



UNIVERSIDAD DE CONCEPCION

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y OCEANOGRAFICAS

SEMINARIO TITULO

**COMPORTAMIENTO DE ACIDOS RESINICOS EN UN SISTEMA DE
TRATAMIENTO BIOLÓGICO AEROBICO**

**Presentada a la Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas
de la Universidad de Concepción, para optar al título de
Biólogo con mención en bases y gestión ambiental**

MARISOL ANDREA BELMONTE SOTO

Tutora: Dra. Gladys Vidal Saéz

Concepción- Chile

2004

Esta investigación ha sido desarrollada en el Centro de Investigación en Ciencias Ambientales EULA-Chile, en convenio con el Departamento de Microbiología de la Universidad de Concepción.

Profesor Guía:

Dra. Gladys Vidal S.

Ha sido aprobada por la siguiente Comisión Evaluadora:

Dra. Gladys Vidal S.

Dr. Miguel Martínez

Dr. José Becerra

Coordinador de Tesis:

Dra. Margarita Marchant

DEDICATORIA

**En especial a mi Madre,
de quién siento su fuerza y protección todos los días
desde donde quiera que este.**

**A mi Padre,
por darme la oportunidad de estudiar y
seguir creciendo como persona.**

**A mi hermano y amigo César,
a mis Tatas, a toda mi familia y,
en especial a Ricardo.**

A todos...

GRACIAS

AGRADECIMIENTOS

En especial a la Dra. Gladys Vidal, por darme la oportunidad de trabajar junto a ella y todo el grupo de biotecnología; y por supuesto por la PACIENCIA que tuvo durante este tiempo para enseñarme y sacar adelante esta tesis.

A Jacqueline Decap, por sus conocimientos que fueron fundamentales para el desarrollo experimental de esta tesis, como también por su infinita paciencia y comprensión. Gracias por tu amistad.

Al Dr. Miguel Martínez, por facilitar el laboratorio de microbiología, junto con los materiales e instrumentos, para efectuar parte de este trabajo.

Gracias a todo el grupo de Biotecnología Ambiental del Centro EULA-Chile, Claudia, Sole, Ely, César, Antonio, Marioly y David, ya que puedo decir que he ganado nuevos amigos.

Al proyecto Fondecyt 1040987, por sus fondos otorgados.

NOMENCLATURA

DBO₅	Demanda Bioquímica de Oxígeno	(mg/l)
DQO	Demanda Química de Oxígeno	(mg/l)
K_s	Constante de Saturación para el ácido abiético	(mgAA/l)
r_s	Velocidad de degradación del sustrato	(mg/l·h)
S	Concentración de sustrato, ácido abiético	(mgAA/l)
SST	Sólidos Suspendidos Totales	(mg/l)
SSV	Sólidos Suspendidos Volátiles	(mg/l)
TRH	Tiempo de Retención Hidráulico	(h)
VCO	Velocidad de Carga Orgánica	(gDQO/l·d)
VCAA	Velocidad de Carga del Acido Abiético	(gAA/l·d)
V_m	Consumo específico máximo de sustrato	(1/h)
UFC	Unidad Formadora de Colonia	(log ufc/ml)

INDICE

1 INTRODUCCION	10
1.1 Industria de pulpa celulosa y papel	11
1.1.1 Procesos	11
1.1.2 Efluentes	13
1.1.3 Tratamiento de efluentes	13
1.2 Acidos resínicos	15
1.2.1 Característica química	16
1.2.2 Toxicidad	17
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo general	18
2.2 Objetivos específicos	19
3. METODOLOGIA	20
3.1 Efluentes	20
3.2 Tratamiento mediante laguna aireada	20
3.3 Cinética de biodegradación del ácido abiético	23
3.4 Métodos analíticos	26
4. RESULTADOS	27
4.1 Tratamiento biológico aeróbico de un efluente de celulosa kraft	27
4.1.1 Comportamiento de los parámetros de control	27
4.1.2 Comportamiento de los parámetros de eficiencia	30
4.2 Cinética de biodegradación del ácido abiético en batch	36
4.2.1 Primer ensayo con biomasa No adaptada	36
4.2.2 Segundo ensayo con biomasa adaptada al ácido abiético	40
4.2.3 Tercer ensayo con biomasa adaptada al ácido abiético	45
4.3 Ajuste del modelo de Monod	50
5. DISCUSION	54
5.1 Tratamiento biológico aeróbico de efluente de celulosa Kraft	54
5.2 Cinética de biodegradación del ácido abiético en batch	60

5.2.1 Primer ensayo con biomasa No adaptada	60
5.2.2 Segundo ensayo con biomasa adaptada al ácido abiético	61
5.2.3 Tercer ensayo con biomasa adaptada al ácido abiético	62
5.3 Ajuste del modelo de Monod	65
6. CONCLUSIONES	67
7 REFERENCIAS	68

RESUMEN

Las lagunas aireadas (LA) son las más utilizadas en Chile como tratamiento secundario de efluentes de celulosa Kraft. Dicho tratamiento biológico es capaz de remover la materia orgánica y la toxicidad. Sin embargo, el color y la toxicidad crónica proveniente de los compuestos específicos (ácidos resínicos, tales como el ácido abiético) no son removidos por los tratamientos aeróbicos. El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento del ácido abiético (AA) contenido en un efluente de celulosa kraft bajo un tratamiento aeróbico. Se utilizó una laguna aireada (332 ml) compuesta por dos zonas: una de aireación y otra de sedimentación. La velocidad de carga del ácido abiético (VCAA) (fue incrementada de 0,15 gAA/l-d a 0,71 gAA/l-d), el tiempo de retención hidráulico (TRH) (inicial fue de 47 h) y la velocidad de carga orgánica (VCO) fueron consideradas como estrategia operacional. La eficiencia del sistema fue evaluada como la remoción de compuestos fenólicos totales, color, ácido abiético, demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅).

La materia orgánica contenida en los efluentes de celulosa kraft como DBO₅ fueron removida en un 99 % por LA, mientras que la eliminación de DQO fue entre un 51 y 67%. La remoción de color fue entre un 10- 24,5 %, mientras que los compuestos fenólicos totales y AA fue de (-)25,5-10,6 %, y 32,6-40,7 % respectivamente. La biomasa en la laguna aireada aumento de 1,66 a 2,55 gSSV totales.

La evaluación de la biomasa fue realizada en dos etapa: a) biomasa no adaptada al AA (64 días de operación) y b) biomasa adaptada al AA (139 y 266 días de operación).

La constante de saturación (K_s) fue de 76,7 mgAA/l para el primer ensayo, 932,9 mgAA/l para el segundo ensayo y 1677,9 mgAA/l para el tercer ensayo. Esto indica que la biomasa aeróbica es capaz de adaptarse al AA.

Palabras claves: ácido resínico, ácido abiético, laguna aeróbica

ABSTRACT

Aerated Lagoon (AL) are the most used in Chile by Kraft mill as secondary treatment. This biological treatment is able to removal organic matter and acute toxicity. However, colour and chronic toxicity coming from specific compounds (like resinic acids, i.e. abietic acid) are not removed by aerobic treatment. The goal of this work is to evaluate the behaviour of abiético acid (AA) contained in a Kraft mill effluent under aerobic treatment. An aerated lagoon (332 ml) built with two zones: aerated and settler. The abiético acids load rate (AALR) (increasing from 0.15 gAA/l·d to 0.71 gAA/l·d), hydraulic retention time (start-up at 47 h) and organic load rate were considered as operation strategy. The system efficiency was evaluated as a total phenolic compounds, color, abietic acid, chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD₅) removal.

COD contained in the Kraft mill effluent showed an almost 99% of BOD₅ removal by AL, whereas COD removal ranged between 51 to 67 %. Color removal was ranging between 10.1-24.5 %, whereas total phenolic compounds and AA were (-)25.5-10,6 % and 32.6-40.7 %, respectively. The biomass in the aerated lagoon grow up from 1.66 to 2.55 gSSV total. Biomass evaluation was made in two stage, when: a) biomass was not adapted to AA (operation day 64) and b) biomass was fed with AA (operation day 139 and operation day 266). Saturation constant (K_s) shows a value of 76.7 mgAA/l for the first case and 932.9 mgAA/l and 1677.9 mgAA/l, for the second ones. That indicates that aerobic biomass is able to be adapted to AA.

Keywords: resin acids, abiético acid, aerobic lagoon

1 INTRODUCCION

El sector forestal en Chile se divide en diferentes actividades, dentro de las cuales una de las más destacadas en cuanto a proyección, producción y generación de divisas para el país esta relacionada con la fabricación de pulpa celulósica y papel. Esta actividad tuvo sus inicios en 1950 con un volumen de producción de 20.000 ton, cifra que ha ido incrementándose al correr del tiempo, y que ha significado al país, la generación de importantes ingresos, lo que se ha visto notablemente beneficiada con los nuevos tratados de libre comercio firmados y ratificados por nuestro país (Sánchez, 1986).

La industria de celulosa esta orientada hacia la fabricación de celulosa Kraft; pasta de papel y cartón; transformaciones del papel y cartón; entre otros. Esta actividad además de generar un determinado producto, origina compuestos contaminantes que alteran el medio ambiente, ya sean líquidos, sólidos o gaseosos (Seoanez, 1995). Por esta razón, esta industria es de elevada importancia en el aspecto ambiental a nivel mundial, ya que debe: 1) “Producir Limpio”, lo que implica cumplir con la legislación vigente, y 2) hacer que sus productos entren al mercado, siendo capaces de lidiar con el resto. Para ello, esta industria tiene la “obligación” de implementar nuevas tecnologías con la finalidad de minimizar los impactos ambientales, provocados en los procesos productivos para disminuir con esto la contaminación en el ambiente (Vidal *et al.*, 1996a).

Con respecto a los residuos líquidos vertidos a cuerpos de agua por la industria de celulosa Kraft, estos se caracterizan por presentar un contenido de carga orgánica, debido a fragmentos de compuestos lignínicos, compuestos azufrados, compuestos extractivos, etc., que son difíciles de degradar. Para determinar la calidad del agua y las alteraciones ambientales que causan estos residuos, se han establecidos ciertos parámetros como son los indicadores físicos (color, turbidez, conductividad eléctrica y temperatura); indicadores químicos (pH, potencial oxido-reducción y dureza); e indicadores de la contaminación orgánica (COT: Carbono Orgánico Total; DBO₅: Demanda Biológica de Oxígeno; DQO: Demanda Química de Oxígeno, etc.). Este sector industrial genera tres tipos de alteraciones en el agua (físico, químico y biológico) además de desagradables olores (Seoanez, 1995).

Los residuos sólidos originados, estos son de tipo celulósico, papel y pulpa, restos diversos y lejías negras. La composición de dichos residuos es, en general, productos alcalinos, fibra de celulosa, pulpa y papel, recortes de madera, aserrines, entre otros. (Seoanez, 1995).

Dentro de los residuos gaseosos se encuentran mercaptanos y otros compuestos azufrados, además de material particulado.

1.1 Industria de pulpa celulosa y papel

El proceso de producción de papel a partir de pasta de celulosa se remonta a mediados del siglo XIX. En un comienzo el proceso de obtención de pasta era mecánico, para luego volverse químico. Los procesos químicos fueron variando en el tiempo, y perfeccionándose, así como en 1851 se creó un “proceso a la soda”; para luego, en 1866, un químico americano inventó el “proceso al sulfito”. Posteriormente, en Suecia, el año 1884, y al parecer en forma accidental, se descubrió el proceso al sulfato, o proceso Kraft (utilizado mayoritariamente en Chile). Finalmente, en 1925, se comenzó a realizar el proceso de “pulpa semi-química” en los Estados Unidos (Libby, 1967).

Las industrias de pulpa celulosa y papel utilizan, principalmente, madera de pino radiata (fibra larga o Softwood) y eucalipto (fibra corta o Hardwood). En ambas maderas, el contenido de lignina varía entre 22% y 29% de su peso total. Con el objetivo de remover este compuesto junto con la hemicelulosa, se aplican reactivos químicos que disuelven dichos componentes y dejan las fibras de celulosa limpias para su posterior procesamiento (Bahamonde *et al.*, 1991; Zaror, 2002).

1.1.1 Procesos. Para llegar a obtener pulpa celulosa y papel, como productos finales de proceso, la madera (materia prima), debe ingresar a una serie de etapas como el **descortezado húmedo** y su posterior reducción a astillas; **pulpado**, donde es extraída la fibra de celulosa mediante la deslignificación con oxígeno (esto a través de pulpado mecánico o químico, principalmente); **blanqueo**, en donde es eliminado el residuo de lignina que queda de la etapa anterior, utilizando agentes químicos blanqueadores, como los utilizados en un inicio Cl_2 , en la actualidad se usa ClO_2 (dióxido de cloro) en fases de extracción y lavado intermedio; para finalizar con la **fabricación de celulosa**, donde

previamente la pulpa es secada y almacenada en rollizos (Figura 1) (Bahamonde *et al.*, 1991; Field *et al.*, 1992; Vidal, 1999; Vidal *et al.*, 1996a).

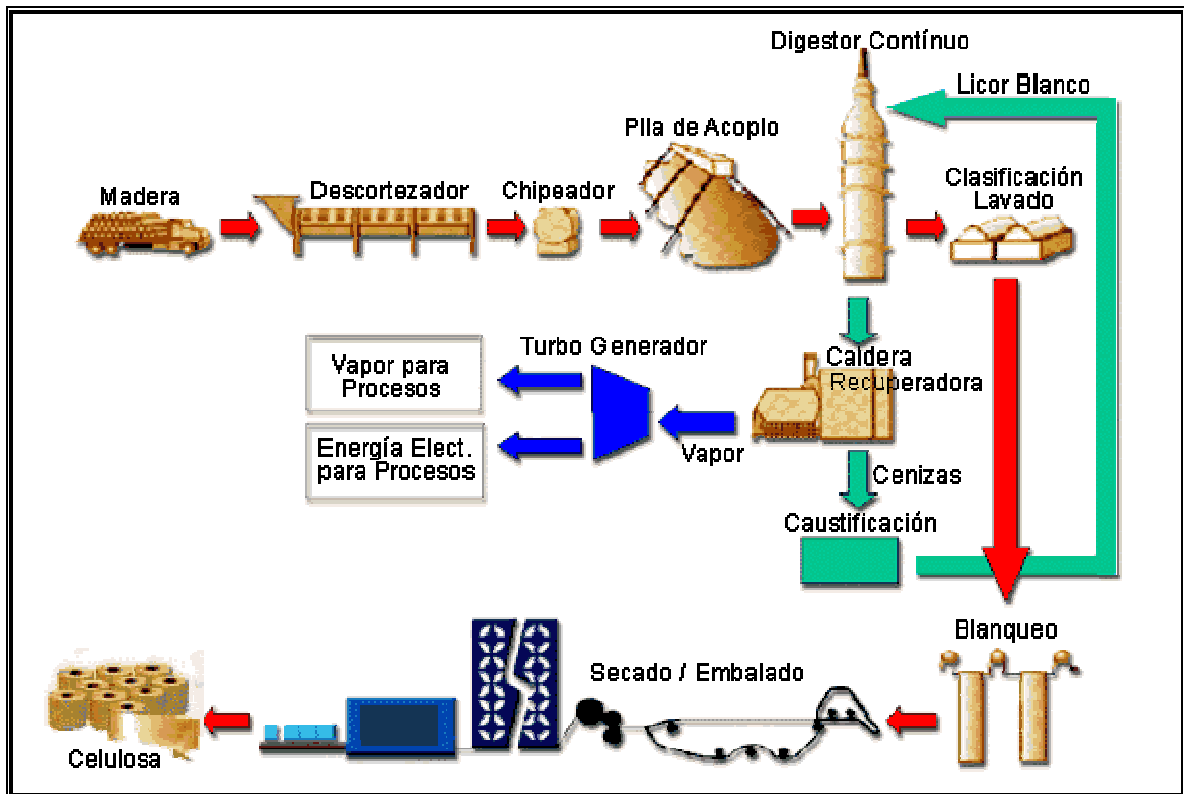


Figura 1: Diagrama de producción de celulosa Kraft blanqueada

(Ext. de: www.papelnet.cl)

En cada una de las etapas anteriores se generan residuos, siendo las principales fuentes de contaminantes las fases de pulpado y blanqueo. En el proceso de pulpado los desechos líquidos que se originan difieren en su composición, de acuerdo al tipo de proceso utilizado para generar pulpa. De esta manera las pulpas mecánicas y termomecánicas producen residuos los que en su mayoría están conformados por carbohidratos y ácidos orgánicos, los cuales se caracterizan por ser biodegradables, además el contenido de lignina en dichos residuos es menor en comparación con otros procesos. Los residuos originados en pulpas semi-químicas (sulfito) presentan un alto porcentaje de lignina y, baja cantidad de compuestos biodegradables. En el proceso quimiotermomecánico, la composición de los residuos descargados a los cuerpos de agua, es intermedio en cuanto al porcentaje de

lignina y constituyentes biodegradables. Un comportamiento parecido es la composición de los residuos generados en métodos Kraft (Seoanez, 1995; Zaror, 2002).

En la etapa de Blanqueo la composición de los residuos varía, encontrándose lignina, compuestos clorados (AOX), clorofenoles, compuestos extractivos dentro de los cuales se encuentran los ácidos resínicos (objetivo principal de estudio del presente proyecto) entre otros.

1.1.2 Efluentes. Los efluentes procedentes de la industria de celulosa y papel generan cuatro tipos de impactos ambientales: 1) contenido de sólidos en suspensión (SS); 2) carga orgánica, con parámetros como DBO₅ y DQO; 3) color; y por último 4) toxicidad (Field *et al.*, 1992; Vidal, 1999). La DBO₅ es normalmente utilizada como parámetro que indica la presencia de compuestos biodegradables como carbohidratos, ácidos orgánicos y alcoholes. El color oscuro observado en efluentes blanqueados se debe a la presencia de lignina o taninos polimerizados. Pero uno de los impactos más preocupantes y que afecta la vida acuática, son los niveles de toxicidad, provocados por los compuestos extractivos de la madera (como ácidos resínicos y terpenos volátiles) y los compuestos clorofenoles (Field *et al.*, 1992; Vidal, 1999).

1.1.3 Tratamiento de efluentes. Los procesos de elaboración de celulosa implican la generación de una enorme diversidad de desechos sólidos y líquidos principalmente. Debido a la enorme cantidad de efluentes que produce este tipo de industria (60m³/ton de papel) (Thompson *et al.*, 2001), constituyen un problema serio, ocasionando una constante búsqueda de tecnologías que permitan mejorar los procesos productivos y disminuir la generación y composición de los efluentes generados.

Las diferentes alternativas de tratamiento de los efluentes generados por la industria de celulosa, conlleva previamente a caracterizar dichos efluentes según: su caudal, su composición (carga de contaminantes químicos), su capacidad de biodegradabilidad (es decir, transformar los desechos de tipo orgánico en compuestos útiles que son degradados

por distintos organismos) y su nivel de toxicidad, que causa problemas a los ecosistemas acuáticos (Vidal *et al.*, 1996b).

Dentro de las tecnologías de tratamiento de efluentes de la industria celulosa, se encuentran los de tipos primario que permiten remover los contaminantes especialmente los sólidos en suspensión que se encuentran en los efluentes mediante procesos físico-químicos (como por ejemplo técnicas de sedimentación de partículas; flotación, entre otros.). La desventaja de este tipo de tratamiento es que presentan una baja remoción de la carga orgánica.

Otro tipo de tratamiento son los secundarios, basados en procesos biológicos que permiten remover los sólidos suspendidos que no fueron removidos en el sistema primario; la materia orgánica principalmente; y otros materiales solubles presentes en los efluentes. Se identifican dos sistemas de tratamiento biológico, los aeróbicos y los anaeróbicos.

