



**Universidad de Concepción  
Escuela de Graduados  
Centro de Ciencias Ambientales EULA-CHILE**



**MECANISMO DE AUTODEPURACION DE  
PENTACLOROFENOL Y 2,4,6 TRICOROFENOL EN  
EL RIO BIOBIO ENTRE NEGRETE Y LAJA**

**Tesis para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Ambientales**

**Viccelda Domínguez Lecky**

**Concepción, 2004**

## INDICE GENERAL

<b>ÍNDICE GENERAL</b>	i
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	iv
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	vi
<b>RESUMEN</b>	vii
<b>ABSTRACT</b>	ix
<b>1. INTRODUCCION</b>	1
1.1. Origen e importancia de los compuestos organoclorados	2
1.2. Distribución y degradación del PCP y 2,4,6-TCP	6
1.2.1. Biodegradación	6
1.2.2. Fotólisis	8
1.2.3. Adsorción	8
1.2.4. Volatilización	9
1.3. Modelación de la calidad del agua	9
1.4. Modelación de la calidad del agua en el río Biobío	12
1.4.1. Cinética de biodegradación	13
1.4.2. Cinética de fotólisis	14
1.4.3. Cinética de adsorción-desorción	15
1.4.4. Cinética de volatilización	16
1.4.5. Calibración y aplicación de los modelos de calidad del agua	17
1.5. Descargas de compuestos organoclorados en el río Biobío y selección del área de estudio	21
1.6. Hipótesis	25
1.7. Objetivos	25
1.7.1. Objetivo general	25
1.7.2. Objetivos específicos	25
1.8. Referencias	26
<b>2. MECANISMOS DE TRANSFORMACIÓN: BIODEGRACIÓN Y FOTÓLISIS</b>	34
2.1. Biodegradación	34
2.1.1. Introducción	34
2.1.2. Materiales y métodos	37
2.1.2.1. Toma de muestras	37
2.1.2.2. Preparación de las soluciones	37
2.1.2.3. Ensayos de biodegradación y viabilidad bacteriana	38
2.1.2.4. Aislamiento de la cepa bacteriana	40
2.1.2.5. Métodos analíticos	41
2.1.3. Resultados y discusión	41
2.1.4. Conclusión	55
2.1.5. Referencias	56
2.2. Fotólisis	61
2.2.1. Introducción	61
2.2.1.1. Fotólisis versus reacciones de fotosensibilización de compuestos aromáticos, en cuerpos de agua naturales	62
2.2.1.2. Mecanismo de fotólisis directa de los fenoles	63
2.2.1.3. Vidas medias y subproductos de la fotólisis de	

clorofenoles, especialmente PCP	70
2.2.1.4. Adición del dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) y metales pesados para mejorar la eficiencia de las reacciones de degradación fotocatalítica	72
2.2.1.5. Cinética de fotólisis	74
2.2.2. Resultados y discusión	76
2.2.2.1. Caso de estudio: Río Biobío (subtramo de Laja)	77
2.2.3. Conclusión	80
2.2.4. Referencias	81
<b>3. MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE MASA: ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y VOLATILIZACIÓN</b>	<b>89</b>
3.1. Adsorción-desorción	89
3.1.1. Introducción	89
3.1.2. Materiales y métodos	93
3.1.3. Resultados y discusión	95
3.1.4. Conclusión	101
3.1.5. Referencias	102
3.2. Volatilización	106
3.2.1. Introducción	106
3.2.1.1. Parámetros involucrados en el fenómeno de volatilización de los compuestos organoclorados	106
3.2.1.2. Vida media y distribución de los clorofenoles en la atmósfera, según el número de cloros sustitutos en el anillo aromático	110
3.2.1.3. Cinética de volatilización	113
3.2.2. Resultados y discusión	118
3.2.3. Conclusión	122
3.2.4. Bibliografía	123
<b>4. MODELACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA</b>	<b>129</b>
4.1. Introducción	129
4.1.1. Transporte de contaminantes	131
4.2. Metodología	133
4.2.1. Método de momentos	133
4.2.2. Modelo de transporte de contaminantes	135
4.2.3. Caso de Estudio: Río Biobío	138
4.2.3.1. Determinación de la dispersión transversal en Coihue	140
4.2.3.2. Determinación de los coeficientes del programa GMMCARN (2002) en los subtramos de Coihue y Laja	145
4.2.3.3. Análisis de sensibilidad	158
4.3. Resultados y discusión	163
4.3.1. Modelación Coihue	163
4.3.1.1. Sensibilidad individual de los parámetros, a lo largo de la longitudinal del río	163
4.3.1.2. Análisis de sensibilidad combinado e importancia de la dispersión transversal en la mezcla completa	165
4.3.1.3. Estimación de variables de transporte en campo y por el	

método de análisis de momentos	170
4.3.1.4.Determinación de parámetros en Coihue, por medio de la modelación	175
4.3.2. Modelación Laja	180
4.3.2.1.Análisis de sensibilidad combinado	180
4.3.2.2.Importancia de la cinética de biodegradación	184
4.3.2.3.Determinación de la capacidad autodepurativa	185
4.4. Conclusiones	191
4.5. Referencias	193
5. <b>COMENTARIOS FINALES Y CONCLUSIONES</b>	200
5.1. Cinéticas de los mecanismos de autodepuración en el río	200
5.2. Subtramo de Coihue	201
5.3. Subtramo de Laja	202

