Cl^-)	mg/L	1533
Fosfato (PO_4^{-2})	mg/L	80,2
Condensado		
Parámetro	Unidad	Valor
pH		8 – 10
DQO	g/L	2,5 – 6,5
DBO ₅	g/L	1,5 – 4,5
NH ₄	mg/L	50 – 100

Fuente: Bishnoi *et al.* (2006); Yang *et al.* (2003); Driessen *et al.* (2000).