Los sistemas de tratamiento biológico aeróbico permiten reducir la carga orgánica biodegradable, DBO₅, y los niveles de toxicidad, generalmente provenientes de las etapas de pulpado y blanqueo, utilizando para ello microorganismos en un medio aireado. De este tipo de sistemas encontramos las lagunas aireadas (fundamento de este estudio), que corresponden a las primeras tecnologías utilizadas en el mundo basadas en procesos biológicos. Es definida como un estanque donde el efluente lo atraviesa continuamente y donde es suministrado oxígeno en base a aireadores artificiales que permiten la difusión del oxígeno y a su vez mantener en suspensión el contenido de este sistema (Ramalho, 1983). Esta clase de tratamiento tiene la ventaja de disminuir la DQO entre un 40-70%, pero tiene la desventaja, de requerir de grandes superficies de terreno, como también de una elevada cantidad energía para mantener el proceso; a su vez este sistema produce biomasa la cual debe ser extraída cada cierto tiempo para ser depositadas en rellenos autorizados. Aun así este tipo de tratamiento es el más utilizado en Chile. Además existen otros tratamientos aeróbicos como son los sistemas de lodos activados que remueven la DBO₅ en un 65 a 99% (Field *et al.*, 1992; Vidal, 2002)

Los sistemas de tratamiento biológico anaeróbico se caracterizan por tratar efluentes que presentan una alta DBO₅, y baja toxicidad, donde la degradación de la materia orgánica es realizada por microorganismos adaptados a un ambiente en ausencia de oxígeno. Entre las tecnologías aplicadas se encuentran los reactores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) entre otros.

Otro tipo de tratamientos de efluentes son los de tipo terciario, que permiten reducir los niveles de fósforo y nitrógeno en los efluentes (Vidal *et al.*, 1996b).

1.2 Ácidos resínicos

La materia prima fundamental en la industria de celulosa, es el recurso madera, el cual esta constituido por cuatro componentes principales: 1) Celulosa (en mayor cantidad); 2) Hemicelulosa; 3) Lignina; y 4) Compuestos extractivos (que representan un fragmento menor); todos ellos en diferentes cantidades (Field *et al.*, 1992).

Los compuestos extractivos se caracterizan por ser solubles en solventes orgánicos neutros y en agua. Forman parte del sistema extracelular de la madera y son químicamente de bajo peso molecular. Además la presencia de estos constituyentes varía según la especie de madera, Sierra-Alvarez & Lettinga (1990) señalan que las maderas blandas presentan mayor cantidad de resina que las maderas duras, los distintos componentes, y de la parte morfológica del árbol del cual provenga (esto último en cuanto a cantidad), es así como en el caso del pino se produce mayor cantidad en el corazón de la madera que en su savia. (Sjöström, 1993). Dentro de los compuestos extractivos de la madera se encuentran ácidos grasos de cadena larga, terpenos volátiles, triterpenos, y los ácidos resínicos, entre otros (Sierra-Alvarez & Lettinga, 1990). El rol fundamental de los ácidos resínicos en la madera, es que actúa como mecanismo de defensa, protegiendo la madera contra el ataque de insectos, o microorganismos (Sjöström, 1993).

Los ácidos resínicos forman parte de los compuestos extraíbles de la madera, y químicamente pertenece al grupo de los terpenos (Sjöström, 1993). Dentro del proceso de

obtención de pulpa kraft blanqueada los efluentes producidos contienen este tipo de compuestos, que para ser descargados a los cuerpos de aguas deben ser previamente tratados para minimizar los impactos en estos ecosistemas. Los tratamientos de residuos líquidos más usados, son los de tipo secundario, basados en la utilización de microorganismos ya sea anaeróbicos o aeróbicos (Vidal, 1999; Zaror, 2002).

El comportamiento de los ácidos resínicos en estos sistemas es diferente; en tratamientos anaeróbicos dichos compuestos son muy tóxicos para las bacterias metanogénicas presentes en estos sistemas a concentraciones sobre 40 mg/l y 89 mg/l, respectivamente, ocasionan la inhibición en un 50% de la actividad metanogénica, por lo cual para que ocurra una biodegradación de los ácidos resínicos deben estar a concentraciones inferiores a 100mg/l en el efluente (McCarthy *et al.*, 1990; Sierra-Alvarez *et al.*, 1990). En sistemas de tratamiento aeróbico estos se caracterizan por actuar sobre efluentes con alta carga orgánica, disminuyendo la toxicidad y degradando ácidos orgánicos, ácidos grasos, y algún compuesto extraíble (Vidal *et al.*, 1996b).

1.2.1 Característica química. Antiguamente los ácidos resínicos se referían a los compuestos extractivos de tipo lipofílicos, es decir los que tenían condición de ser solubles en solventes orgánicos apolares, pero insolubles en agua. Con el fin de analizar e identificar los componentes individuales de los extractivos de la madera, se emplea los métodos de cromatografía de gas-líquido en conjunto con espectrometría de masa (Sjöström, 1993).

Los ácidos resínicos de maderas blandas, en general se dividen en dos tipos: *Pimarano* y *Abietano*. Los primeros presentan en la posición del Carbono 13 (C-13) los grupos funcionales vinilo y metilo, presentando enlace doble no conjugado; en cambio, los *Abietano* en el mismo carbono (13) tienen los grupos isopropil e isopropenil, presentando también enlace doble, pero conjugado. Los ácidos de tipo Pimarano predominantes son: ácido pimárico; su isómero, el ácido sandaracopimarico y el ácido isopimarico. Los de tipo Abietano, más comunes son: **ácido abiético** (Figura 2), el ácido levopimarico, ácido palustrico, ácido neoabiético y el ácido dehidroabiético (Sjöström, 1993).

El ácido abiético es un diterpeno (compuesto C₂₀) cíclico con cuatro unidades de isopreno, perteneciente al grupo de los terpenos o isopreno, que son compuestos secundarios presentes en los vegetales.

1.2.2 Toxicidad. El ácido abiético presente en los efluentes de la industria de celulosa se caracteriza por tener un alto grado de toxicidad debido a que son ácidos carboxílicos débiles y de limitada solubilidad, que afectan a los microorganismos presentes en los sistemas de tratamiento anaeróbico, específicamente con respecto a la inhibición de la actividad metanogénica bacteriana (McCarthy *et al.*, 1990; Vidal, 1999). McCarthy *et al.* (1990), realizó un estudio donde determina la toxicidad anaeróbica de los ácidos resínicos presentes en aguas residuales de pulpas quimiotermomecánica. Para ello efectuó ensayos de toxicidad anaeróbica, con el objetivo de poder cuantificar la toxicidad relativa de los ácidos resínicos de la toxicidad total, presente en aguas residuales provenientes del proceso de blanqueo.

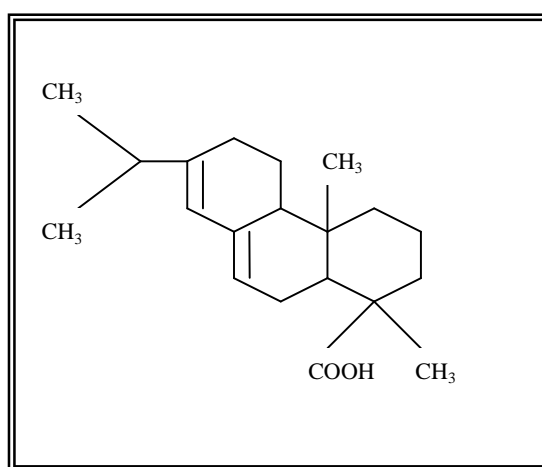


Figura 2: Estructura química del ácido abiético.

En otra investigación se hace referencia que 114 mg/l de ácido abiético puede causar una inhibición del 50% de la actividad en bacterias metanogénicas (Sierra-Alvarez *et al.*, 1990). Estos mismos autores, estudiaron la toxicidad metanogénica de los constituyentes resínicos de la madera dentro de los cuales estaba el ácido abiético, sometiendo a las bacterias a diferentes concentraciones y evaluando la producción de metano, dando como resultado

que el ácido abiético es altamente inhibitorio en las bacterias metanogénicas. En peces el ácido abiético presenta una toxicidad de un 50% de la población con 0,7 mg/l (Field *et al.*, 1992).

Con el fin de poder predecir el comportamiento de los compuestos (como el ácido abiético) presentes en los efluentes en cuanto a su degradación en un sistema aeróbico, es importante tener en cuenta la cinética de biodegradación, para ello varios autores han utilizado distintos modelos matemáticos para explicar la degradación microbiológica de compuestos específicos. Para compuestos que presentan inhibición bacteriana (por ejemplo 2,4,6-triclorofenol) se utiliza el modelo de Haldame o Andrews (Gu *et al.*, 1995; Correa *et al.*, 2003; Domínguez *et al.*, 2002) y para compuestos que no presentan inhibición se utiliza el modelo de Monod modificada (Vidal *et al.*, 1997).

Debido a que existe aún desconocimiento respecto a la degradación de compuestos como el ácido abiético, que producen efectos tóxicos en los microorganismos se plantea la siguiente hipótesis: los sistemas de tratamiento biológico aeróbicos permiten la degradación de ácidos resínicos, tales como el ácido abiético.

Para comprobar la hipótesis antes descrita, se proponen los siguientes objetivos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

- Estudiar el comportamiento de los ácidos resínicos (específicamente el ácido abiético) presente en el efluente de industrias de celulosa, cuando es sometido a un tratamiento biológico aeróbico.

2.2 Objetivos específicos

- Evaluar y cuantificar la degradación del ácido abiético sometido a un sistema de tratamiento biológico aeróbico (continuo).
- Estudiar la cinética de degradación del ácido abiético en un sistema de biodegradación discontinuo y evaluar la viabilidad bacteriana.

3 METODOLOGIA

3.1 Efluente

El efluente utilizado en esta investigación proviene de una industria de celulosa Kraft, el cual fue complementado con NH_4Cl y K_2HPO_4 como fuentes de Nitrógeno y Fósforo respectivamente, en proporción C:N:P de 100:5:1 (Correa *et al.*, 2003). Se adicionaron inicialmente 0,11751 g(N)/l en la forma de cloruro de amonio (NH_4Cl), y 0,03456 g(P)/L en la forma de K_2HPO_4 . A este efluente se le añadió posteriormente, 50 mg/l de ácido abiético (pH de disolución 11). Para neutralizar el efluente se añadieron NaOH 1N.

3.2 Tratamiento mediante laguna aireada

Se utilizó como sistema de tratamiento biológico de efluentes de celulosa, una laguna aireada (Figura 3, 4 y 5), con capacidad total de 660 ml y un volumen útil de 332 ml. Dicha laguna es de forma rectangular y esta constituida por placas de vidrio cuyas dimensiones son 15 cm de largo x 8 cm de ancho x 7 cm de alto, y separada en su interior en dos áreas, una de aireación y otra de sedimentación

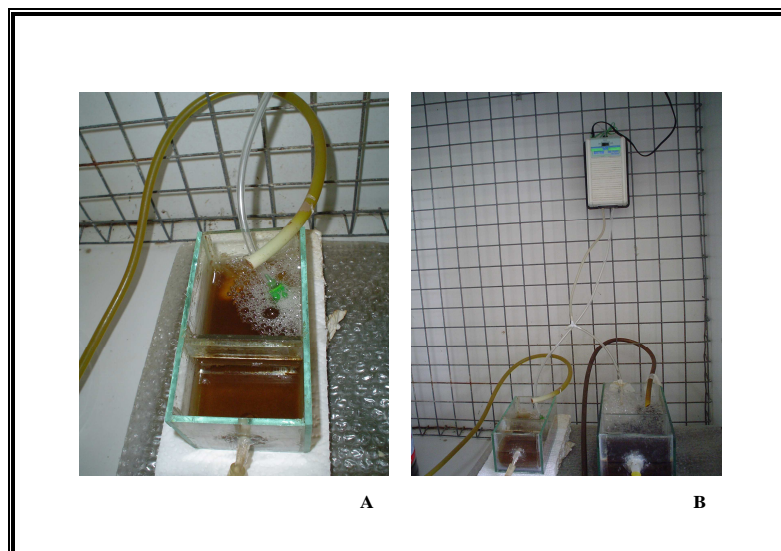


Figura 3: Sistema de laguna aireada, utilizado para la investigación. A) Laguna aireada acercamiento; b) vista general de la laguna, en la parte superior esta ubicada el difusor de oxígeno.



Figura 4: Sistema de bomba que controla el TRH de la laguna aireada, y sistema de mantenimiento de influente y recolección de efluente.

El funcionamiento del sistema contempló en primer lugar la inoculación de la laguna con 5 g SSV/l, de lodo proveniente de un sistema de tratamiento de efluente de celulosa kraft blanqueada. La alimentación con efluente del sistema estuvo a cargo de una bomba peristáltica Masterflex, modelo 7553-85. La temperatura se mantuvo a 20°C, aproximadamente, y la concentración de oxígeno sobre los 6 mg/l, mediante un sistema difusor, que a su vez permitió el flujo del efluente en el interior de la laguna.

La estrategia de operación de la laguna aireada consistió en una primera etapa, en alimentar el sistema solo con efluente con el objetivo de estabilizar la laguna; el tiempo de retención hidráulico (TRH) en esta etapa fue de 2 días y la velocidad de carga orgánica (VCO), de 0,549 gDQO/l·día.

En la segunda etapa, el sistema fue alimentado con efluente complementado con ácido abiético (AA), a una concentración de 50 mg/l; la VCO y el TRH se fueron incrementando progresivamente, de 0,5 a 2,7 gDQO/l·d, y de 45,8 a 12,4 h, respectivamente. Debido a lo

anterior, la velocidad de carga del ácido abiético (VCAA) fue también aumentando de 0,147 a 0,7 gAA/l·d.

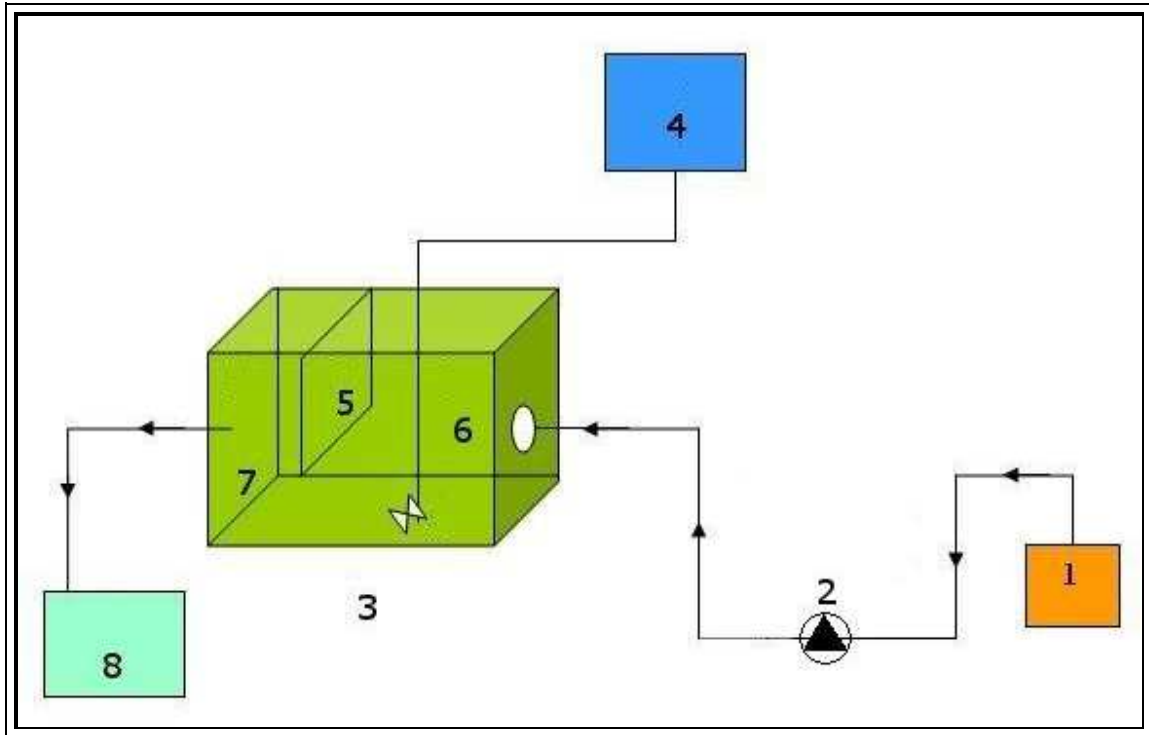


Figura 5: Sistema de tratamiento aeróbico, 1) influente; 2) bomba peristáltica; 3) laguna aireada; 4) difusor de oxígeno; 5) placa separadora; 6) zona aireada de la laguna; 7) zona de sedimentación de la laguna; y 8) efluente.

Para evaluar el comportamiento del ácido abiético en el reactor aeróbico se tomaron muestras de efluente (salida del reactor) previamente filtradas y llevadas a pH 7, para realizar un barrido de exploración en un espectrofotómetro, entre longitudes de ondas de 200 a 350 nm. Para medir la eficiencia del sistema en cuanto a sus parámetros de DQO, DBO₅, ácidos resínicos, compuestos fenólicos totales (UV₂₁₅) y color (VIS₄₄₀), se extrajeron muestras correspondientes a la entrada y salida del sistema, es decir al influente y efluente respectivamente, las cuales fueron previamente filtradas a través de un sistema de microfiltración, mediante una membrana de microfibras de boro silicato (MFS) de 47 mm de diámetro, y de dimensiones de poro de 1,2 micras. La eficiencia de los parámetros de

DQO y DBO₅ se realizaron a pH 7; en cambio los compuestos fenólicos totales (UV₂₁₅) y color (VIS₄₄₀) fueron determinados a pH 9, y el ácido abiético, a pH sobre 11.

Para calcular la eficiencia de remoción que presentan los distintos parámetros, se aplicó la siguiente ecuación (Vidal et al., 2000)

$$\%E = \frac{Q_e \cdot C_e - Q_s \cdot C_s}{Q_e \cdot C_e} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde:

%E : Porcentaje de eliminación

Q : caudal

C : concentración

Subíndices : -_e: entrada; -_s: salida

3.3 Cinética de biodegradación del ácido abiético

La cinética de biodegradación del ácido abiético se realizó en un sistema batch (Figura 6), con cinco concentraciones distintas del compuesto (25, 50, 80, 200 y 400 mg/l), excepto en el último ensayo donde se evaluó una nueva concentración, de 700 mg/l. Cada ensayo se realizó en 100 ml, en matraces Erlenmeyer (250 ml volumen total), donde la biomasa extraída de la laguna aireada (4,8 gSSV/l) fue incubada en cada uno de ellos. A cada ensayo se le añadieron nutrientes (N y P), en relación a 100:5:1 de C:N:P, tomando como fuente de carbono del sistema el ácido abiético. El volumen total de los matraces fue de 100 ml. Cada ensayo se realizó en duplicado, considerando un blanco (Correa *et al.*, 2003; Domínguez *et al.*, 2002).

Los matraces fueron incubados en un agitador orbital, modelo LAB- line 3527-1, a una temperatura de 25°C, a 150 rpm, durante 7 días. Para evaluar la variación en la concentración del ácido abiético, y la viabilidad bacteriana, se extrajeron muestras cada 24 h, de un volumen de 4 ml, y se determinó la concentración de ácido abiético mediante espectrofotometría a una longitud de onda de 239 nm. Para el caso del crecimiento

bacteriano, este fue determinado mediante el método de microgota, sembrando el contenido bacteriano en placas petri con agar R2A, e incubándoles a 30°C durante 48 horas (Figura 7). Pasado este tiempo se procedió a contar las colonias bacterianas formadas, medidas en unidades formadoras de colonias (log ucf/ml) (Godoy *et al.*, 2003).



Figura 6: Sistema de biodegradación discontinuo, batch.