## ÍNDICE TABLAS

Tabla 1.1.	Plantas para producción de pulpa química kraft y papel periódico en la cuenca del río Biobío	22
Tabla 2.1.	Constantes cinéticas determinadas por el modelo de Andrews en la biodegradación de 2,4,6-TCP	54
Tabla 2.2.	Comparación de vidas medias del PCP y 2-CP por fotólisis	79
Tabla 3.1.	Principales parámetros que afectan la adsorción-desorción de PCP y 2,4,6-TCP en arena gruesa y media	96
Tabla 3.2.	Constantes de adsorción y coeficientes de 2,4,6-TCP y PCP en el sedimento del río Biobío	98
Tabla 3.3.	Comparación de vidas medias de los clorofenoles por volatilización	121
Tabla 4.1.	Fórmula empírica para la evaluación de la dispersión transversal	135
Tabla 4.2.	Escenario hidrológico para el río Biobío y sus afluentes	153
Tabla 4.3.	Velocidades mínimas y sus direcciones en los subtramos del río para el análisis de sensibilidad	154
Tabla 4.4.	Velocidades máximas y sus direcciones en los subtramos del río para el análisis de sensibilidad	155
Tabla 4.5.	Dispersión longitudinal y transversal, mínima, en el tramo de Laja	157
Tabla 4.6.	Dispersión longitudinal y transversal, máxima, en el tramo de Laja	157
Tabla 4.7.	Valores de los parámetros para el programa de calidad de agua en Coihue	158
Tabla 4.8.	Valores de los parámetros para el programa de calidad de agua en Laja (antes de la confluencia con el río Laja)	159
Tabla 4.9.	Valores de los parámetros para el programa de calidad de agua en Laja (después de la confluencia con el río Laja)	159
Tabla 4.10.	Combinación de los valores de los parámetros para el análisis de sensibilidad $2^3$ en Coihue	161
Tabla 4.11.	Combinación de los valores de los parámetros para el análisis de sensibilidad $2^4$ en Laja	162
Tabla 4.12.	Datos de entrada para cada uno de los escenarios simulados en el subtramo de Coihue	166
Tabla 4.13.	Resultado de las simulaciones de descarga de rodamina en P1 y P3 del subtramo de Coihue	168
Tabla 4.14.	Efectos calculados para el diseño factorial $2^3$ . En el P3 en Coihue	169
Tabla 4.15.	Resultado de las variables por el método de momentos	173
Tabla 4.16.	Mediciones experimentales de dispersión transversal en canales abiertos con curvas e irregularidades de sección	175
Tabla 4.17.	Datos de entrada para cada uno de los escenarios simulados en el subtramo de Coihue, para el ajuste del Programa GMMCARN (2002), en P1 y P3	176
Tabla 4.18.	Criterio Estadístico del chi-cuadrado para el ajuste del modelo	179

	de transporte	
Tabla 4.19.	Datos de entrada para cada uno de los escenarios simulados en el subtramo de Laja (P1)	181
Tabla 4.20.	Efectos calculados para el diseño factorial $2^4$ . En el P1 en Laja	182
Tabla 4.21.	Cinéticas de reacción del 2,4,6-TCP y PCP	183
Tabla 4.22.	Capacidad de dilución y autodepuración de 2,4,6-TCP del río Biobío en Laja (P1)	186
Tabla 4.23.	Capacidad de dilución y autodepuración de 2,4,6-TCP del río Biobío en Laja (P2)	187
Tabla 4.24.	Capacidad de dilución y autodepuración de 2,4,6-TCP del río Biobío en Laja (P3)	187
Tabla 4.25.	Capacidad de dilución y autodepuración de PCP del río Biobío en Laja (P1)	188
Tabla 4.26.	Capacidad de dilución y autodepuración de PCP del río Biobío en Laja (P2)	189
Tabla 4.27.	Capacidad de dilución y autodepuración de PCP del río Biobío en Laja (P3)	189
Tabla 4.28.	Concentración máxima de 2,4,6-TCP y PCP en el punto de mezcla de la descarga de una industria de blanqueo de pulpa kraf	190

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Etapas de la gestión de la calidad del agua	20
Figura 1.2.	Concentraciones de PCP encontradas en el río Biobío	23
Figura 2.1.	Espectros UV de a) 2,4,6-TCP, b)PCP en agua	42
Figura 2.2.	Espectros UV de a) 2,4,6-TCP, b)PCP en sedimento	43
Figura 2.3.	Biodegradación de 2,4,6-TCP en sistemas en lote inoculados con sedimento de un río contaminado	46
Figura 2.4.	Degradación de 2,4,6-TCP y crecimiento bacteriano a 20 mg/l	48
Figura 2.5.	Degradación de 2,4,6-TCP en MM y crecimiento bacteriano de 2,4,6-TCP a concentraciones iniciales de 40, 100, 175 y 260 mg/l	49
Figura 2.6.	Degradación de 2,4,6-TCP en sedimento. Concentración inicial de 2,4,6-TCP en cada ensayo: 20, 40, 80, 155, 188, 270, 330, 560 y 630 mg/l	51
Figura 2.7.	Velocidad de degradación inicial de 2,4,6-TCP por la cepa aislada	52
Figura 2.8.	Velocidad de degradación inicial de 2,4,6-TCP por el microcosmos del sedimento	53
Figura 2.9.	Ruta de fotodegradación de PCP en agua	67
Figura 2.10.	Dimerización del PCP y sus procesos de degradación bajo irradiación-UV	70
Figura 3.1.	Distribución granulométrica de las muestras de sedimento	95
Figura 3.2.	Cinética de adsorción del PCP y 2,4,6-TCP	97
Figura 3.3.	Desorción de 2,4,6-TCP y PCP	100
Figura 4.1.	Malla de elementos finito del dominio $\Omega$	137
Figura 4.2.	Esquema de afluentes y descargas de industrias de celulosa y papel en el tramo del río Biobío entre Negrete y Laja	139
Figura 4.3.	Ubicación de las estaciones de control en el subtramo de Coihue	142
Figura 4.4.	Río Biobío, tramo de Negrete a Laja	148
Figura 4.5.	Representación del sistema del río Biobío, en los subtramos de Coihue y Laja	149
Figura 4.6.	Ubicación de las estaciones de control en el subtramo de Laja	152
Figura 4.7.	Análisis de sensibilidad de las variable $C_{max}$ , $C_{min}$ , $C_{min/max}$ a lo largo de la distancia longitudinal en el subtramo de Coihue	165
Figura 4.8.	Comportamiento simulado de las descargas de rodamina en los cortes transversales P1 y P3 del subtramo de Laja	167
Figura 4.9.	Mediciones de concentración de rodamina en el río Biobío	171
Figura 4.10.	Perfil de profundidad del río Biobío, corte transversal en Puente Coihue	172
Figura 4.11.	Análisis de cambio de momentos para el río Biobío, sector Coihue	173
Figura 4.12.	Coordenadas del vector velocidad en sus componentes x-y	176
Figura 4.13.	Concentraciones de rodamina en la sección transversal del río	177
Figura 4.14.	Criterio de mínimos cuadrados para el ajuste del modelo	179

## RESUMEN

En la cuenca del río Biobío y en el área marina adyacente se concentra aproximadamente un 50% de las plantaciones forestales del país, un 90% de la población nacional de celulosa, 100% de papel periódico y 90% de madera. La situación actual y futura, implica una creciente presión sobre la calidad del agua del río Biobío, debido a que ésta es usada para abastecimiento de agua potable (uso doméstico), industrial, riego y como receptor de las descargas de los residuos líquidos tratados (industriales y domésticos).

La industria de celulosa kraft produce una variada gama de compuestos específicos que son descargados a través de sus efluentes. Debido a las tecnologías empleadas en el blanqueo de la pulpa de celulosa kraft, esta industria puede descargar pentaclorofenol (PCP) y 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) al medio. En efecto, estos compuestos han sido encontrados en el río Biobío y en particular en los subtramos estudiados. Dichos compuestos son tóxicos y ampliamente reconocidos como agentes carcinogénicos.

El objetivo de esta tesis es el de investigar los mecanismos de autodepuración de PCP y 2,4,6-TCP en el río Biobío entre Negrete y Laja. Considerado, dos subtramos con característica hidrodinámicas y físico-químicas distintas y condiciones críticas de descarga.

Se investigaron básicamente como mecanismos de transformación la biodegradación y fotólisis, mientras que como mecanismos de transferencia de masa la adsorción/desorción y volatilización. Para la determinación de las cinéticas de biodegradación y adsorción/desorción se tomaron muestras de agua y sedimento en el subtramo Laja y se realizaron ensayos en batch a nivel laboratorio. Considerando las características físico-químicas del agua del río y las características del PCP y 2,4,6-TCP se determinaron teóricamente las constantes cinéticas de fotólisis y volatilización. Por otro lado, en el subtramo de Coihue se realizaron pruebas hidráulicas en terreno, con la finalidad de determinar la constante de dispersión transversal, mediante la aplicación de un programa de calidad de aguas elaborado por el Grupo de Modelación Matemática de Calidad del Agua y Resolución Numérica (GMMCARN 2002) y el método de análisis de cambio de momentos. Para determinar cual es el parámetro más sensible del programa de calidad de agua, se realizaron análisis de sensibilidad simples y combinados.