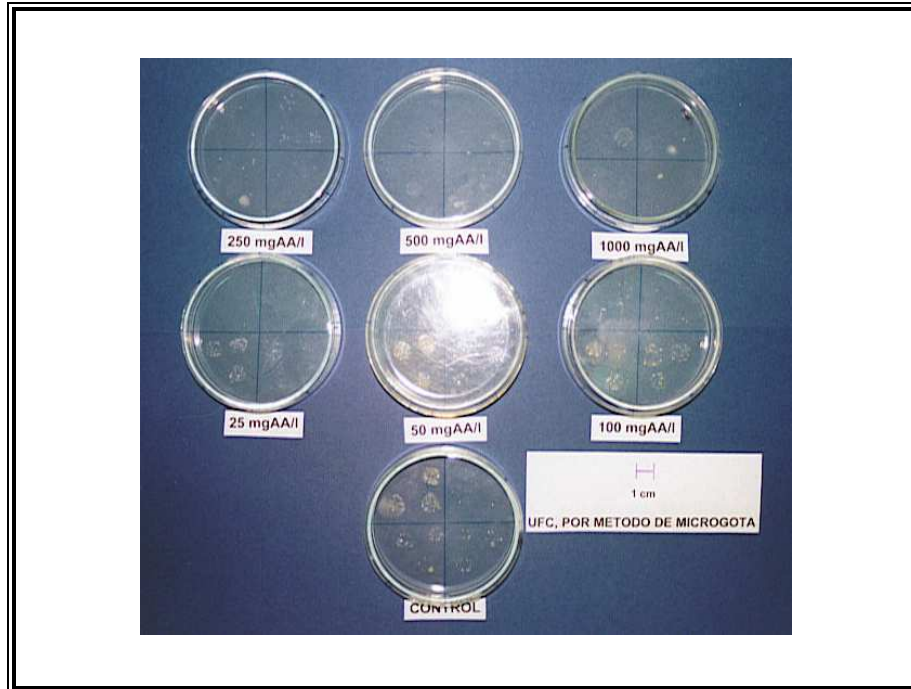


Figura 7: Crecimiento bacteriano en placas de vidrio con agar R2A, mediante método de microgota.

El modelo a utilizar para la determinación de la cinética de biodegradación del ácido abiético es la ecuación deducida por Vidal *et al.* (1997) basada en la ecuación de Monod, en que en el rango de trabajo no existe inhibición de la actividad bacteriana, debido a la acción del ácido abiético.

$$r_s = (X_0 V_m) [S/(K_s+S)] \quad (2)$$

donde:

r_s : Velocidad de degradación del sustrato

X_0 : Concentración inicial de los microorganismos (gSSV/l)

V_m : Consumo específico máximo de sustrato (1/h)

K_s : Constante de saturación (mgAA/l)

S : Concentración de sustrato, ácido abiético (mgAA/l)

3.4 Métodos analíticos

Para la determinación de los parámetros de DQO, DBO₅, Sólidos Suspendidos Totales (SST), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV) y compuestos fenólicos totales (UV₂₁₅) estos fueron medidos de acuerdo a las técnicas descritas en “Standard Methods” (APHA-AWWA- WPCF, 1985). La medición del color se realizó a 440nm (VIS₄₄₀). La concentración de los compuestos fenólicos totales se realizó por espectrofotometría, a través de la determinación de la absorbancia a 215 nm (UV₂₁₅), y del ácido abiético en el rango visible a 239 nm (UV₂₃₉). Ambos parámetros fueron determinados en una cubeta de cuarzo de 1x1 cm.

4 RESULTADOS

Los resultados obtenidos en cuanto a los parámetros de operación de la laguna aireada y el comportamiento del ácido abiético en este sistema continuo se muestran a continuación. Al mismo tiempo, se entrega el comportamiento de la biomasa del sistema continuo, a través de 2 ensayos en batch. En dichos ensayos se evaluó la biodegradación del ácido abiético a distintas concentraciones y el crecimiento bacteriano

4.1 Tratamiento biológico aeróbico de un efluente de celulosa Kraft

4.1.1 Comportamiento de los parámetros de Control

En la Figura 8 se muestra el TRH medido en horas (h) que tuvo el sistema durante los 270 días de operación de la laguna aireada. Las etapas de operación del proceso se llevaron a cabo a los TRH_s de 45 y 44 h, correspondientes a una primera etapa de estabilización del sistema, sin ácido abiético, las cuales se diferencian por el tipo de efluente utilizado en la alimentación de la laguna ; 47, 25 y 12 h promedio respectivamente. Además, se entregan las VCAA en cada una de estas etapas, expresados en gAA/l·d (valores medios de VCAA).

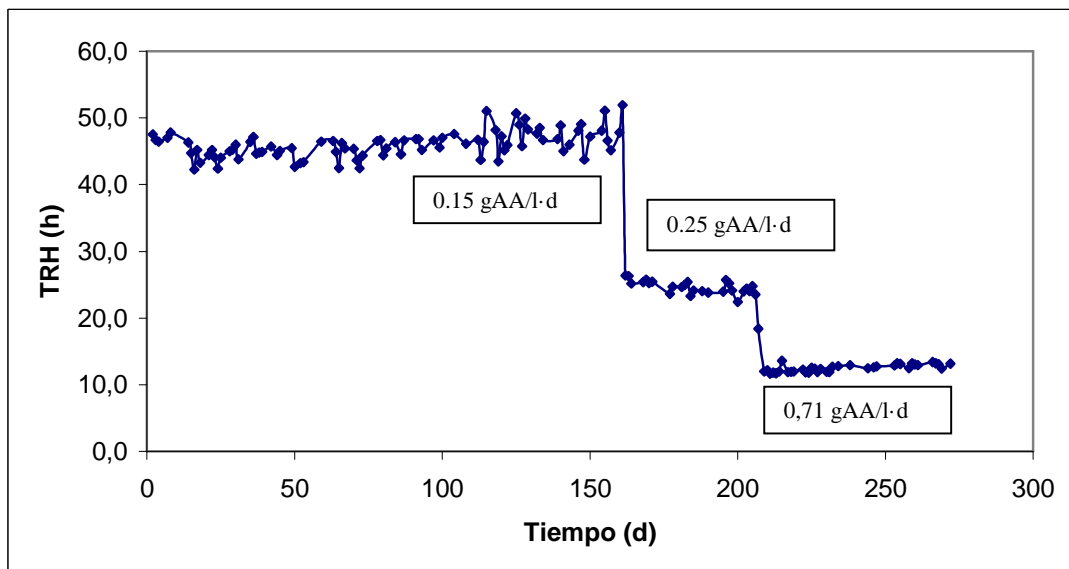


Figura 8: TRH en la laguna aireada y VCAA, durante los 270 días de operación del sistema.

En la Figura 9 están representadas las fluctuaciones de pH del influente y efluente durante los 270 días de operación de la laguna aireada.

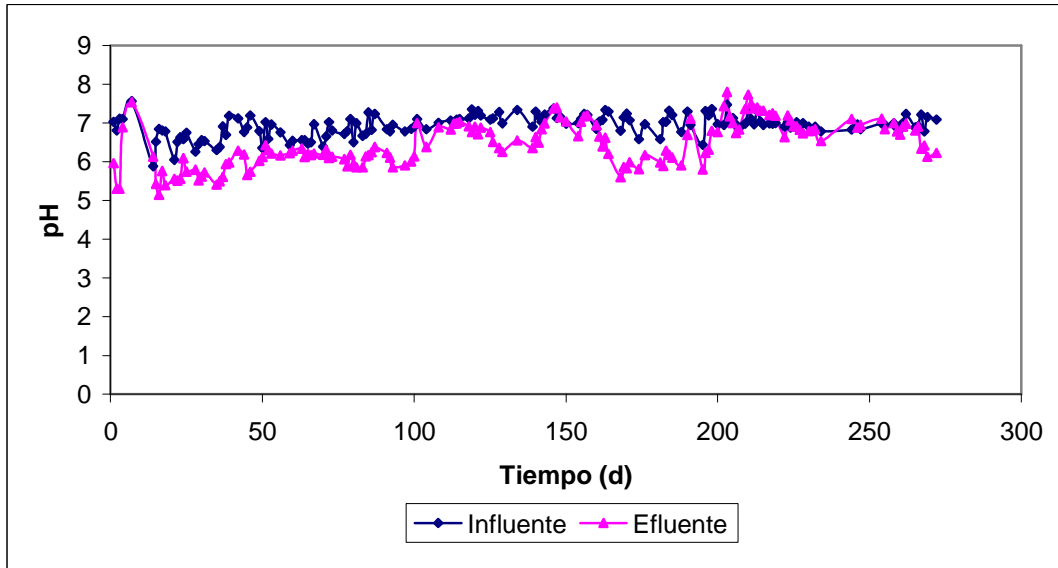


Figura 9: Fluctuaciones de pH del influente y efluente a través del tiempo, en la laguna aireada.

La Figura 10, muestra la cantidad materia orgánica que entró al sistema durante los 270 días de operación, es decir la VCO expresada en gramos de DQO por litro de reactor por día (gDQO/l-d) observándose un aumento al finalizar el periodo de operación de la laguna.

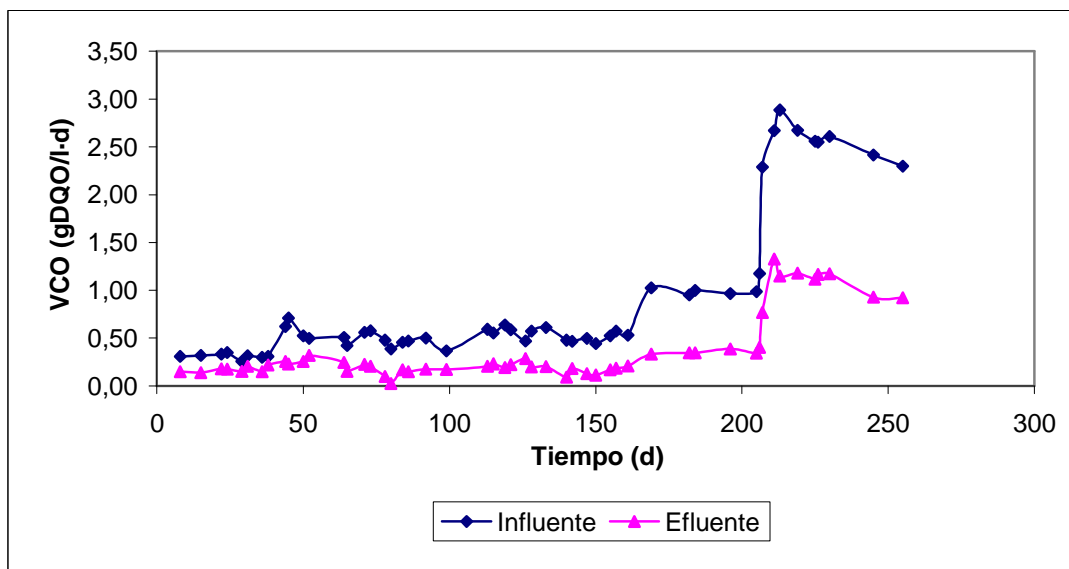


Figura 10: Comportamiento de la VCO durante el tiempo de operación de la laguna aireada.

En la Figura 11, se presenta la VCAA en el sistema alimentada junto al influente (50 mg/l). El aumento de la VCAA se debió a un aumento del caudal alimentado al sistema.

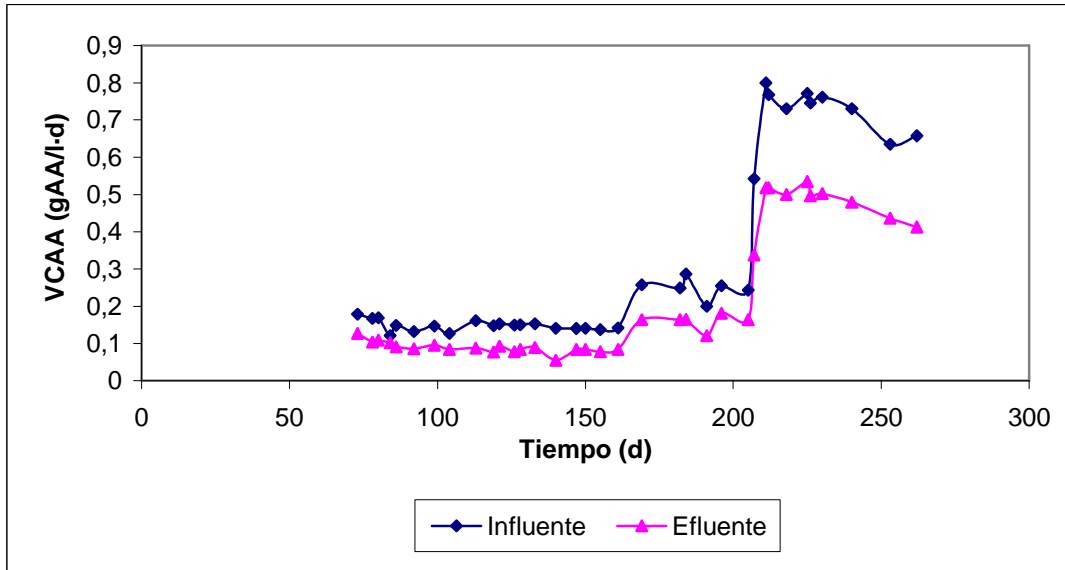


Figura 11: Comportamiento de la VCAA en el tiempo, durante la operación.

La Figura 12 ilustra comparativamente la VCAA con la VCO que entra al sistema, expresado en gAA/l-d y gDQO/l-d, respectivamente. El aumento de ambos parámetros está asociado con la disminución en el TRH del sistema.

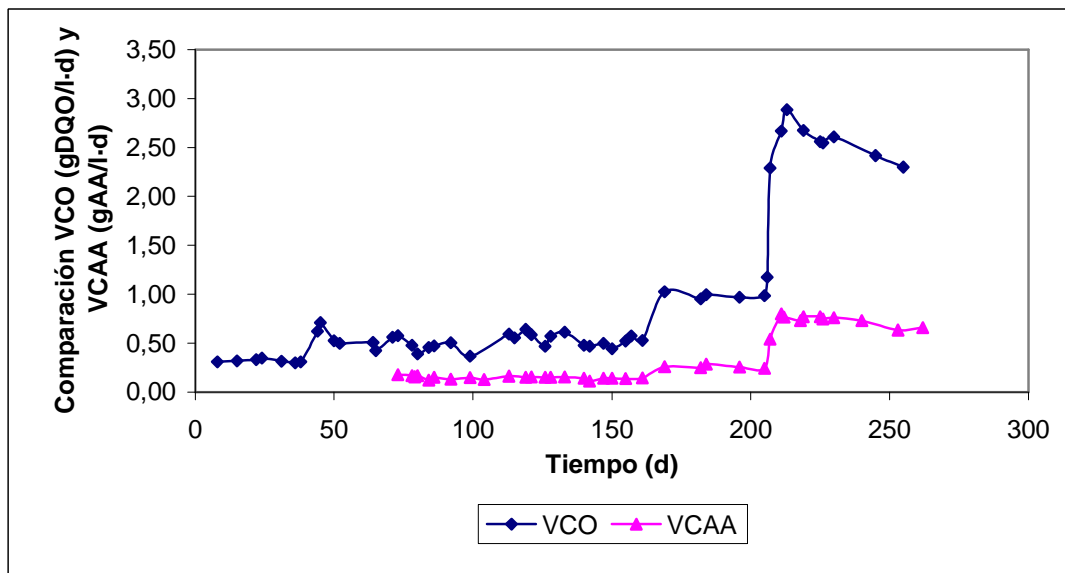


Figura 12: Comparación entre VCO y la VCAA alimentada a la laguna aireada, durante los 270 días de operación.

4.1.2 Comportamiento de los parámetros de eficiencia

La Figura 13 representa los distintos niveles de remoción que tuvieron alguno de los parámetros de eficiencia determinados durante el periodo de operación del sistema aeróbico, como son la DQO, DBO₅ y compuestos fenólicos totales medidos a través de UV₂₁₅. Se observa que a partir del día 205 en adelante la DQO y la DBO₅ tienden a disminuir, coincidiendo este periodo con el aumento de la carga orgánica y la disminución del TRH del sistema.

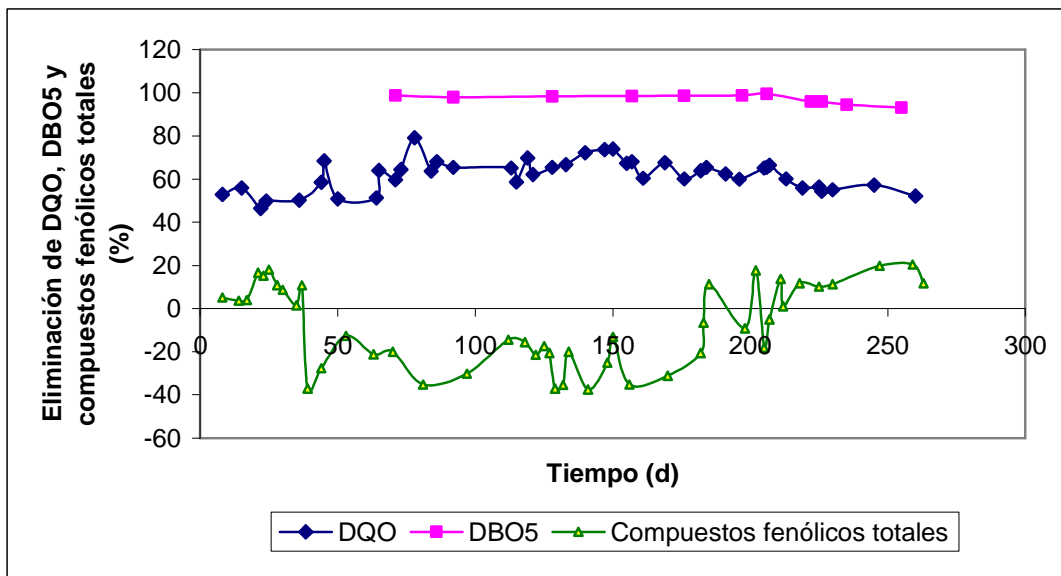


Figura 13: Eficiencia de eliminación de la DQO, DBO₅ y de compuestos fenólicos totales (UV₂₁₅) del efluente debido al tratamiento biológico.

En la Figura 14 se muestra el comportamiento del color en el sistema, medidos en el rango del visible a 440 nm (VIS_{440}), durante el periodo de funcionamiento de la laguna aireada.

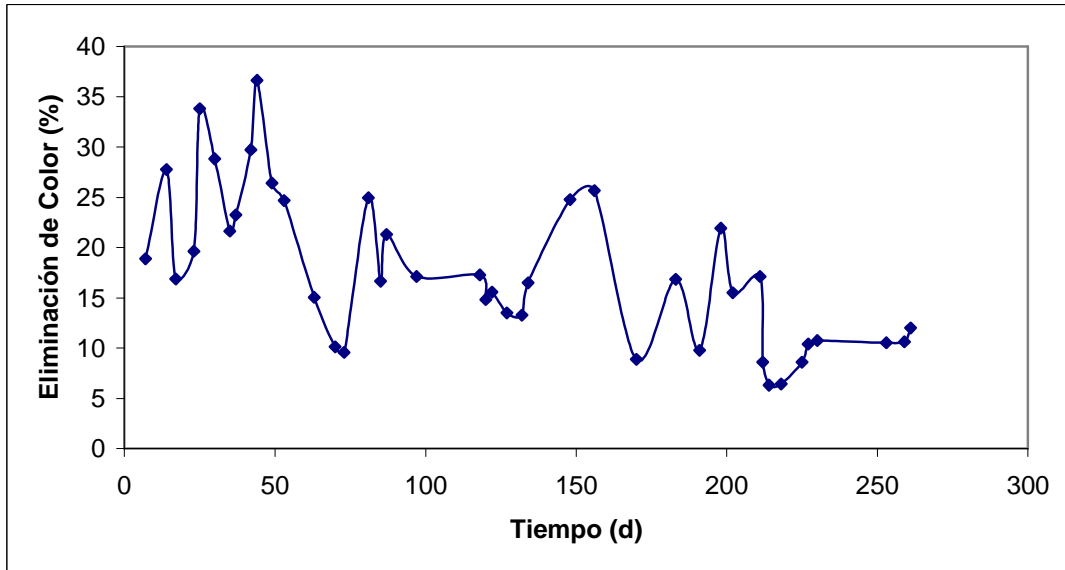


Figura 14: Porcentaje de eliminación de color del efluente (VIS_{440}) a través del tiempo, en la laguna aireada.

La Figura 15 se grafica la capacidad de la laguna aireada para remover el ácido abiético, el cual fue añadido al sistema a partir del día 72 en adelante, a una VCAA de 0,15 gAA/l·d.