Se pudo determinar que en tramos donde hay una elevada carga ambiental debido a descargas de PCP y 2,4,6-TCP existen bacterias adaptadas que son capaces de degradar 2,4,6-TCP a elevadas concentraciones (hasta 260 mg/l de 2,4,6-TCP). Para este tipo de microcosmo, se determinó un valor para la constante de saturación ( $K_s$ ) de 112,4 mg/l de 2,4,6-TCP, mientras que la constante de inhibición ( $K_i$ ) fue de 243,9 mg/l 2,4,6-TCP. Sin embargo, estas mismas cepas no presentaron la habilidad para degradar PCP. Para efectos de modelación se consideró como constante debido a la biodegradación de 2,4,6-TCP el valor de  $4,2 \cdot 10^{-5}$  1/s. En el caso de la fotólisis, se consideró un valor para el PCP y 2,4,6-TCP de  $1,6 \cdot 10^{-6}$  1/s cada uno.

El sedimento del subtramo estudiado del río Biobío, presenta baja adsorción e irreversibilidad debido principalmente a su granulometría, arena gruesa (escala de Wentworth), mínimo porcentaje de finos (0,12) y bajo contenido de carbono orgánico (0,22 %) y pH cercano a 7. La constante cinética de adsorción del 2,4,6-TCP y PCP fue de  $2,9 \cdot 10^{-7}$  1/s y  $4,3 \cdot 10^{-7}$  1/s, respectivamente. Por otra parte, la cinética de volatilización

calculada en condiciones críticas (época de estiaje: 20 °C y velocidad del agua de 0,5 m/s) fue de  $2 \cdot 10^{-6}$  1/s para el PCP y  $2,2 \cdot 10^{-6}$  1/s para el 2,4,6-TCP.

Además de determinar los coeficientes hidráulicos de dispersión y advección, se aplicó la condición de caudal más crítica (7Q10) para predecir la calidad del agua, de acuerdo al programa GMMCARN (2002). Los resultados indican, que bajo el escenario crítico (época de estiaje), en el subtramo de Laja, se cumpliría con el valor recomendado por la Organización Mundial de la Salud, para concentraciones de 2,4,6-TCP en el agua ( $10 \mu\text{g/l}$ ). Sin embargo, en la zona de mezcla (lugar de descarga de la industria de celulosa kraft blanqueada) esto no ocurre. Más aún, para el caso del PCP no se cumpliría en ninguno de los transeptos con la futura norma secundaria de calidad ambiental para la protección de las aguas continentales superficiales (CONAMA 1997); considerando calidades de agua clases 1 (Muy buena calidad: indica un agua apta para la protección y conservación de las comunidades acuáticas, para el riego irrestricto y para los usos comprendidos en las clases 2 y 3) y 2 (Buena calidad: indica un agua apta para el desarrollo de la acuicultura, de la pesca deportiva y recreativa, y para los usos comprendidos en la clase 3). Considerando las constantes cinéticas de transformación y transferencia de masa, determinadas en este estudio, solo se podría alcanzar a cumplir con calidad de agua clase 3 (indica un agua adecuada para bebida de animales y para riego restringido).

Se recomienda seguir realizando estudios que consideren los efectos sinérgicos de la mezcla de contaminantes, y además realizar campañas en terreno de calibración y validación de modelos para contaminantes específicos; que permitan predecir con mayor precisión la calidad del agua y así mejorar la gestión de ésta.

## ABSTRACT

Around 50 % of the country's total forest plantations, 90 % of the current national cellulose, 100 % of the newspaper paper and 90 % of the wood are located within the Biobío River Basin and its marine adjacent area. Both, the current and future situation involve a growing pressure in the Biobío river water quality, which is used to provide drinking, industrial and irrigation water, and also as receiver of the treated sewage (industrial and domestic).

Bleaching-kraft pulp mill produce specific compounds, which are, contained in their wastewater discharges. Due to the technologies involve in the bleached kraft processes, this industry may discharge pentachlorophenol (PCP) and 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP) to the environment. These compounds have been found in the Biobío River, and specifically in the sub-reaches investigated. These substances are carcinogenic and extremely toxic and hazardous to the environment.

The objective of this thesis is to investigate the mechanisms of self-purification of PCP and 2,4,6-TCP, in Biobío River between Negrete and Laja. Considering two sub-reaches with different hydrodynamics and physical-chemical properties. Also critical condition of wastewater discharge was considered.

Biodegradation and photolysis were investigated basically as transformation mechanisms, while as mass-transfer mechanisms were sorption and volatilization. Water and sediment from the Biobío River in Laja sub-reach were collected in order to determine biodegradation and adsorption kinetics. Batch essays were made in the laboratory. Considering the physical-chemical properties of the river water and the pollutants, the kinetic constants of photolysis and volatilization were theoretically evaluated. On the other hand, in Coihue sub-reach hydraulics field test were made with the aim of studying the transverse mixing coefficient ( $E_y$ ) using a water quality program elaborated by the Group of Water Quality Mathematical Modeling and Numerical Resolution (GWQMMNR) in the year 2002. The Generalized Method of Moment also was applied to determine  $E_y$ . An individual and combined sensitivity analysis was made in order to determine the most sensitive parameter of the water quality program.