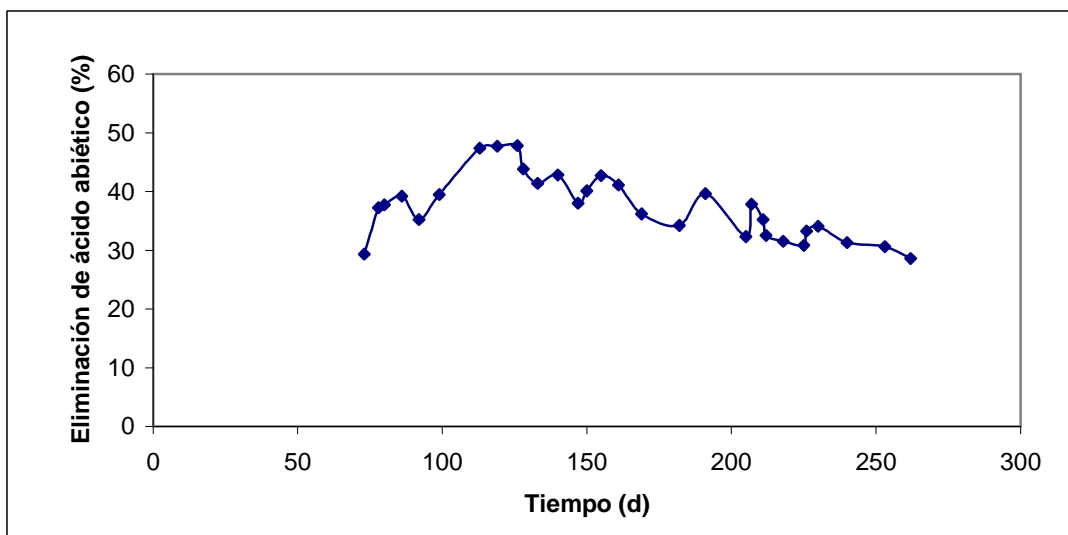


Figura 15: Porcentaje de eliminación del ácido abiético a través del tiempo, en la laguna aireada.

En la Figura 16 se muestra el aumento de la biomasa presente en la laguna, expresada en gramos de sólidos suspendidos volátiles totales (g SSVT) durante todo el proceso de operación.

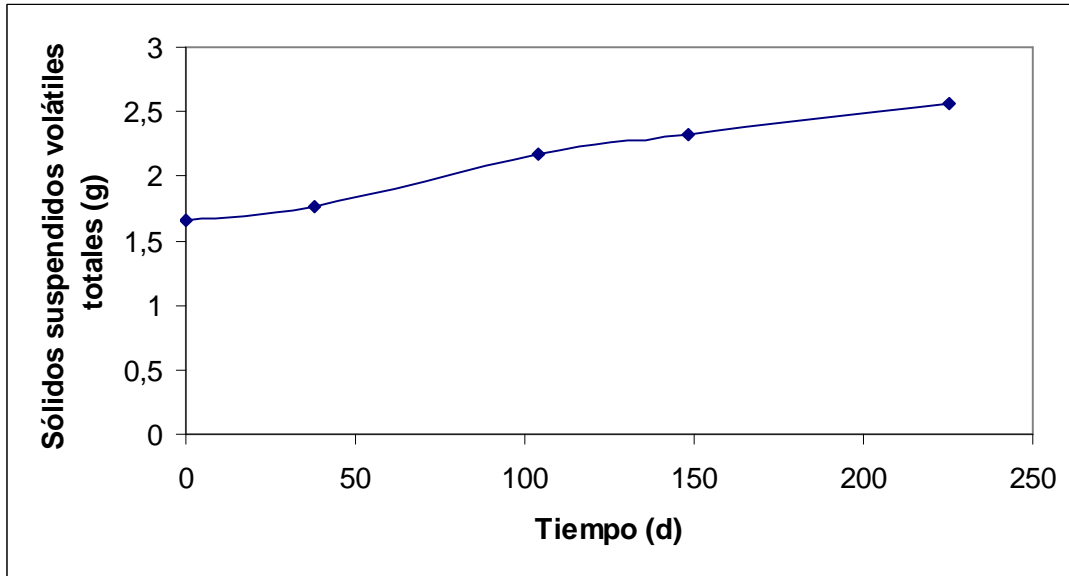


Figura 16: Comportamiento de la biomasa en la laguna aireada.

En la Figura 17, se muestra el comportamiento del ácido abiético en la laguna aireada, durante tres días de operación (200, 202 y 205), donde fueron analizados mediante un barrido de exploración los efluentes de cada uno de estos días, correspondientes a la etapa con una VCAA media de 0,25 gAA/l·d, y TRH promedio de 25 h. Todo esto entre un rango de longitud de onda de 200 a 350 nm.

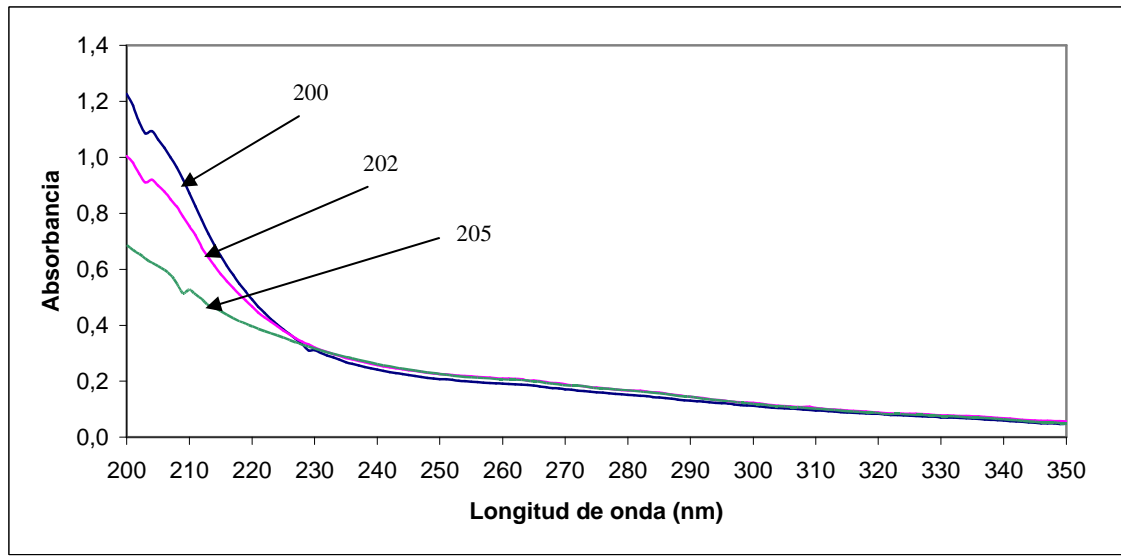


Figura 17: Comportamiento del ácido abiético en la laguna aireada, con una VCAA de 0,25 gAA/l·d y TRH de 25 h.

La Figura 18, representa también el comportamiento del ácido abiético en la laguna aireada, pero de los días 206, 209, 211 y 213, bajo las mismas condiciones de exploración (entre 200 y 350 nm de longitud de onda) donde la VCAA promedio en el sistema es de 0,71 gAA/l·d, y el TRH de 12,4 h.

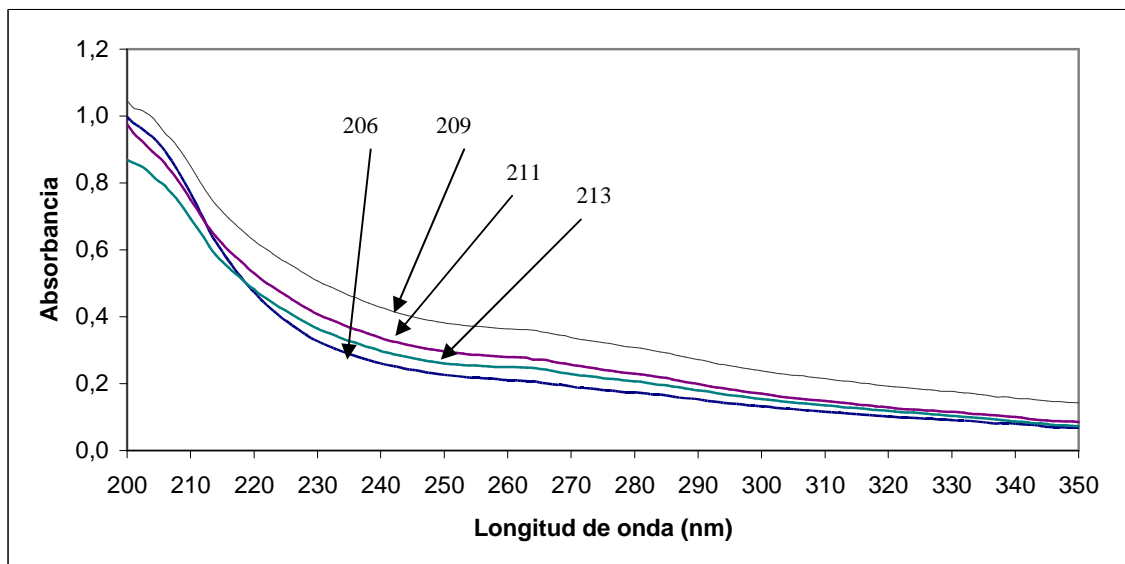


Figura 18: Comportamiento del ácido abiético en la laguna aireada, con una VCAA de 0,71 gAA/l·d, y un TRH de 12,4 h.

La Tabla I presenta un resumen de los parámetros de operación y eficiencia de la laguna aireada durante todo el periodo de operación del sistema (270 días).

Tabla I: Comportamiento de los parámetros evaluados durante el tratamiento con laguna aireada

Periodo (d)	TRH (h)	VCO (gDQO/l·d)	VCAA (gAA/l·d)	AA* (%)	DQO (%)	DBO ₅ (%)	Compuestos fenólicos totales UV ₂₁₅ (%)	Color VIS ₄₄₀ ** (%)
0-42	45,2	0,31	****	****	44,7	****	9,4	24,5
	42,3-47,8	0,26-0,35	****	****	29,3-55,9	****	1,4-18,0	16,9-33,8
43-72	44,5	0,55	****	****	58,8	98,8	-20,3	22,6
	42,4-46,6	0,42-0,71	****	****	50,9-68,4	98,8	(-)27,7-(-)12,7	10,1-36,6
73-161	47	0,51	0,15	40,7	67,3	98,2	-25,5	17,8
	43,5-51,9	0,37-0,64	0,12-0,18	29,3-47,8	58,6-79,2	97,9-98,5	(-)37,4- (-)13,1	9,6-25,7
162-205	24,6	1,02	0,25	35,6	63,8	99,0	-8,1	14,6
	22,4-26,4	0,95-1,17	0,2-0,29	32,3-39,6	60,0-67,6	98,6-99,5	(-)31,2-(-)17,7	8,9-21,2
206-270	12,4	2,55	0,71	32,6	57,2	94,9	10,6	10,1
	11,7-18,4	2,29-2,88	0,54-0,8	28,6-37,8	52,2-66,5	93,2-95,9	(-)5,1- 20,4	6,3-17,1

* AA: Acido abiético, el cual fue añadido a la laguna aireada a partir del día 73.

** Color medido VIS₄₄₀

4.2 Cinética de biodegradación del ácido abiético en batch

Estos resultados muestran la degradación del ácido abiético en distintas concentraciones (25, 50, 80, 200 y 400 mg/l, y en el último ensayo 700 mg/l), y el comportamiento de la viabilidad bacteriana en el sistema batch, el cual fue inoculado con 0,024 gSSV.

4.2.1 Primer ensayo con biomasa no adaptada

El primer ensayo evaluado del sistema, corresponde a la biomasa cuando tenía 64 días de operación del sistema, antes de añadir ácido abiético a la laguna aireada.

La Figura 19 resume el comportamiento del ácido abiético, a distintas concentraciones, en el sistema de biodegradación batch, durante 189 horas de incubación a 25°C, con agitación constante (Figura 6); además se representa también la desviación estándar en cada uno de los puntos (estos ensayos se realizaron en duplicado).

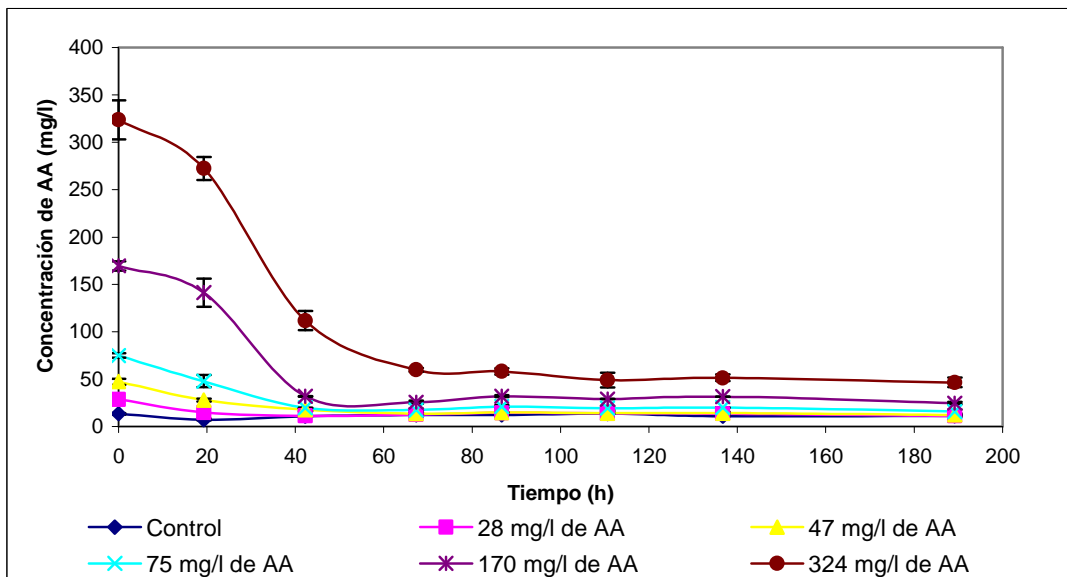


Figura 19: Comportamiento del ácido abiético en el sistema batch, durante 189 h.

En la Figura 20 se observa el comportamiento que tiene el ácido abiético, a una concentración de 28 mg/l, en el sistema batch en cuanto a concentración y viabilidad bacteriana, durante un tiempo de 189 horas.

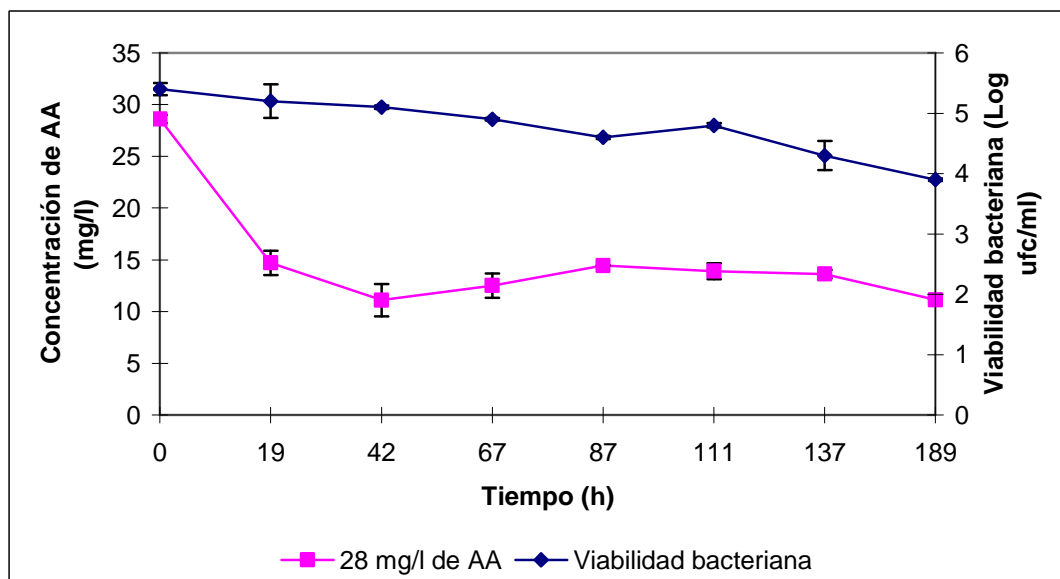


Figura 20: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 28 mg/l de AA.

La Figura 21, muestra el comportamiento del ácido abiético, pero a una concentración de 47 mg/l, evaluando la viabilidad bacteriana en placas de agar R2A y midiendo la concentración del compuesto en mg/l, durante 189 horas.

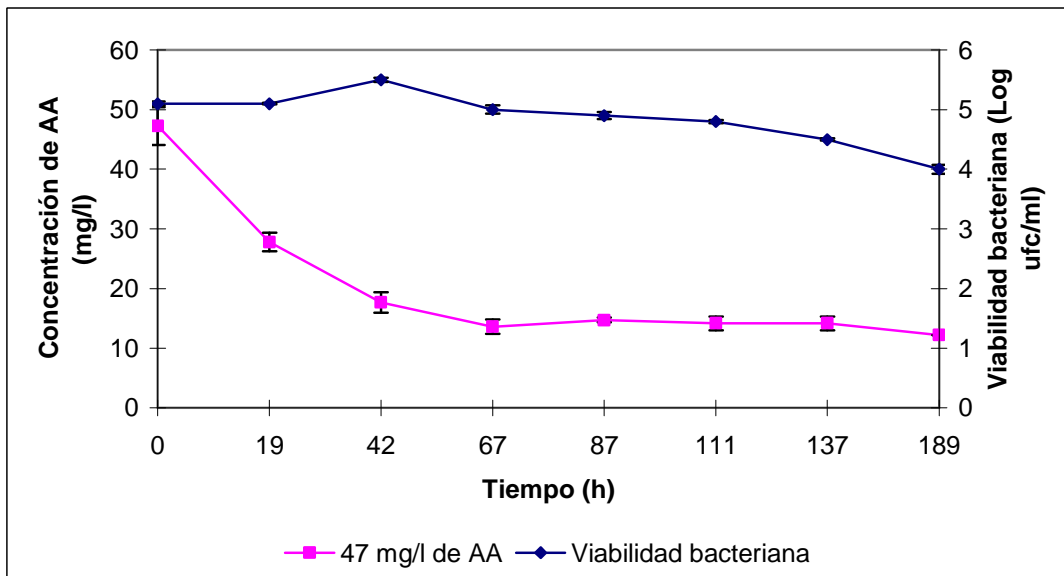


Figura 21: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 47 mg/l de AA.

La Figura 22, muestra la viabilidad bacteriana y la concentración del ácido abiético en el sistema batch a una concentración inicial de 75 mg/l, durante 189 horas.

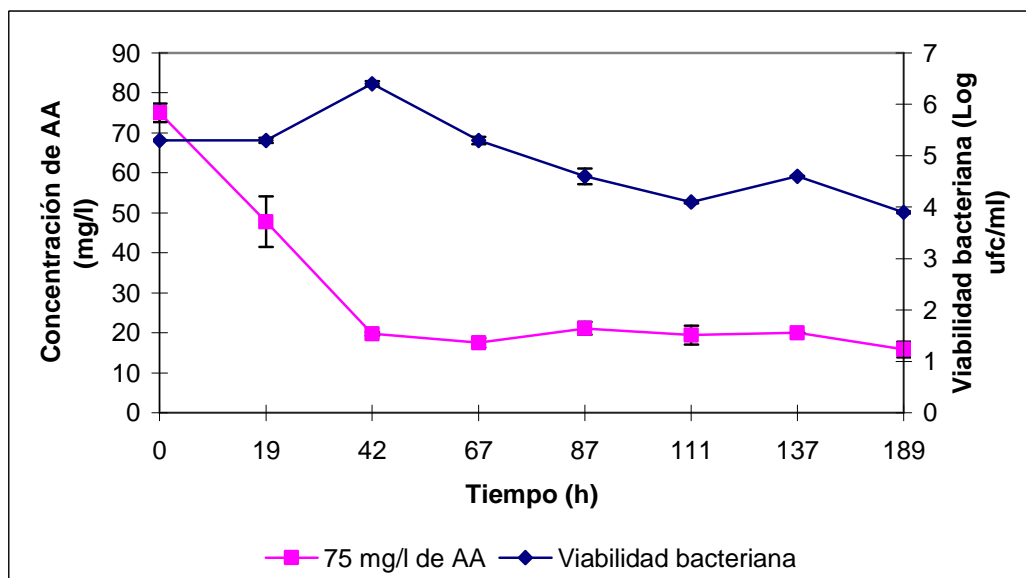


Figura 22: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 75 mg/l de AA.