This study support the idea that in areas with high environmental load due to wastewater discharge containing PCP and 2,4,6-TCP, there are adapted cells that are able to degrade 2,4,6-TCP in high concentrations. Thus, 112.4 mg/l and 243.9 mg/l were determined as saturation ( $K_s$ ) and inhibition ( $K_i$ ) 2,4,6-TCP constants. Even though, these same strains were not able to degrade PCP. Due to the 2,4,6-TCP biodegradation constant the  $4.2 \cdot 10^{-5}$  1/s value was considered as a constant value for modeling effects. In the case of photolysis, a value of  $1.6 \cdot 10^{-6}$  1/s it was considered for PCP and 2,4,6-TCP.

The sub-reach sediment study in the Biobío River presents a low adsorption and it is an irreversible phenomenon due to the very low fines content (0.12 %) and organic carbon content (0.22 %), granulometric classification (coarse sand in the Wentworth size class) and the solution pH (nearly 7). The 2,4,6-TCP and PCP adsorption kinetic constant was  $2.9 \cdot 10^{-7}$  1/s and  $4.3 \cdot 10^{-7}$  1/s, respectively. On the other hand, the kinetic of volatilization

calculated in critical conditions (summer: 20 °C and water velocity of 0.5 m/s) was  $2 \cdot 10^{-6}$  1/s for PCP and  $2.2 \cdot 10^{-6}$  1/s for 2,4,6-TCP.

Besides the calculation of the hydraulic coefficients of advection and dispersion, the most critical flow scenario 7Q10 was used to predict water quality, according to GWQMMNR (2002) program. The results of the most critical scenario, shows that in Laja sub-reach, 2,4,6-TCP concentration in water fulfill the recommend value of the World Health Organization (10 µg/l). Nevertheless, in the mixing zone (the point of industrial bleached kraft cellulose discharge) the results are different. Even, for PCP concentration any transept fulfills the recommended value of the future secondary law on environmental quality for the protection of superficial continental water (CONAMA 1997) considering class 1 waters (Very good quality. This water is adequate for the conservation and protection of aquatic communities, irrigation and class 2 and 3 application range) and class 2 waters (Good quality. This water is adequate for aquiculture development and sport fishing and for class 3 application ranges). Considering the constant kinetics of transformation and mass-transfer mechanisms, of this study, the PCP concentration only could fulfill the class 3 water quality standards (Regular quality. This water is adequate as drinking water for animals and restricted irrigation).

It is recommendable to develop more of these studies in order to establish the synergistic interactions of pollutants mix. Furthermore, it will be also quite recommendable to measure calibration and validations of water quality model for specific pollutants in the field, in order to better precise the water quality and therefore improve its management.

*Especialmente,*

*a la memoria de mi tío, Archie  
a mis hijos: Alfredo y Víctor  
a mi esposo, Noriel  
a mi madre, Griselda*

## AGRADECIMIENTOS

A mi Profesora Guía, Gladys Vidal, por su gran paciencia, comprensión, apoyo incondicional, y sobre todo por la gran confianza que siempre me ha brindado. Al Profesor, Andrés López, por brindarme guía y asesoramiento en el tema de investigación desde mis inicios en el Centro EULA-Chile, y permitirme ser el eje central de su proyecto DIUC. Al Profesor Miguel Martínez, por haberme guiado en mis pasos como investigadora y asesoramiento.

A los Profesores Rodolfo Rodríguez y Rodolfo Araya, por guiarme en el uso del Programa de Calidad de Agua y acogerme en el Departamento de Ingeniería Matemática.

A la Escuela de Graduados de la Universidad de Concepción, Chile, por el apoyo económico para la realización de este Doctorado.

A la Dirección de Investigaciones de la Universidad de Concepción, Chile, por financiar la mayor parte de este trabajo a través del proy. DIUC 200.091.028-1.0.

A mi comadre y amiga, Yely Ambiado, por su apoyo incondicional, tanto anímicamente como técnicamente en la edición de esta tesis.

A mi comadre y amiga, Mayela Bonilla, que siempre estuvo a mi lado en la distancia, brindándome ánimos y también apoyándome técnicamente, al igual que su esposo Enrique Olmedo.

A mi compadre, Julio Vega, por su apoyo técnico y amistad.

A Patrick Debels por su asesoramiento en las campañas de rodamina.

A Héctor Alonso por su apoyo en las campañas de terreno.

A los compañeros del Laboratorio de Microbiología de la Universidad de Concepción.

A los compañeros del Laboratorio de Calidad de Agua del Centro EULA.

Al Centro EULA por incorporarme desde un inicio a su familia.

A mi tía Sonia Springer Lecky, que siempre me animó a seguir adelante.

A mi madre Griselda Lecky, que me ha brindando todo su apoyo, para que este perfeccionamiento fuera un éxito.

A mi esposo Noriel, por su ayuda, comprensión, cariño y aliento.

A mis hijos Alfredo y Víctor, por su gran paciencia y cariño.

A todos mis familiares y amigos.

## **1. INTRODUCCIÓN**

La actividad forestal es una de las más importantes de la economía chilena en los últimos 20 años, con exportaciones anuales de dos billones de dólares, la cual es el 14 % del total de la exportación nacional. Las nuevas industrias de celulosa y papel, producen más de un millón de toneladas de celulosa, usando como materia prima pino y eucalipto. Específicamente, en la cuenca del río Biobío y el área marina adyacente se concentran aproximadamente: un 50 % de las plantaciones forestales del país, un 90 % de la producción nacional de celulosa, 100 % de papel periódico y 90 % de madera (Videla et al. 2003). La situación actual y futura, implican una creciente presión sobre el río Biobío que es usado para el abastecimiento de agua potable, para uso doméstico e industrial; riego y como receptor de las descargas de los residuos industriales líquidos. Los casos más comunes en que pueden producirse compuestos organoclorados (e.g., pentaclorofenol, 2,4,6-TCP) es por la aplicación directa como plaguicida y en procesos industriales, principalmente en la producción de pulpa kraft blanqueada (Cerdeña et al. 1997; Kirk-Othmer 1993; Vidal 1994). En el caso de la producción de pulpa kraft blanqueada, se debe tomar en consideración que la madera contiene: celulosa (40-45 %), hemicelulosa (20-30 %), lignina (20-30 %) y extractivos (2-5 %) (Vidal 1999). La lignina y otros compuestos no celulósicos, deben ser removidos para obtener un producto de acuerdo a las especificaciones de mercado. Esto requiere de procesamientos físicos y químicos, que incluyen agentes oxidantes para eliminar la lignina residual. Dentro de estos agentes se puede considerar el dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), y el cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ ) (Vidal 1994; Vidal et al. 1997). Sin embargo, se ha demostrado que la utilización de cloro genera compuestos organoclorados tóxicos, de baja biodegradabilidad y altamente

bioacumulables (Aranda et al. 1999; Vidal et al. 1997). Las aguas residuales de dichas plantas industriales son objeto de constante atención, debido a su alta carga orgánica y potencial tóxico, cuyos efectos sobre la vida acuática y la salud humana han preocupado por largo tiempo a la comunidad científica y organizaciones internacionales.

### **1.1. Origen e importancia de los compuestos organoclorados**

Es importante establecer las razones por las cuales los compuestos organoclorados han sido identificados como prioridad en el control ambiental. El cloro posee propiedades físico-químicas que lo hacen económicamente atractivo, especialmente por su bajo costo y alto poder residual, pero al mismo tiempo, cuando se une a compuestos orgánicos le confieren características poco amigables al ambiente (por ejemplo: baja degradabilidad al ser descargado a ambientes acuáticos). Cuando el cloro se encuentra en presencia de compuestos orgánicos, induce a la formación de productos organoclorados con una alta recalcitrancia y, por ende, persistentes en el ambiente. A medida que estos compuestos contienen un mayor grado de cloración, la recalcitrancia aumenta; por ejemplo el pentaclorofenol (PCP) es más persistente en el ambiente que cualquier diclorofenol (Vidal 1994). La segunda propiedad relevante se manifiesta por el gran tamaño y masa del átomo de cloro, el cual al unirse a compuestos orgánicos genera moléculas de mayor tamaño, reduciendo su presión de vapor y aumentando su punto de ebullición, por lo que disminuye su solubilidad en agua. Además, la adición de cloro en las moléculas orgánicas aumenta su afinidad hacia los solventes orgánicos, lo que incrementa su solubilidad en lípidos y su tendencia a bioconcentrarse (Solomon et al. 1996).

Para entender las reacciones químicas complejas que se generan en el blanqueo con cloro elemental y dióxido de cloro es necesario revisar las propiedades químicas de estos

compuestos (Moser et al. 1994). El grado de oxidación del átomo de cloro en la molécula de dióxido de cloro es +4, mientras que la del cloro elemental tienen un grado de oxidación 0. Tomando como base la reducción a ión cloruro, el cual tiene un nivel de oxidación de -1, se puede observar que se requiere capturar 5 electrones para oxidar una molécula de dióxido de cloro, comparada con solamente un electrón para el caso del cloro molecular. Por lo tanto, el potencial de oxidación del dióxido de cloro es cinco veces mayor que el del cloro elemental, lo que lo hace más efectivo (en base másica) para oxidar las moléculas de lignina de la pulpa cruda (González 1999):



Cuando el cloro elemental reacciona con un compuesto orgánico aromático, se produce una oxidación y adición de cloro, simultáneamente. En la primera etapa de blanqueo con cloro elemental, casi la mitad del cloro aplicado a la pulpa se une a la lignina, mientras que el resto la oxida convirtiéndose en ion cloruro. Cuando la pulpa clorada se somete a extracción alcalina, alrededor del 90 % del cloro aplicado a la pulpa es convertido en ion cloruro, mientras que el resto forma parte del material orgánico solubilizado.