En la grafica de la Figura 23, se observa la conducta del ácido abiético en cuanto a concentración y viabilidad bacteriana, durante el tiempo de operación del sistema batch, a una concentración inicial del compuesto, 170 mg/l.

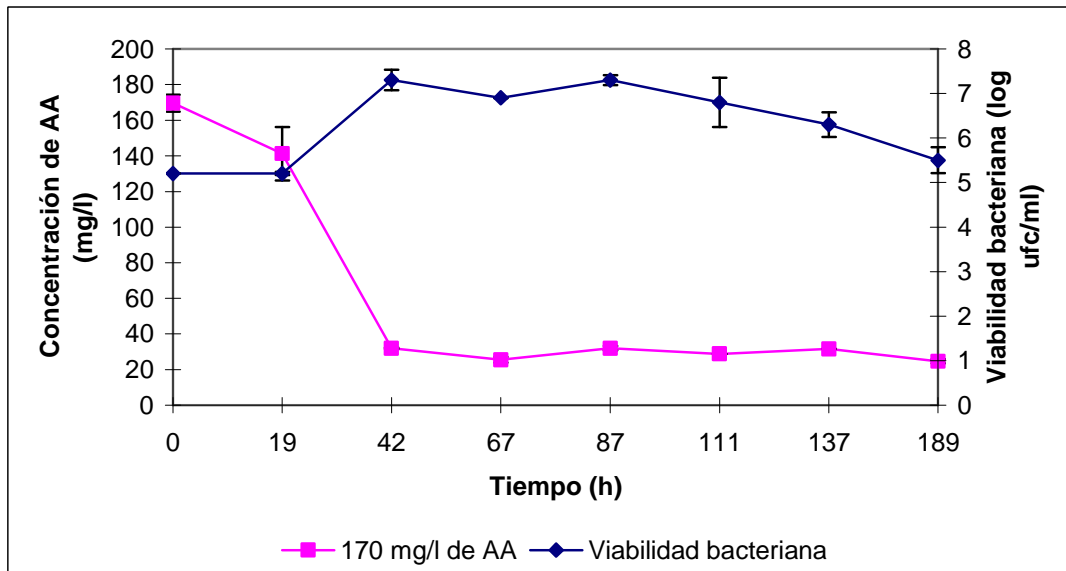


Figura 23: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 170 mg/l de AA.

En la Figura 24, se evalúa la concentración del ácido abiético y su viabilidad bacteriana, a una concentración inicial de 324 mg/l, a lo largo de 189 horas de operación del sistema batch.

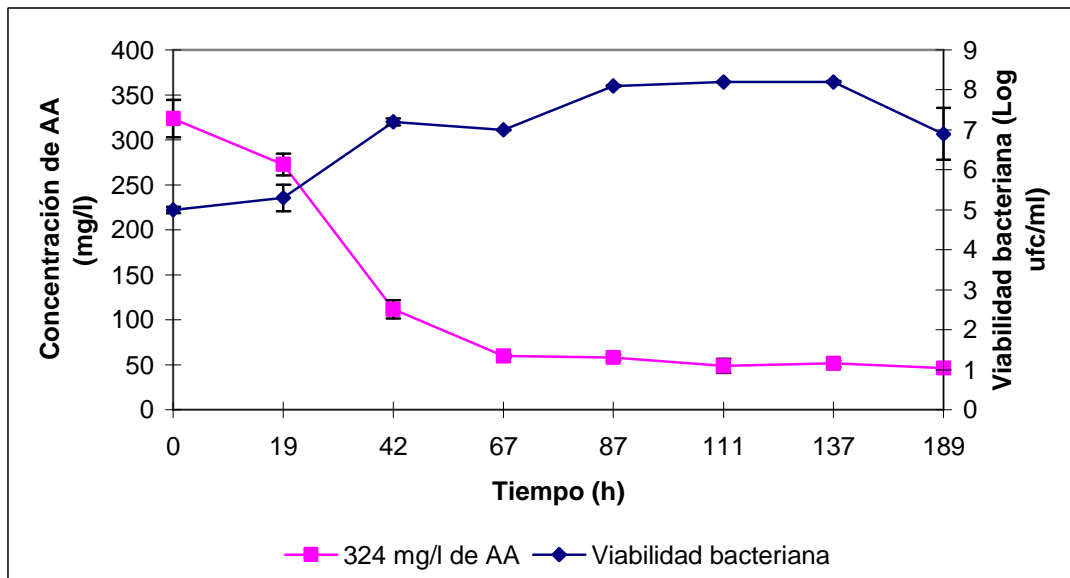


Figura 24: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 324 mg/l de AA.

4.2.2 Segundo ensayo con biomasa adaptada al ácido abiético

Este segundo ensayo fue realizado a finales de la primera etapa, es decir cuando la biomasa tenía 139 días de operación de la laguna aireada, con un TRH medio de 47 h, y donde ya había sido añadido ácido abiético a la laguna a partir del día 73, a una VCAA de 0,15 gAA/l·d.

En la Figura 25 se resume el comportamiento del ácido abiético, evaluado a las mismas concentraciones que en el primer ensayo, durante 160 h de incubación a 25°C, en constante agitación; además también se representa la desviación estándar en cada uno de los puntos (estos ensayos se realizaron en duplicado).

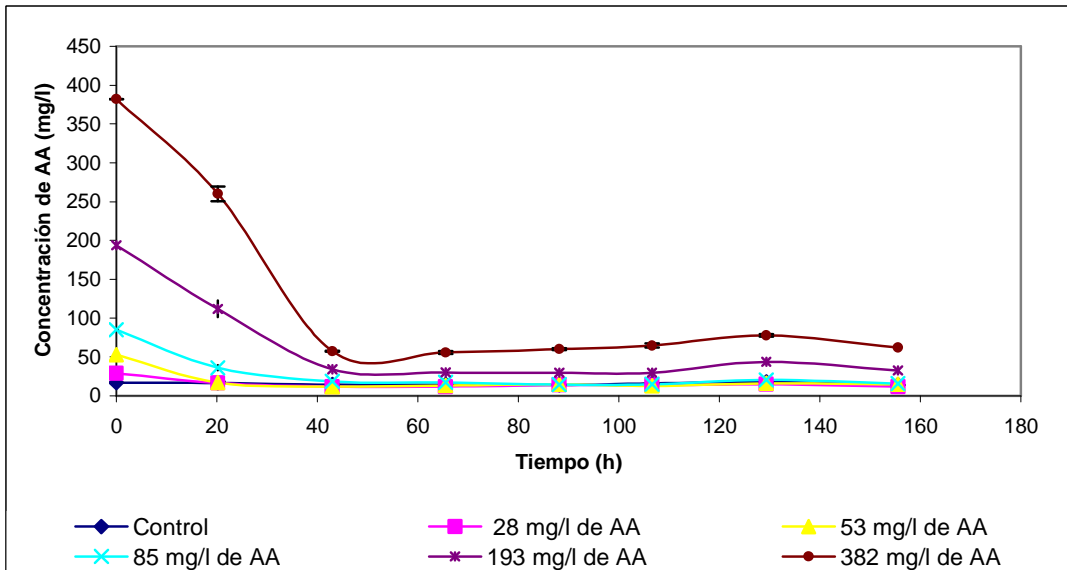


Figura 25: Comportamiento del ácido abiético en el sistema batch, durante 156 h.

En la Figura 26 se observa el comportamiento que tiene el ácido abiético, a una concentración de 28 mg/l, en el sistema batch en cuanto a concentración y viabilidad bacteriana.

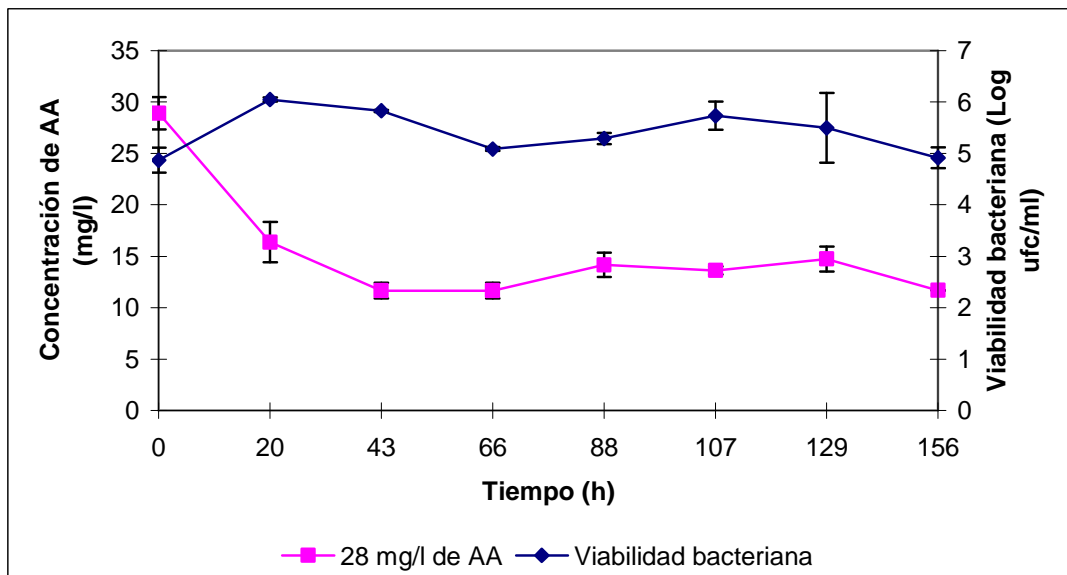


Figura 26: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 28 mg/l de AA.

La Figura 27, muestra el comportamiento del ácido abiético a una concentración de 53 mg/l, evaluando la viabilidad bacteriana en placas de agar R2A y midiendo la concentración del compuesto en mg/l.

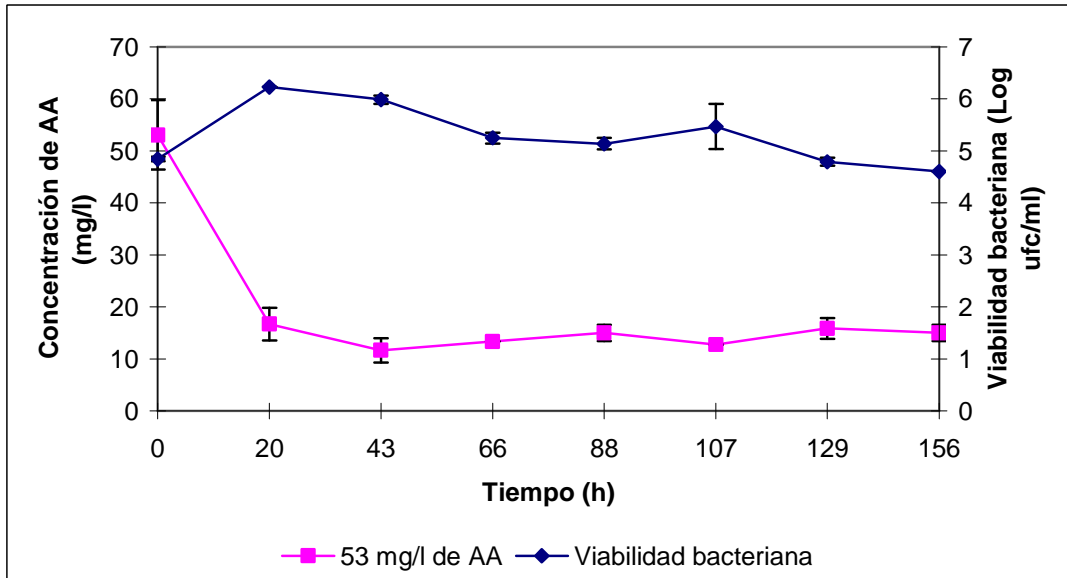


Figura 27: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 53 mg/l de AA.

La Figura 28, grafica la viabilidad bacteriana y la concentración del ácido abiético en el sistema batch a una concentración inicial de 85 mg/l.

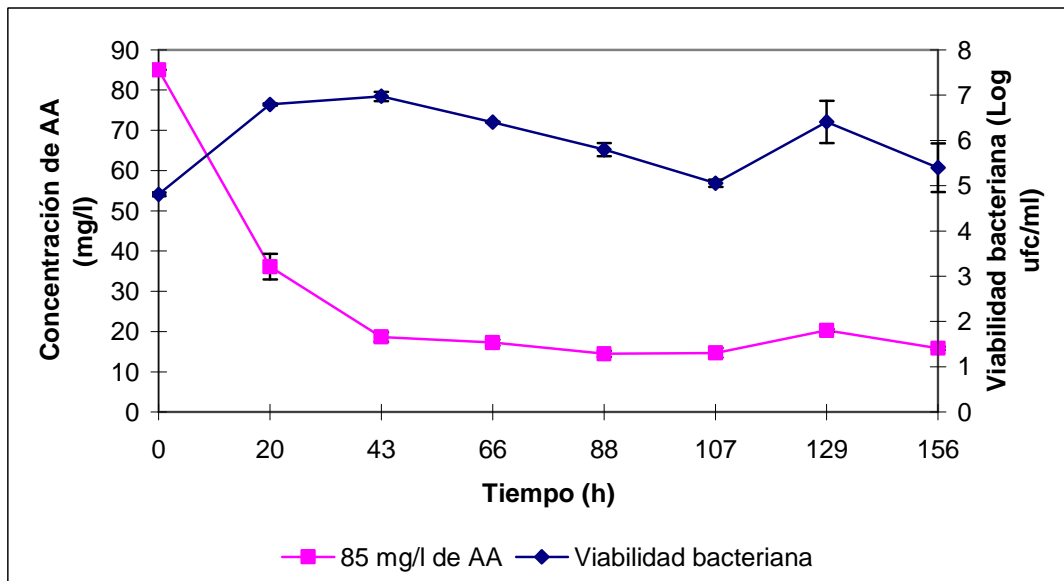


Figura 28: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 85 mg/l de AA.

En la grafica de la Figura 29, se observa el comportamiento del ácido abiético en cuanto a concentración y viabilidad bacteriana, durante el tiempo de operación del sistema batch, teniendo como concentración inicial del compuesto, 194 mg/l.

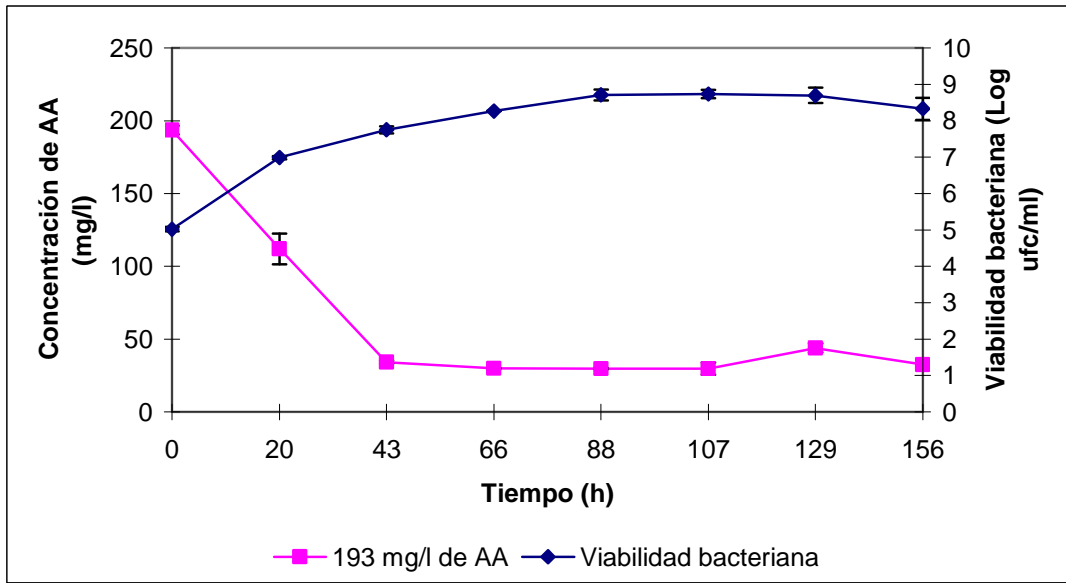


Figura 29: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 194 mg/l de AA.

En la Figura 30, representa la concentración del ácido abiético y su viabilidad bacteriana, a una concentración inicial de 382 mg/l.

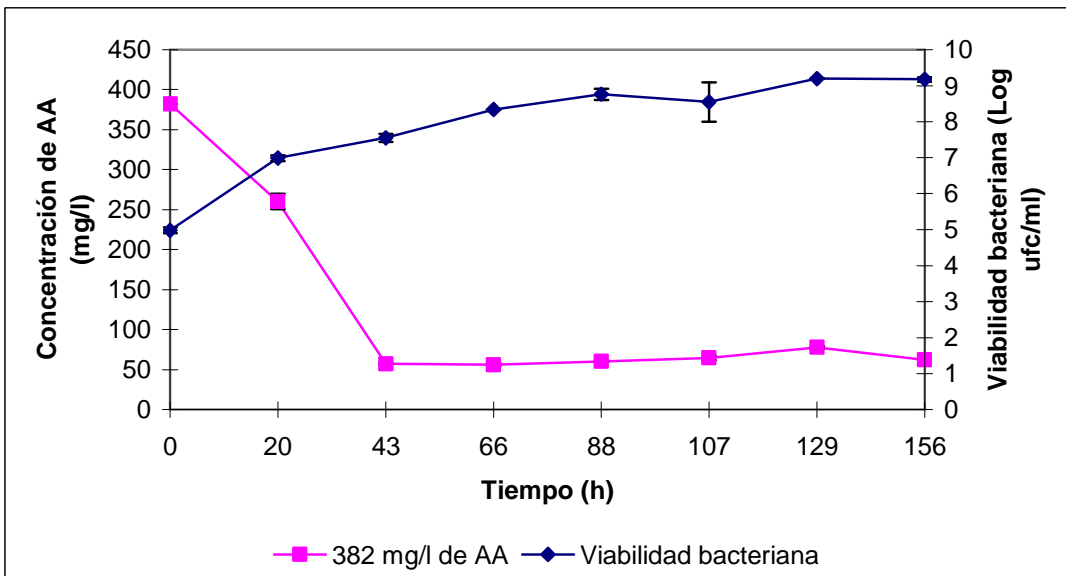


Figura 30: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 382 mg/l de AA.

4.2.3 Tercer ensayo con biomasa adaptada al ácido abiético.

El tercer ensayo en batch fue realizado a finales del quinto periodo (Tabla I), cuando la biomasa tenía 266 días de operación de la laguna aireada; donde el TRH y la VCAA promedio del sistema era de 12,4 h, y 0,71 gAA/l·d, respectivamente. Dicho de otra forma, en la laguna aireada la VCAA aumentó a 0,71 gAA/l·d, lo que significa un aumento de 5 veces la VCAA (0,15 gAA/l·d) utilizada en el periodo de operación 73-161 (Tabla I).

La Figura 31 resume el comportamiento del ácido abiético a 6 concentraciones distintas (25, 50, 80, 200, 400, y 700 mg/l) durante 160 h de incubación a 25°C.