Por otro lado, cuando el dióxido de cloro reacciona con la lignina, es reducido a ion clorito ( $\text{OCl}^-$ ) y ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ). Este último, reacciona con la materia orgánica y forma compuesto organoclorados. El ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ) y el cloro elemental reaccionan en forma distinta con la estructura química presente en la lignina, dando origen a compuestos organoclorados de diferente estructura. El ácido hipocloroso reacciona con el doble enlace generando clorohidrina, mientras que el cloro elemental reacciona con el doble enlace produciendo compuestos diclorados. En el primer caso, el

cloro es eliminado desde la clorohidrina durante la extracción alcalina más fácilmente que en los compuestos diclorados. Como resultado de esto, se genera una menor cantidad de compuestos organoclorados en los efluentes finales del blanqueo con dióxido de cloro.

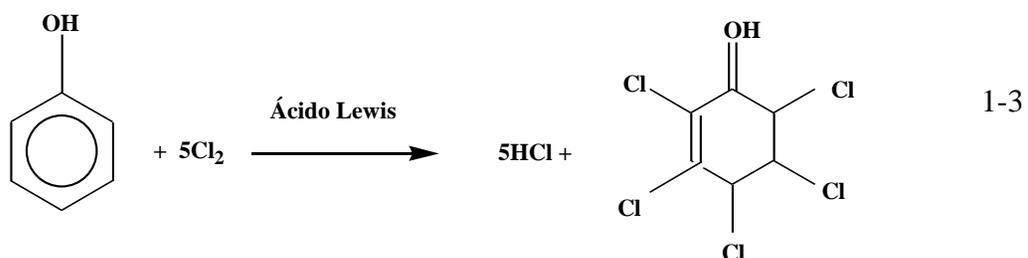
Un tercer elemento que determina el tipo de compuesto organoclorado formado es la naturaleza de la lignina presente en el momento de la reacción. El ácido hipocloroso se genera como un producto secundario de la oxidación de la lignina, mediante la reacción del dióxido de cloro. Por lo tanto, la lignina disponible para reaccionar con el ácido hipocloroso está más oxidada y contiene menores estructuras aromáticas que cuando reacciona con el cloro elemental en una oxidación primaria. Como resultado de esto, una mayor fracción de ácido hipocloroso se consume en las reacciones con compuestos orgánicos oxidados, generando estructuras no aromáticas. Finalmente, es necesario tener en cuenta que las concentraciones relativas de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  y  $\text{OCl}^-$  son altamente dependientes del nivel de pH, requiriendo un estricto control de este parámetro.

La combinación de todos estos factores, hace que la cantidad de organoclorados se reduzca de 1/5 a 1/10 cuando se utiliza dióxido de cloro en lugar de cloro elemental. Además, los compuestos organoclorados derivados del  $\text{ClO}_2$  poseen un menor grado de sustitución del cloro y una menor fracción de compuestos aromáticos (González 1999).

La Organización Panamericana de la Salud (WHO 1987, 1989) ha clasificado algunos organoclorados como agentes carcinogénicos, este es el caso del 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) que aumenta la incidencia de carcinomas, adenomas y leucemias en ratas; y el PCP, que además es embriotóxico (Lo et al. 1998). Una vía importante de exposición del hombre es el consumo de agua y alimentos que pudieran haber estado en contacto

con estos compuestos.

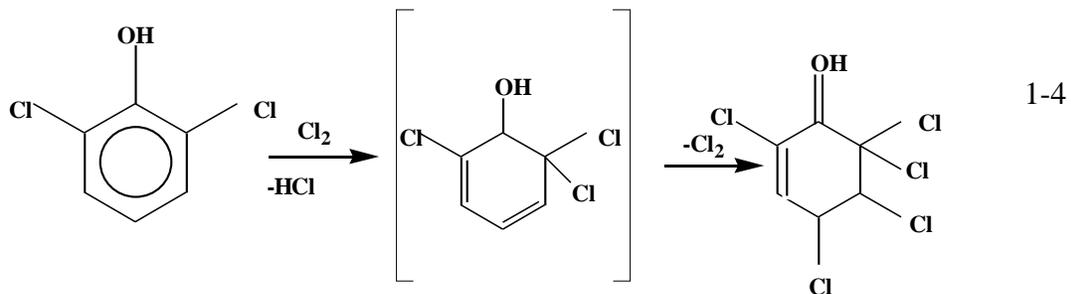
El PCP,  $C_6HCl_5O$ , es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos, pero prácticamente insoluble en agua cuando se disocia a pH levemente ácidos. El PCP se produce principalmente por la cloración de fenoles en la presencia de catalizador ácido de Lewis, los catalizadores más utilizados son el cloruro de aluminio ( $AlCl_3$ ) y el cloruro férrico ( $FeCl_3$ ) (Kirk-Othmer 1993).