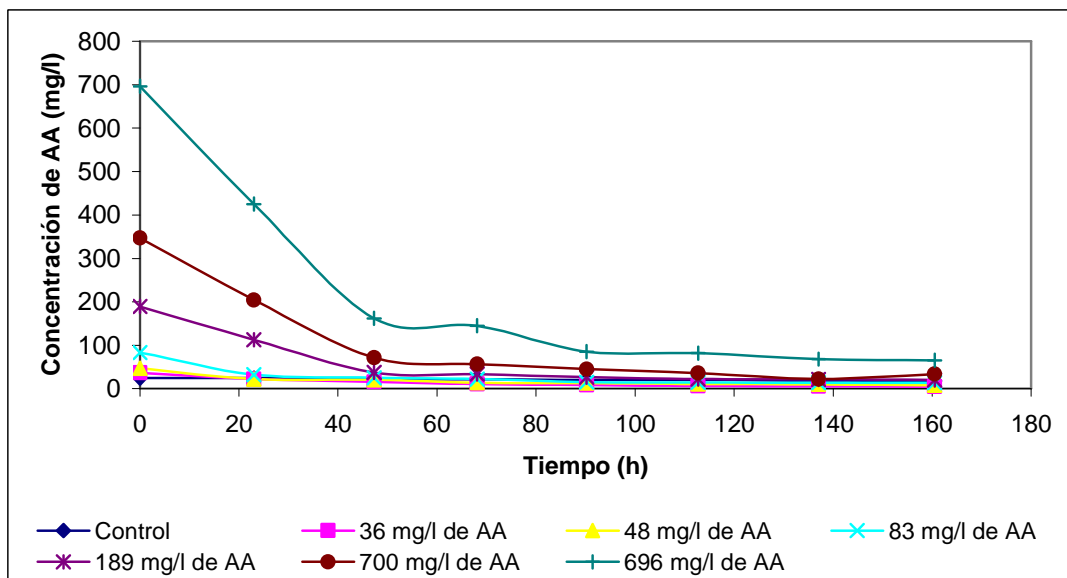


Figura 31: Comportamiento del ácido abiético en el sistema batch, durante 161 h.

La Figura 32 muestra el comportamiento del ácido abiético a una concentración de 36 mg/l y la viabilidad bacteriana en placas con agar R2A, durante 161 h.

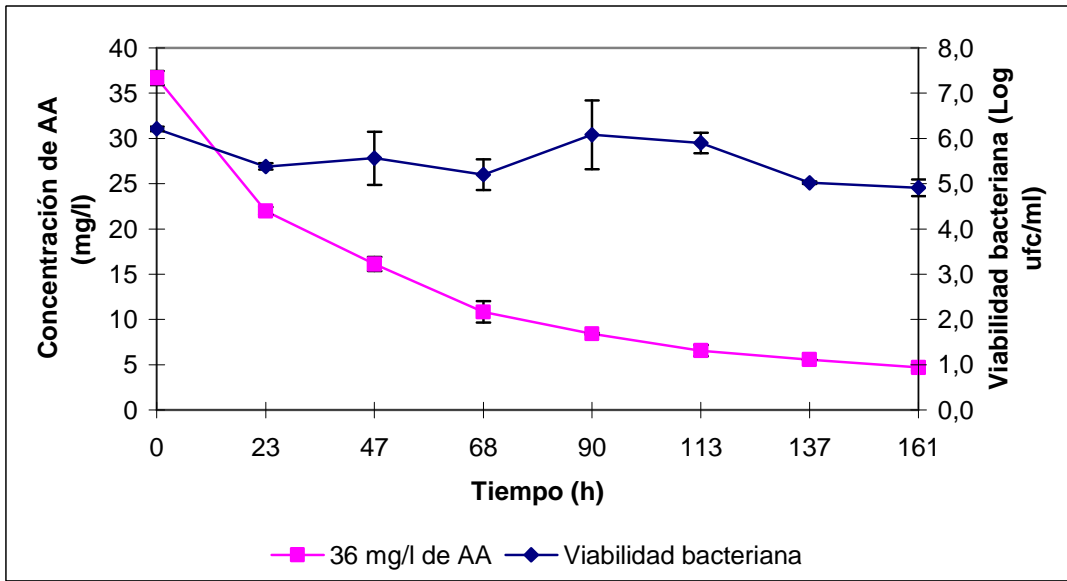


Figura 32: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 36 mg/l de AA.

En la Figura 33 se observa la biodegradación del ácido abiético en el sistema batch a una concentración inicial de 48 mg/l, y su viabilidad bacteriana, durante 161 h.

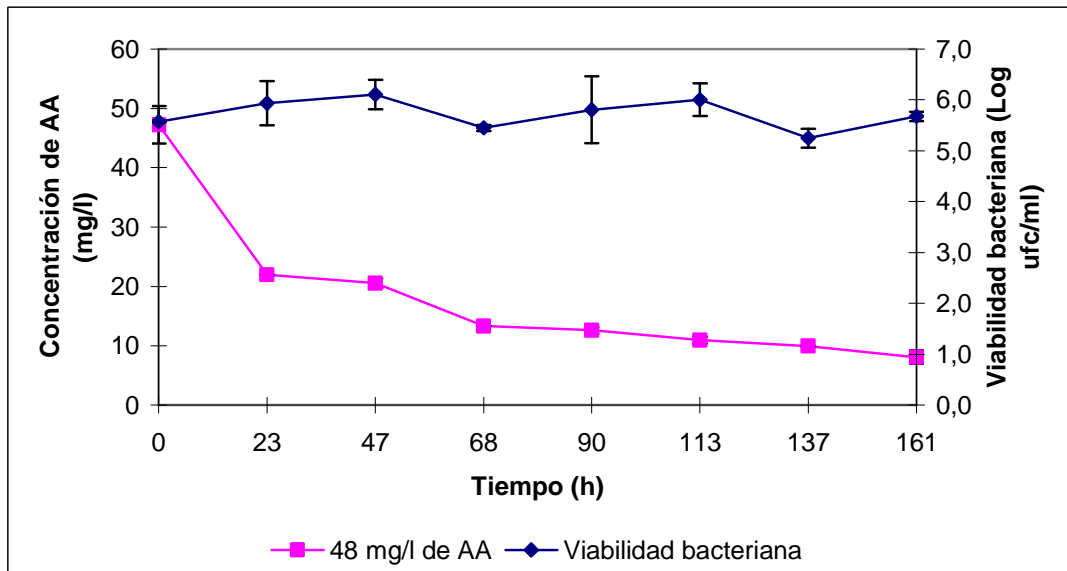


Figura 33: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 48 mg/l de AA.

La Figura 34 muestra la biodegradación del ácido abiético y la viabilidad bacteriana evaluada en ufc/ml en placas con agar R2A a una concentración inicial de 83 mg/l.

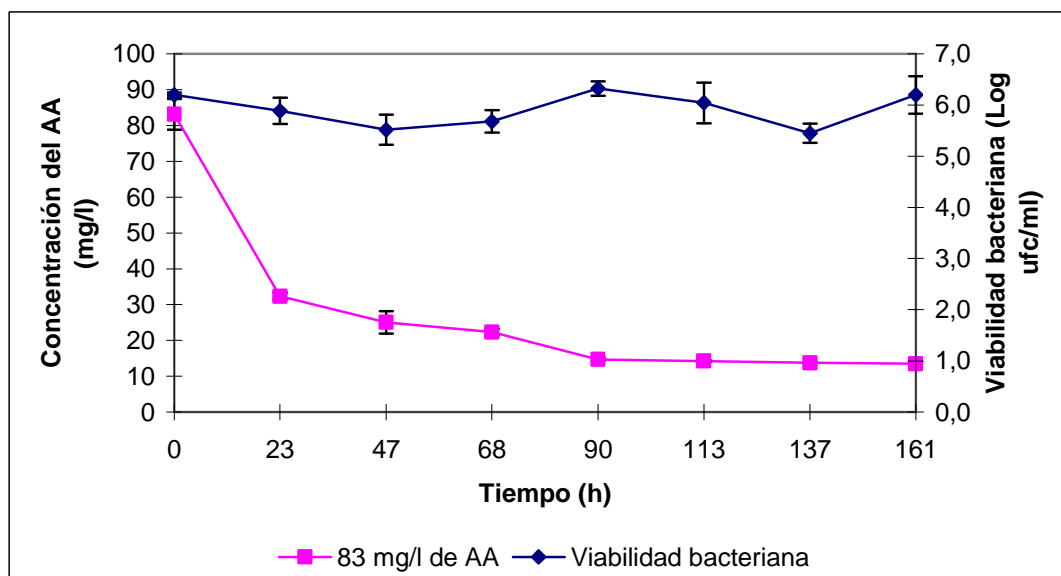


Figura 34: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 83 mg/l de AA.

En la Figura 35 se observa el comportamiento del ácido abiético en cuanto a, concentración evaluada en mg/l y viabilidad bacteriana, a una concentración inicial de 189 mg/l de AA, durante 161 h.

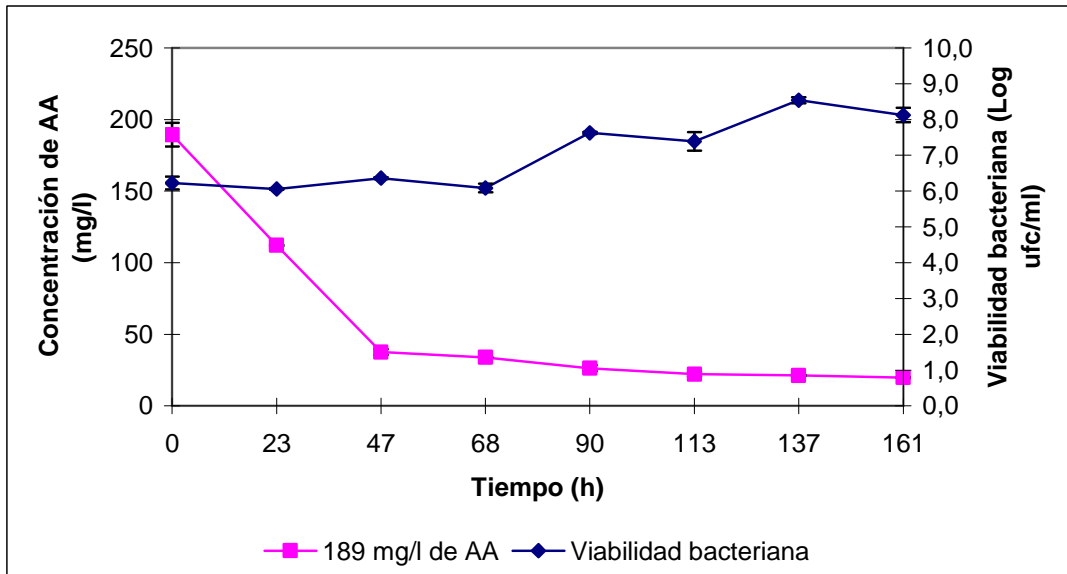


Figura 35: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 189 mg/l de AA.

La Figura 36, muestra el comportamiento del ácido abiético a una concentración inicial de 350 mg/l, evaluando la viabilidad bacteriana en placas con agar R2A y midiendo la concentración del compuesto en mg/l.

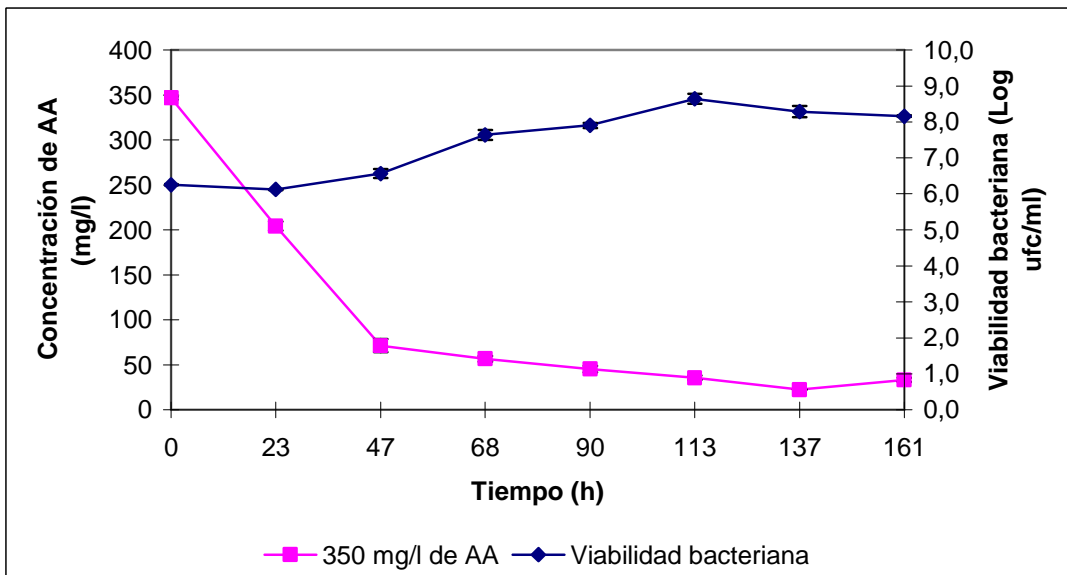


Figura 36: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 350 mg/l de AA.

En la Figura 37, se observa la biodegradación del ácido abiético en cuanto a concentración y viabilidad bacteriana, durante 161 h, a una concentración inicial de 700 mg/l de AA.

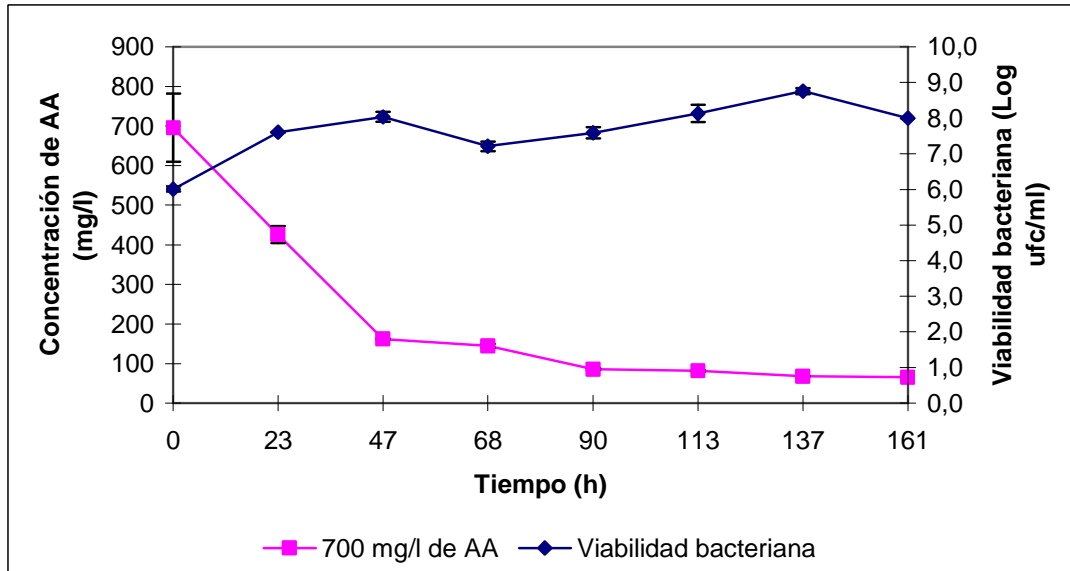


Figura 37: Biodegradación del ácido abiético y viabilidad bacteriana a una concentración de 700 mg/l de AA.

4.3 Aplicación del modelo de Monod modificado

La Figura 38, muestra la cinética de biodegradación del ácido abiético en el sistema batch para el primer ensayo, aplicando la ecuación deducida por Vidal *et al.* (1997) a partir del modelo de Monod modificada (Ec. 2), para cada una de las concentraciones ensayadas, entregando las constantes obtenidas en la ecuación, K_s : 76,74 mgAA/l y V_m : 0,011 1/h. Esta primera cinética esta basada en la utilización de biomasa no adaptada al ácido abiético proveniente de la laguna aireada.

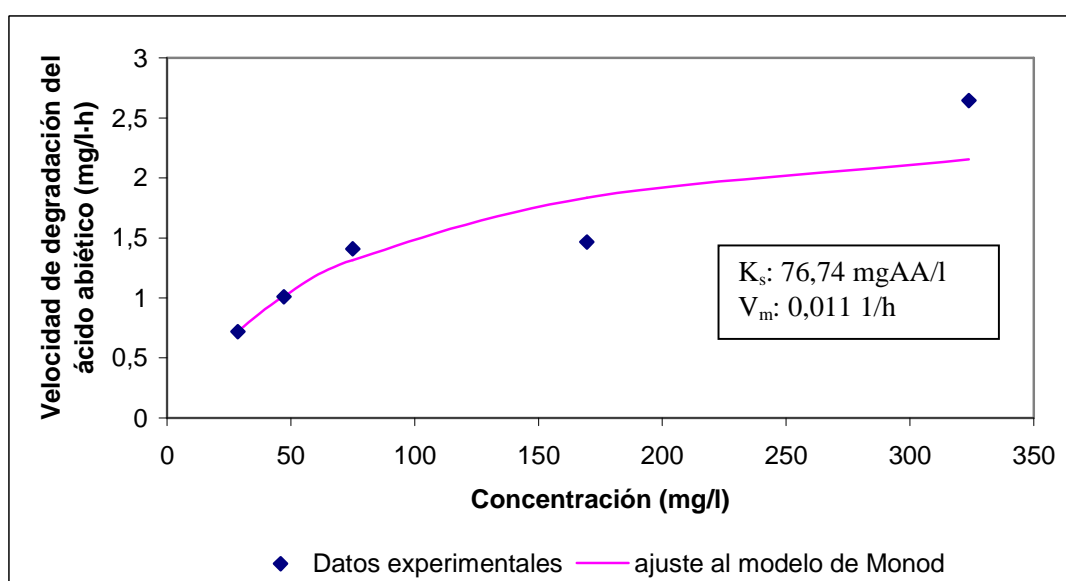


Figura 38: Cinética de degradación del ácido abiético y ajuste del modelo de Monod, para el primer ensayo.

La Figura 39, representa la cinética de biodegradación del ácido abiético para el segundo ensayo en batch evaluado para cada una de las concentraciones, pero utilizando biomasa adaptada al ácido abiético a una VCAA de 0,15 gAA/l·d. De esta manera el ajuste del modelo de Monod arroja valores para las constantes de K_s y V_m , igual a 932,98 mgAA/l y 0,088 1/h, respectivamente.

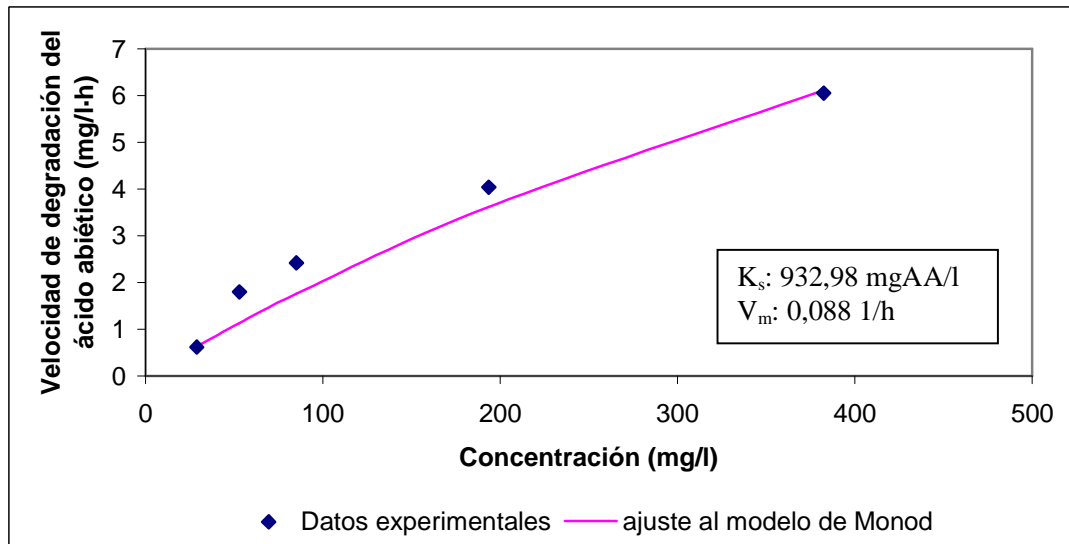


Figura 39: Cinética de biodegradación del ácido abiético y ajuste del modelo de Monod, para el segundo ensayo.

La Figura 40, muestra la cinética de biodegradación del ácido abiético en el sistema batch para el tercer ensayo, donde se evaluó una concentración más de AA que en los ensayos anteriores, que fue de 700 mg/l. en este ensayo se utilizó biomasa de 266 días de operación adaptada al ácido abiético a una VCAA de 0,71 gAA/l-d, y aun TRH medio de 12,4 h. El ajuste del modelo de Monod modificado arrojó para este tercer ensayo valores para las constantes de K_s y V_m , igual a 1677,98 mgAA/l y 0,131 1/h, respectivamente, con una correlación (r^2) de 0,96.

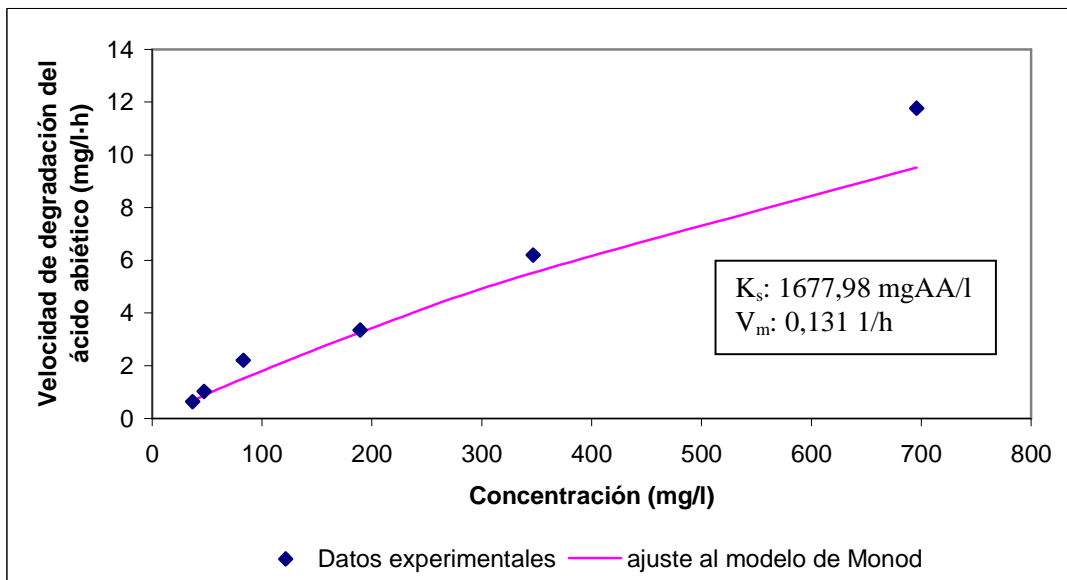


Figura 40: Cinética de biodegradación del ácido abiético y ajuste del modelo de Monod, para el tercer ensayo.

En la Tabla II se resumen algunas constantes cinéticas que han sido determinadas para el 2,4,6-TCP y el AA (este estudio) utilizando modelos matemáticos como la ecuación de Andrews y de Monod (modificada) .

TABLA II: Constantes cinéticas determinadas por el modelo de Monod y Andrews, para la degradación del AA y del 2,4,6-TCP, respectivamente.

Origen de la biomasa	K_s (mg/l)	V_m (1/h)	Referencia
Biomasa No adaptada al AA, correspondiente al día 64 de operación de la laguna aireada.	76,74	0,011	Este estudio
Biomasa adaptada al AA, correspondiente al día 139 de operación de la laguna aireada.	932,98	0,088	Este estudio
Biomasa adaptada al AA, correspondiente al día 266 de operación de la laguna aireada.	1677,98	0,131	Este estudio
Consorcio aeróbico para el 2,4,6-TCP proveniente de una laguna aeróbica, sistema de tratamiento de efluente de celulosa kraft.	34,3	n.d.	Correa <i>et al.</i> (2003)
Cepas aisladas que degradan 2,4,6-TCP proveniente de sedimento de río.	107	n.d.	Domínguez <i>et al.</i> (2002)
Consorcio aeróbico para el 2,4,6-TCP proveniente de una laguna aeróbica, sistema de tratamiento de efluente de celulosa kraft.	48,1	0,8	Vidal <i>et al.</i> (1997)

n.d.: No determinado.

5 DISCUSION

5.1 Tratamiento biológico aeróbico de un efluente de celulosa Kraft

Durante los primeros 42 días de entrada en funcionamiento de la laguna aireada, la DQO presentó una concentración promedio de 0,58 g/l, con una velocidad de carga media de 0,31 gDQO/l·d, siendo el valor máximo de 0,35 gDQO/l·d y el mínimo de 0,26 gDQO/l·d (Figura 10). Esto para un TRH medio de 45,2 horas (Tabla I), lo que equivale a 1,9 d. El pH (Figura 9) del influente (entrada del sistema), durante este periodo se mantuvo en el orden de 6,7; y el efluente (salida) en 5,8, este último resultó bastante ácido, si se considera que este tipo de sistemas de tratamiento esta basado en microorganismos que requieren de un pH cercano a 7, para que éstos realicen en forma mejor el proceso de degradación de la materia orgánica. Algunos autores señalan como rango de pH en estos sistemas 6,2 a 8,5 (Vidal G., 2002), lo que obviamente el efluente cae fuera de este rango. Una de las explicaciones estaría fundamentada en el hecho de que el efluente con el cual se alimentó el sistema durante este tiempo, presentaba un pH bajo en el orden del 4,2 influyendo en el reactor, aunque éste fue neutralizado, probablemente el efecto buffer no fue suficiente. Con respecto a los parámetros de eficiencia del sistema, la remoción de la DQO para el periodo de operación 0-42 d, fue de un promedio de 51,0 % (Tabla I), alcanzando a finales de este primer periodo una máxima de un 55,9 % (Figura 13). La eliminación de compuestos fenólicos totales en el sistema fue de un 9,4 % (Tabla I), siendo su máxima remoción de un 18,0 % alcanzado a mediados de este periodo para luego ir disminuyendo llegando a un 1,4 % (Figura 13); estos valores fueron obtenidos en el rango UV₂₁₅. El porcentaje de eliminación del color (VIS₄₄₀) durante este periodo fue de un 24,5 % promedio (Tabla I), pero al observar la Figura 14, se ve que la cinética de remoción de color para el periodo de operación 0-42 d, fue bastante inestable, fluctuando entre un 16,9 % y un 33,8 %. Durante esta primera etapa no se evaluó el ácido abiético debido a que todavía no ha sido añadido al sistema.

A partir del día 43 en adelante el sistema comenzó a ser alimentado con un efluente fresco (recién traído de la industria), que presentaba mayor acidez que el primero (3,6) y una

concentración de la DQO de 1,03 mg/l. Esto trajo consigo que la alimentación del sistema fuera diluido, y por ende se requirió de un segundo período de estabilización de la laguna aireada.

La segunda etapa operacional del sistema fue durante el día 43 al 72; en este periodo la VCO del influente aumentó en 0,24 gDQO/l·d; es decir de 0,31 gDQO/l·d de la etapa anterior, a 0,55 gDQO/l·d (Tabla I y Figura 10), con un TRH promedio de 44,5 h (Tabla I), correspondientes a 1,85 d, lo que significa que los valores se mantuvieron en su condición inicial de operación, que es cercano a 2 d. La velocidad máxima de carga en este periodo fue de 0,71 gDQO/l·d alcanzado durante los primeros días, debido al cambio de la alimentación del sistema (Figura 10). La DBO₅ a los 5 días de incubación, entregó como resultado a finales de esta etapa una remoción de un 98,8 %, y su concentración fue aproximadamente 2,5 veces menor que la DQO. El pH del influente se mantuvo en 6,7 al igual que en el periodo anterior, en cambio el efluente subió paulatinamente a 6,2 en comparación con la etapa anterior (Figura 9). Al observar los valores de remoción de DQO en el sistema este aumentó de un 51,0 a un 58,8 % (Tabla I), esto se confirma al observar la Figura 13 donde a finales de esta, el porcentaje de remoción está por sobre el 60 % aproximadamente. Esto debido a que el sistema tuvo mayor tiempo para estabilizarse en cuanto a sus parámetros. Con respecto a la eliminación de color se puede observar una leve baja de un 24,5 % en la etapa anterior, a un 22,6 % (Tabla I), siendo la tendencia durante este periodo la disminución, ya que se puede ver que a fines de esta etapa la remoción de color en el sistema alcanzó su valor mínimo, un 10,1 % (Figura 14). A diferencia de los parámetros ya mencionados, no se detectó eliminación de compuestos fenólicos totales, ya que en vez de ser degradado completamente en el sistema este tipo de compuestos comenzó a polimerizarse (nombre del proceso químico que se da a una adición múltiple de moléculas pequeñas) ocasionando que aumente la concentración de este tipo de compuestos no degradados completamente a la salida del sistema, explicando los valores negativos que se observan en la grafica de la Figura 13 (Levin, *et al.*, 1997). Además ocasionó que la curva de eliminación se mantenga inestable a través de los días de operación del sistema.

Luego de estabilizar el sistema con respecto a sus parámetros de control y eficiencia, a partir del día 73 en adelante, a la alimentación se le añadió ácido abiético a una VCAA de 0,15 gAA/l·d. Durante esta nueva etapa de operación el sistema se mantuvo con un TRH equivalente a 2 d, y una VCO similar a la anterior con el fin de evaluar la biodegradación del ácido abiético. De esta manera el TRH promedio fue de 47 h, con una VCO de 0,51 gDQO/l·d (Tabla I y Figura 10). El pH del influente y efluente aumentaron a 7 y 6,53, respectivamente. En un comienzo de esta etapa el pH del efluente disminuyó, debido a que el ácido abiético ocasionó un aumento de la acidez en el sistema específicamente a la salida de la laguna, y que alcanzó valores del orden de 5,8 (Figura 9). Luego el sistema comenzó a adaptarse para aumentar progresivamente el pH, alcanzando a finales de esta etapa valores muy cercanos al 7. Con respecto a la eliminación de la DQO este sistema obtuvo un promedio de un 67,3 % de remoción durante este periodo, logrando incluso una máxima de 79,2 % como es posible observar en la Tabla I, para a finales de este periodo eliminar por sobre un 65 % (Figura 13). Referente a la DBO₅ esta se mantuvo como en la etapa anterior, con un porcentaje de remoción del 98,2 %, y una relación de 2,5 veces menor que la DQO (Tabla I y Figura 13). La remoción de color en el sistema disminuyó de un 22,6 % a un 17,8 % (Tabla I); en cambio los compuestos fenólicos totales (UV₂₁₅) siguen manteniéndose inestables, aumentando su concentración a la salida del sistema y ocasionando un aumento de estos compuestos a la salida del sistema, a valores negativos de -25,5 % (Figura 13).

Como nuevo parámetro de control y eficiencia evaluado en esta etapa e incluido en la operación de la laguna aireada, fue la medición de la velocidad de carga del ácido abiético (AA) que entra al sistema expresada en gAA/l·d, y el porcentaje de eliminación, respectivamente. De esta manera la velocidad de carga del ácido abiético (VCAA) fue en este primer periodo de 0,15 gAA/l·d (Figura 11), presentando un porcentaje de remoción inicial de un 40 % (Figura 15). Cabe señalar que la VCAA es 3,5 veces menor que la VCO, lo que se puede apreciar en la Figura 12, donde se comparan ambos parámetros. Además, en la Figura 8 es posible observar la VCAA en relación al TRH medido en horas (h).

A partir del día 162 hasta el día 205 de operación de la laguna aireada el caudal de entrada al sistema fue aumentado, trayendo consigo cambios en el TRH y la VCO. Al aumentar el

caudal a la entrada, provocó un aumento en la VCO ya que este parámetro depende directamente del caudal de entrada del sistema, de 0,51 gDQO/l·d a 1,02 gDQO/l·d, es decir al doble, y ocasionando a su vez la reducción del TRH a la mitad, es decir de 47 h en la etapa anterior, a 24,6 h (este último equivalente a 1 día aproximadamente). De esta manera se puede observar la relación existente entre el TRH y la VCO en el sistema, donde la primera es inversamente proporcional a la segunda, lo que significa que si uno de estos parámetros disminuye el otro aumenta (Tabla I; Figuras 8 y 10). Como era de esperar al disminuir el TRH, la VCAA también aumentó durante este periodo, de 0,15 a 0,25 gAA/l·d (Figura 11). A su vez la remoción del mismo compuesto disminuyó en un 5,1 % aproximadamente, es decir de un 40,7 a un 35,6 % de remoción del ácido abiético por parte del sistema (Tabla I y Figura 15). Con respecto a la eliminación de la DBO₅, esta se mantuvo en el orden de un 99,0 %, en cambio la remoción de la DQO se vio un poco disminuida llegando a un 63,8 % promedio de remoción (Figura 13), esto debido a la disminución del TRH y al aumento de la VCO. La no remoción de compuestos fenólicos totales en este periodo todavía es inestable, con un promedio de -8,1 %, lo que indica una disminución en la generación de este tipo compuestos, a su vez la remoción de color en el sistema disminuyó también en forma paulatina, de un 17,8 a un 14,6 % (Tabla I). El pH del influente y efluente fueron entre 7 y 6,2, respectivamente (Figura 9), aumentando el pH del efluente a valores cercanos a 7 a finales de esta etapa, al igual que el anterior, lo que explica que el ácido abiético acidificó el sistema durante los primeros días de esta nueva etapa, ya que existe mayor carga de materia orgánica y de ácido abiético, y menor tiempo de retención.

En la última etapa del sistema entre los días 206 y 270 se aumentó nuevamente el caudal, ocasionando que la VCO de la laguna aireada nuevamente aumentará, de 1,02 a 2,55 gDQO/l·d es decir 2,5 veces más. Si mantuviéramos la misma línea anterior la velocidad de la carga orgánica debería estar en el orden de 2,0 gDQO/l·d, pero esto no fue así debido a que en esta etapa la alimentación de la laguna aireada fue con un efluente fresco, el cual presentaba una concentración de DQO (1,30 mg/l) mayor al influente anterior causando un aumento mayor de lo esperado de la VCO (Figura 10). El TRH disminuyó de 24,6 a 12,4 h, equivalentes a 0,5 d, aproximadamente (Tabla I y Figura 8). La VCAA también aumentó de

0,25 a 0,71 gAA/l·d. La remoción de la DQO disminuyó de un 63,8 a un 57,2 %, debido al aumento de la VCO, al igual que la DBO₅, que también se vio algo reducida de un 99,0 a un 94,9 % (Figura 13), esto debido a que existe mayor presencia de materia orgánica pero menor tiempo de retención lo que implica que los microorganismos del sistema no alcanzan a realizar de mejor manera el proceso de degradación de la materia orgánica que disponen. El pH de la laguna aireada ya sea a la entrada y salida del sistema se mantuvieron en orden de 7, debido a que este nuevo influente estaba con un pH neutro (Figura 9). En cuanto a la remoción del color cabe señalar que durante este periodo disminuyó de un 14,6 a un 10,1 % (Tabla I), en cambio los compuestos fenólicos totales tuvieron en forma excepcional durante este periodo una remoción del 10,6 % (Tabla I; Figura 13).

Referente a la remoción de los compuestos fenólicos totales, en sistema de tratamiento aeróbicos autores señalan que el porcentaje de eliminación de estos compuestos fluctúa entre un 5-35 % (Diez, *et al.*, 2002) siendo la tendencia (al igual que en el resto de los parámetros evaluados en este estudio) disminuir la eficiencia de remoción de dichos compuestos al disminuir el TRH y aumentar la VCO en el sistema. En este estudio esto no ocurrió, no hubo remoción de estos compuestos en el sistema ya que aumentaron su concentración a la salida de la laguna durante casi todo el periodo operacional. Esto cambió durante el último periodo, entre 206-270 d, donde si se observa remoción de los compuestos fenólicos totales, coincidiendo este periodo con el cambio de la alimentación del sistema con efluente fresco traído de la industria, el cual presentaba a diferencia del anterior, un pH neutro.

Durante los días 200, 202 y 205 del cuarto periodo operacional del sistema, y 206, 209, 211 y 213 días del quinto periodo, se evaluó la acumulación del ácido abiético en el efluente de la laguna aireada mediante espectrofotometría (Figura 17 y 18); resultando que en el periodo correspondiente a un TRH de 24,6 h y una VCAA de 0,25 gAA/l·d (Figura 17), la absorbancia del efluente del día 200 fuera mayor que la de los días 202 y 205, lo que indica que la biomasa de la laguna aireada mientras mayor sea el tiempo de estabilización en el sistema, mayor es su adaptación al AA y por ende aumenta la eficiencia que tienen los microorganismos para degradar el AA en el sistema.

Al cambiar la estrategia operacional del sistema a partir del día 206, aumentando la carga del AA de 0,25 a 0,71 gAA/l·d, y por ende disminuyendo en el TRH del sistema (a 12,4 h), se puede observar en la Figura 18 que el efluente del día 206 en comparación con el del día 209, la absorbancia es mucho menor, lo que difiere con lo planteado anteriormente, ya que el efluente del día 206 debería presentar mayor absorbancia que el resto de los días, debido a que la biomasa no ha tenido el tiempo suficiente para adaptarse a este aumento de carga del AA, por ende no tendría la misma capacidad para degradar en forma eficiente el compuesto en comparación con la figura anterior, pero esto no ocurrió debido a que la laguna aireada comenzó a ser alimentada con efluente fresco a partir del día 207, el cual presentaba mayor concentración de AA y por supuesto mayor VCAA que el utilizado hasta el día 206. Si comparamos los días 209, 211 y 213 allí se puede observar lo dicho anteriormente, la concentración del AA a la salida del sistema va disminuyendo al pasar los días de operación en el sistema (Correa *et al.* 2003).

En la grafica 16 se observó el comportamiento de la biomasa del sistema, medida a través de la cantidad de SSV totales en el sistema expresados en gramos, los cuales aumentaron de 1,66 a 2,56 gSSV totales. Este aumento de la biomasa se debe a la cantidad de materia orgánica que entra al sistema y que es degradada, permitiendo que en la laguna aireada se evalúe la eficiencia del sistema en la remoción de diferentes parámetros como por ejemplo la DQO.

5.2 Cinética de biodegradación del ácido abiético en batch

5.2.1 Primer ensayo, con biomasa No adaptada (día 64). La máxima degradación del ácido abiético (Figura 19) a distintas concentraciones iniciales en el sistema ocurre durante las primeras 42 h, para luego mantenerse a una determinada concentración, donde no ocurre mayor degradación del compuesto por parte de las bacterias. La biomasa inicial del sistema en este primer ensayo fue de $1,0 \times 10^5$ ucf/ml.

A concentraciones iniciales de 28 y 47 mg/l de ácido abiético (Figura 20 y 21), la velocidad máxima de degradación del compuesto es de 0,719 y 1,009 mgAA/l·h respectivamente, y ocurre durante las primeras 19 h, para completar la degradación a las 42 h, y luego mantener relativamente constante la concentración del AA (entre 13 y 15 mgAA/l), aunque se observan leves incrementos en la concentración inicial de 28 mgAA/l a partir de las 42 h. En cuanto a la viabilidad bacteriana se observa que esta decrece lentamente hasta alcanzar $1,0 \times 10^4$ ucf/ml, aunque en el caso de la concentración inicial de 47 mgAA/l, a partir de las 19 h se observa un leve incremento en la población bacteriana, para luego disminuir a partir de las 42 h. A una concentración inicial de 75 mg/l de AA, la velocidad máxima de degradación del AA fue calculada en 1,409 mgAA/l·h, la cual ocurre durante las 42 primeras horas, observándose un aumento de la biomasa del orden de $1,0 \times 10^6$ ucf/ml durante este tiempo, para luego disminuir hasta $1,0 \times 10^4$ ucf/ml (Figura 22). A una concentración inicial de 170 mgAA/l (Figura 23), se observa que la degradación durante las primeras 19 h es más lenta (1,467 mgAA/l·h, respectivamente), debido a que la biomasa se adapta a esta concentración de AA, para luego degradar el compuesto en forma más rápida aumentando con ello población bacteriana, a $1,0 \times 10^7$ ucf/ml, para luego pasada las 42 h disminuir lentamente hasta $1,0 \times 10^5$ ucf/ml. A una concentración inicial de 324 mg/l de AA (2,644 mgAA/l·h), sucede algo similar a la concentración anterior, con la diferencia que la degradación completa ocurre durante las primeras 67 h, es decir a esta concentración los microorganismos se demoran más en degradar el AA, ocasionando que la biomasa aumente al igual que la anterior, entre las 19 y 42 h alcanzando un pick de $1,0 \times 10^8$ ucf/ml. A partir de las 137 h comienza a decaer la población bacteriana (Figura 24).

En general se puede indicar que en este primer ensayo las bacterias están en fase de latencia durante las 19 primeras horas, para luego activarse y actuar, disminuyendo su población en los ensayos de baja concentración como ocurre a 28 mgAA/l, o aumentar como sucede a partir de concentraciones de 47 mg/l de AA. A concentraciones altas de AA (170 y 324 mg/l) se evidencia un leve periodo estacionario, que va entre las 42 y 87 h para el caso de concentraciones igual a 170 mgAA/l, y entre las 87 y 137 h para una concentración de 324 mg/l de AA, para luego decaer. Esto estaría explicado por el hecho de que las bacterias agotaron el sustrato, en este caso el AA, que es necesario para su crecimiento de la población (Crites, *et al.*, 2000).

5.2.2 Segundo ensayo, con biomasa adaptada al ácido abiético (día 139). A diferencia del ensayo anterior la biomasa utilizada, proveniente de la laguna aireada, ya esta adaptada al AA, específicamente a una VCAA de 0,15 gAA/l·d. En general a concentraciones bajas de AA (es decir 28, 53 y 85 mg/l) la degradación máxima ocurre en un tiempo menor, es decir durante las primeras 20 h; a concentraciones altas, es decir 193 y 382 mg/l de AA, la degradación sucede durante las primeras 43 h (Figura 25). Con respecto a la biomasa inicial del sistema esta fue de $1,0 \times 10^5$ ufc/ml.

A una concentración inicial de 28 y 53 mg/l de AA, la degradación máxima ocurre durante las 20 primeras horas (velocidades iniciales de 0,619 y 1,801 mgAA/l·h, respectivamente), coincidiendo con un aumento en el crecimiento bacteriano de $1,0 \times 10^5$ a $1,0 \times 10^6$ ufc/ml. A partir de las 43 h la concentración se hace relativamente constante (15 mgAA/l) y la biomasa bacteriana disminuye a valores cercanos al $1,0 \times 10^5$ ufc/ml (Figura 26 y 27). A una concentración inicial de 85 mgAA/l, la degradación máxima del compuesto (velocidad inicial de 2,421 mgAA/l·h) también ocurre durante las primeras 20 h, aumentando con esto la biomasa a $1,0 \times 10^7$ ufc/ml, pasado las 43 h la biomasa decae, observándose que a las 129 h la concentración del ácido abiético aumenta levemente, junto con la biomasa bacteriana para luego disminuir (Figura 28). A una concentración inicial de 193 y 382 mg/l de ácido abiético la degradación ocurre durante las primeras 43 h (velocidad inicial de 4,037 y 6,054 mgAA/l·h, respectivamente) para luego hacerse constante la concentración (40 y 50

mgAA/l respectivamente) (Figura 29 y 30). A 193 mg/l de ácido abiético la biomasa bacteriana se incrementa progresivamente manteniendo una población de $1,0 \times 10^8$ ufc/ml. A 382 mg/l de ácido abiético la biomasa aumenta también progresivamente hasta alcanzar un pick de $1,0 \times 10^9$ ufc/ml.

5.2.3 Tercer ensayo con biomasa adaptada al ácido abiético (día 266). A diferencia del ensayo anterior la biomasa utilizada está adaptada a una mayor VCAA que en el segundo ensayo. En este caso la VCAA fue de 0,71 gAA/l·d y el TRH de 12,4 h, a diferencia del segundo caso donde la VCAA era de 0,15 gAA/l·d y el TRH de 47 h. En general al observar la Figura 31 la degradación máxima del AA a concentraciones iniciales de 36, 48 y 83 mgAA/l ocurre durante las 20 primeras horas comportamiento similar al ocurrido en el segundo ensayo (Figura 32, 33 y 34). Al aumentar las concentraciones de 189, 350 y 700 mgAA/l la degradación del AA sucede dentro de las primeras 47 h (Figura 35, 36 y 37), lo que coincide con el ensayo anterior. Para la nueva concentración evaluada (concentración inicial de 700 mgAA/l) la completa degradación del AA ocurre durante las 90 primeras horas, es decir la biomasa requiere de mayor tiempo para degradar concentraciones altas de AA. Con respecto a la biomasa inicial del sistema esta fluctuó entre $1,0 \times 10^5$ y $1,0 \times 10^6$ ufc/ml.

A concentraciones iniciales de 36 y 48 mgAA/l, la degradación máxima sucede dentro de las 20 primeras horas (siendo sus velocidades iniciales de 0,640 y 1,025 mgAA/l·h, respectivamente), la población bacteriana para el primer caso (Figura 32) disminuyó de $1,0 \times 10^6$ a $1,0 \times 10^5$ ufc/ml a partir de las 113 h, al igual que la concentración de AA que se estabiliza en 5 mgAA/l aproximadamente. A una concentración inicial de 48 mgAA/l (Figura 33) la completa degradación del AA ocurre durante las primeras 68 h, para luego estabilizarse a una concentración de 10 mgAA/l. La biomasa a esta concentración se mantiene entre $1,0 \times 10^5$ y $1,0 \times 10^6$ ufc/ml. A una concentración inicial de 83 mgAA/l (Figura 34) la máxima degradación ocurre también dentro de las primeras 20 h (siendo su velocidad inicial de 2,205 mgAA/l·h), pero la degradación completa ocurre durante las primeras 90 h, para luego mantenerse a una concentración de 15 mgAA/l aproximadamente. La biomasa se mantiene relativamente constante en el orden de $1,0 \times 10^6$

ufc/ml. A diferencia con el segundo ensayo la biomasa aumenta de $1,0 \times 10^5$ a $1,0 \times 10^7$ ufc/ml, para luego decaer a $1,0 \times 10^5$ ufc/ml. A una concentración de 189 mgAA/l la degradación del AA ocurre durante las 47 primeras horas al igual que en el segundo ensayo (velocidad inicial 3,354 mgAA/l·h), para luego mantener una concentración de 25 mgAA/l aproximadamente. La biomasa se mantiene en $1,0 \times 10^6$ ufc/ml hasta las 68 primeras horas para luego aumentar progresivamente hasta $1,0 \times 10^8$ ufc/ml, a diferencia del segundo ensayo donde a partir del tiempo cero la biomasa comienza a aumentar progresivamente (Figura 35). A una concentración inicial de 350 mgAA/l la degradación del AA ocurre durante las primeras 47 horas al igual que en el segundo ensayo (velocidad inicial 6,199 mgAA/l·h), la biomasa en cambio presenta el mismo comportamiento que la concentración anterior, un periodo de estabilidad que ocurre durante las primeras 47 horas, para luego aumentar su población bacteriana de $1,0 \times 10^6$ a $1,0 \times 10^8$ ufc/ml (Figura 36). A una concentración inicial de 700 mgAA/l la máxima degradación ocurre durante las primeras 47 h (velocidad inicial de 11,767 mgAA/l·h), siendo su completa degradación durante las primeras 90 horas para luego mantener una concentración de 100 mgAA/l. La biomasa tiene un comportamiento como en el segundo ensayo a concentraciones de 196 mgAA/l, donde a partir del tiempo cero la biomasa comienza a aumentar progresivamente de $1,0 \times 10^6$ ufc/ml a $1,0 \times 10^8$ ufc/ml.

Al comparar los tres ensayos realizados se puede apreciar que a concentraciones sobre los 100 mgAA/l, la población bacteriana aumenta progresivamente; observando también que a bajas concentraciones (36, 48 y 83 mgAA/l) en el último ensayo la biomasa se mantiene de forma más estable en el orden de $1,0 \times 10^6$ ufc/ml, a diferencia de los dos primeros ensayos donde la biomasa incluso decae. Otra observación con respecto a la biomasa es que en general a concentraciones sobre los 100 mgAA/l los microorganismos requieren de un periodo de tiempo para aclimatarse al sustrato y comenzar a actuar aumentando su población.

En general, si comparamos estos ensayos de biodegradación del ácido abiético, con la del 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP), obtenidos por Correa *et al.* (2002) se puede observar que a concentraciones iniciales bajas de este compuesto (20 y 40 mg/l del 2,4,6-TCP) la

degradación máxima ocurre durante las primeras 20 h manteniendo una biomasa bacteriana prácticamente constante durante las 120 h que duró el ensayo, es decir la biomasa no se ve afectada por la degradación del compuesto. A diferencia de lo que ocurre con el ácido abiético donde una disminución en la concentración provoca un aumento en la biomasa bacteriana, lo que se puede observar a concentraciones sobre 50 mgAA/l.

5.3 Aplicación del modelo de Monod

Para determinar y comparar la cinética de biodegradación del AA en el sistema batch utilizando biomasa no adaptada (primer ensayo) y adaptada al AA (segundo y tercer ensayo) a distintas concentraciones iniciales de AA se calculó las velocidades iniciales según los datos obtenidos en los ensayos, y se evaluó la degradación del compuesto aplicando el modelo de la cinética de Monod modificada, considerando la concentración de los microorganismos como constantes, como se describe en Vidal *et al.* (1997). De esta manera en las Figura 38, 39 y 40 están representados los valores de las velocidades de degradación para el AA, para cada una de las concentraciones evaluadas, ya sea de los datos experimentales y de los valores del modelo ajustado, el cual entregó como resultado para el primer ensayo una concentración de saturación (K_s) igual a 76,74 mgAA/l, y una velocidad de consumo específico máximo de AA (V_m) igual a 0,011 1/h, con una correlación (r^2) de los datos experimentales igual a 0,95. Para el segundo ensayo, con biomasa adaptada al AA a una VCAA de 0,15 gAA/l·d y un TRH de 47 h, los valores de las constantes K_s y V_m fueron de 932,98 mgAA/l y 0,088 (1/h), respectivamente, con una correlación (r^2) de 0,94. Para el tercer ensayo, con biomasa adaptada al AA a un VCAA mayor (0,71 gAA/l·d) y un TRH de 12,4 h, los valores de K_s y V_m fueron de 1677,98 mgAA/l y 0,131 1/h, respectivamente, con una correlación (r^2) de 0,96. Para este estudio y tomando en cuenta concentraciones de ácido abiético entre 25 y 400 mgAA/l para el primer y segundo ensayo y, 25 y 700 mgAA/l para el tercer ensayo, no se observó inhibición por sustrato, por ende no se determinó la constante de inhibición del compuesto (K_i).

Al comparar estos resultados se observa que la biomasa durante el primer ensayo es menos tolerante al AA, provocando que a una baja concentración del compuesto (80 mgAA/l) este sea más tóxico para los microorganismos según el K_s obtenido. A diferencia del segundo y tercer ensayo donde las constantes de saturación del AA fueron mucho mayor, ya que la biomasa ya había sido adaptada a una carga de AA, y por ello los microorganismos toleran de mejor manera concentraciones altas de AA, como en el tercer ensayo donde se evaluó a 700 mgAA/l. Si comparamos estos resultados, con los obtenidos por Vidal *et al.* (1997) (Tabla II), para determinar la degradación del 2,4,6-triclorofenol (TCP) en un sistema

aeróbico, se observa que los valores de K_s y V_m para este compuesto son de 48,1 mg/l y 0,82 1/h respectivamente, concluyendo de esta manera que el 2,4,6-TCP a bajas concentraciones es tóxico para los microorganismos presentes en estos sistemas de tratamiento, a diferencia del ácido abiético que presenta constantes de saturación mayores que el 2,4,6-TCP. Esto se verifica con lo descrito por Correa *et al.* (2003) donde la K_s para el 2,4,6-TCP, aplicando en esta investigación la cinética de Andrews, es igual a 34,3 mg/l, valor cercano a lo obtenido por Vidal *et al.* (1997) quién utilizó como base de su estudio la cinética de Monod modificada. Donde difiere esta constante es en el estudio realizado por Domínguez, *et al.* (2002) quién utiliza sedimento proveniente del río BioBío como biomasa determinando que la concentración de saturación para la degradación del 2,4,6-TCP (K_s) es igual a 107 mg/l. Es decir mayor a lo obtenido por otros autores, lo que estaría explicado por el hecho de que el sedimento del río presenta mayor adaptación a variados compuestos (como 2,4,6-TCP) que son eliminados en estos cuerpos de aguas, además en comparación con los efluentes provenientes del proceso de celulosa Kraft blanqueada, estos contienen muchos compuestos tóxicos como los clorofenoles que afectan la degradación específica del 2,4,6-TCP por parte de los microorganismos en un sistema de tratamiento, ocasionado que la K_s en estos sistemas sea mucho más baja (Tabla II).

6 CONCLUSIONES

- La eficiencia de los sistemas de tratamiento biológico de efluentes de celulosa kraft, dependen de la VCO del sistema, ocasionado que un aumento en la VCO provoque una disminución en la eficiencia y TRH del sistema
- Las lagunas aireadas remueven la materia orgánica contenidas en los efluentes (DQO, 51-67%; y DBO₅, 94,9-99%)
- La remoción de color (VIS₄₄₀) en el sistema fue entre un 10,1-24,5 %.
- No se detecto en forma clara la remoción de compuestos fenólicos totales en el sistema, excepto en el último periodo operacional (206-207 d) donde hubo remoción de un 10,6 %.
- Para el AA, la laguna aireada fue capaz de remover en promedio entre un 32,6-41 %, alcanzando la máxima eficiencia de remoción durante el periodo con TRH de 47 h.
- Al aumentar la VCAA progresivamente en el sistema la remoción de AA disminuyó a un 28 % en la última etapa.
- La biomasa en el sistema aumentó de 1,66 a 2,56 gSSV totales durante el tiempo de operación.
- Referente al sistema batch, los microorganismos pueden tolerar de mejor manera altas concentraciones de AA (200, 400 y 700 mgAA/l) cuando han sido adaptados al AA previamente, degradando el compuesto y aumentando su biomasa.
- El ajuste del modelo de Monod modificado para determinar la cinética del AA, entregó valores de K_s y V_m para biomasa no adaptada al AA de 76,74 mgAA/l y 0,011 1/h respectivamente. Para biomasa adaptada al AA a una VCAA de 0,15 gAA/l-d, los valores de K_s y V_m fueron de 932,98 mgAA/l, y 0,088 1/h. Para biomasa adaptada al AA a una VCAA de 0,71 gAA/l-d, K_s y V_m fueron de 1677,98 mgAA/l y 0,131 1/h, respectivamente.

7 REFERENCIAS

- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Pollution Control Federation (WPCF). 1985. Standard methods for examination of water and wastewater. 16th ed. Washington.
- BAHAMONDE M., JURADO J., ULLOA J. Y RUIZ E. 1991. Potencial Impacto Ambiental de las Industrias en el Ecuador: Exploración preliminar y soluciones. Editorial Fundación Natura, EDUNAT III, 127-150 pp.
- CRITES R. & TCHOBANOGLOUS G. 2000. Sistemas de manejo de aguas residuales: para núcleos pequeños y descentralizados. Tomo 2. Editorial McGraw Hill. 397-559 pp.
- CORREA J., DOMINGUEZ V.M., MARTINEZ M. & VIDAL G. 2003. Aerobic degradation of 2,4,6-TCP content in ECF bleached effluent. *Environment International* 29: 459-465.
- DIEZ M.C., CASTILLO G., AGUILAR L., VIDAL G. & MORA M.L. 2002. Operacional factors and nutrient effects on activated sludge treatment of *Pinus radiata* kraft mill wastewater. *Bioresource Technology* 83: 131-138.
- DOMÍNGUEZ V.M., CORREA J., VIDAL G., LOPEZ A. & MARTINEZ M. 2002. 2,4,6-Trichlorophenol degradation by river sediment exposed to bleached Kraft mill discharge. *Environment Contamination and Toxicology* 69: 463-470.
- FIELD J. A., SIERRA-ALVAREZ R., LETTINGA G. & RINTALA J. 1992. Environmental Biotechnology for the Treatment of Forest Industry Pollutants. Profiles on Biotechnology, IV Congreso Nacional y I Hispano-Luso de Biotecnología (BIOTEC) :357-395

- GODOY F.A., BUNSTER M. MATUS V., ARANDA C. GONZALES B. & MARTINEZ M.A. 2003. Poly- β -hydroxyalkanoates consumption during degradation of 2,4,6-trichlorophenol by *Sphingopyxis chilensis* S37. *Letter in Applied Microbiology* 36: 315-320.

- GU Y. & KORUS R.A. 1995. Effects of p-Cresol and Chlorophenols on Pentachlorophenol biodegradation. *Biotechnology and bioengineering*. 47: 470-475.

- LEVIN M. Y GEALT, M. 1997. Biotratamiento de residuos tóxicos y peligrosos. Editorial McGraw-Hill, 338pp.

- LIBBY C. E. 1967. Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel. Tomo I: pulpa. Segunda edición. C.E.C. S.A. 15-111 pp.

- METCALF & EDDY, INC. 1985. Ingeniería Sanitaria: Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales. Segunda edición, Editorial Labor, S.A: 970 pp

- McCARTHY P. J., KENNEDY K. J. & DROSTE R. L. 1990. Role of resin acids in the anaerobic toxicity of chemithermomechanical pulp wastewater. *Water Research* 24: 1401-1405.

- RAMALHO R.S. 1983. Introduction to Wastewater Treatment Process. Second ed. Academic Press.

- SANCHEZ R. 1986. El sector Forestal y sus principales actividades. *In: Geografía de Chile, Actividad Forestal (tomo XIV)*. Instituto Geográfico Militar, Chile ,70-75pp.

- SEOANEZ M. 1995. Ecología Industrial: Ingeniería medioambiental aplicada a la industria y a la empresa. Coedición Ediciones Mundi-Prensa. 522 pp.

- SIERRA-ALVAREZ R. & LETTINGA G. 1990. The Methanogenic Toxicity of Wood Resin Constituents. *Biological Wastes* 33: 211-226.
- SJOSTROM E. 1993. Extractives. In: Wood Chemistry, fundamentals and applications. Second edition, Academic Press. 92-107 pp.
- THOMPSON G., SWAIN J. & FORSTER C.F.2001. The treatment of pulp an paper mill effluent. *Biosource Technol.* 77:275-286
- VIDAL G., MENDEZ R., LEMA J. M. Y SOTO M. 1996a. La Industria de Pasta Celulósica y Papel: Procesos productivos y generación de efluentes. *Ingeniería Química* 28 (320): 207-213.
- VIDAL G., MENDEZ R., LEMA J. M. Y SOTO M. 1996b. La Industria de Pasta Celulósica y Papel: tratamiento externo de los efluentes residuales. *Ingeniería Química* 28 (321): 139-146.
- VIDAL G., KENNES C., MENDEZ R. Y LEMA J. M. 1997. Degradación anaeróbica del 2,4,6-triclorofenol en efluentes de blanqueo de pulpa de celulosa. *Afinidad* 469:207-212.
- VIDAL G. 1999. Revisión bibliográfica sobre los compuestos orgánicos producidos en la industria de la pasta y el papel: incidencia en la toxicidad y biodegradabilidad anaerobia de sus efluentes. *Afinidad* 481:151-160.
- VIDAL G., FERNANDEZ A.J. Y DIEZ M.C. 2000. Comportamiento de compuestos fenólicos en un tratamiento mixto anaeróbico-aeróbico. *Afinidad* 489:318-326.
- VIDAL G. 2002. Tecnologías de Tratamiento de Efluentes. En: Escuela de invierno: Tratamiento biológico de residuos líquidos. Centro Universitario Internacional

Europa-Latinoamérica de Investigación y Formación de Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción, Centro EULA-Chile, 1-26 pp.

- WINKLER M. A. 1995. Tratamiento biológico de aguas de desecho. Editorial Limusa, Grupo Noriega editores, México 339 pp.
- ZAROR C. 2002. Introducción a la Ingeniería Ambiental para la industria de procesos. Segunda Edición. Editorial Universidad de Concepción. Concepción, Chile. 613 pp.