Por su eficiente espectro como pesticida de bajo costo, el PCP y sus sales han sido ampliamente utilizados como: alguicida, bactericida, fungicida, herbicida, insecticida, y moluscocidas (Andreoni et al. 1998; Lo et al. 1998; Mohn et al. 1999) con una variedad de aplicaciones en los campos; industrial, agrícolas y domésticos. Sin embargo, en años recientes, la mayoría de los países desarrollados y algunos en vías han restringido su uso, especialmente en aplicaciones agrícolas y domésticas (WHO 1987). Los compuestos altamente clorados tales como el pentaclorofenol ( $\log(K_{ow}) \approx 5$ ) son considerados hidrofóbicos y, por lo tanto, bioacumulables (Aranda 1999; Chen et al. 2000; González 1999). Así el pentaclorofenol resulta el más tóxico de los fenoles clorados. Se ha propuesto un “Factor Equivalente de Toxicidad (TEF)”, para compuestos fenólicos clorados basados en estimaciones de toxicidad crónica. En esta escala se asigna al PCP en valor de 1,0 (Vidal 1994).

El 2,4,6-TCP,  $C_6H_3Cl_3O$ , puede ser producido directamente del fenol, los dos precursores reales son el 2,4-diclorofenol (2,4-DP) y el 2,6-diclorofenol (2,6-DP). La cloración del 2,6-DP clorando a 70°C produce solo el 85% de 2,4,6-TCP. Un 15% de la mezcla está hecha de 2,4,5,6,6-pentacloro-2-ciclohexano-1-uno (Kirk-Othmer, 1993).

Esta formación se puede explicar por el siguiente mecanismo:



Para evitar la formación de este tipo de productos, se debe propiciar un ataque directamente al cloro en la posición para. Esto se puede lograr utilizando catalizadores con alto componente ácido, o en un sulfuro y una amina, o una sal de onio. La producción puede lograrse hasta un 98% (Kirk-Othmer 1993).

## 1.2. Distribución y degradación del PCP y 2,4,6-TCP

Varios parámetros físicos, químicos y biológicos afectan: el transporte, distribución y destino del PCP y el 2,4,6-TCP en suelo, agua, y aire. Ellos se pueden dividir en dos grandes mecanismos: los de transformación y de transferencia de masa. Dentro de los mecanismos de transformación para los clorofenoles en cuerpos acuáticos se encuentran: la biodegradación y fotólisis; mientras que los de transferencia de masa son: la adsorción y volatilización (Chapra 1997; Monerris y Doménech 1999; Schnoor 1996; Thomann and Mueller 1987).

**1.2.1. Biodegradación.** La degradación por microorganismos se ha estudiado utilizando medios naturales y artificiales, con un solo cultivo de microorganismo o mezcla. En

ambientes acuáticos la biodegradación del PCP es más rápida y completa, donde existe gran penetración de luz, alto pH y altas concentraciones de oxígeno. La vida media del PCP en fermentadores metabólicos aeróbicos y anaeróbicos es 0,36 y 192 días, respectivamente (WHO 1987). La microflora acuática puede adaptarse al PCP y puede convertirse en el factor más importante para descontaminar las aguas superficiales de PCP, particularmente en aguas profundas donde la contribución fotolítica es mínima. Si en el medio acuático natural predomina la condición anaeróbica la biodegradación del PCP es relativamente baja, por lo que el PCP persiste mucho más tiempo en el sedimento que en el agua. En cultivos en batch enriquecidos con 50 mg/l de 2,4,6-TCP e inoculado con suelo, este compuesto es biodegradado y removido completamente en menos de diez días. Los microorganismos aeróbicos de suelos limo-arcillosos, son capaces de degradar la mayoría del 2,4,6- TCP presente (100 mg/kg) en unos pocos días y sin fase de adaptación (WHO 1989).

La descomposición de los clorofenoles está marcadamente afectada por el número y posición del cloro sustituto en la molécula. Los clorofenoles son químicamente más reactivos en la posición de sustitución orto y meta, que en la posición de sustitución para. La velocidad de degradación relativa de los clorofenoles generalmente decrece cuando el número de átomos de cloro en el anillo fenólico aumenta (Vidal 1994; Vidal et al. 1997). Sin embargo, es posible obtener el resultado contrario con organismos capaces de utilizar el PCP como única fuente carbono (Lo et al. 1998; Godoy et al. 1999; Cort and Bielefeldt 2000); estos microorganismos también se ven influenciados por numerosos parámetros físicos y químicos (e.g., pH, temperatura, nutrientes, concentración de surfactantes) que influyen la capacidad de degradar altas

concentraciones de PCP (Cerde et al. 1997; Lo et al. 1998; Cort and Bielefeldt 2000).

Los microorganismos que han sido previamente expuestos a un compuesto están usualmente disponibles a metabolizarlo inmediatamente cuando hay una reexposición, y a una velocidad más rápida que los organismos no expuestos, esto se debe a que la exposición inducida por la enzima necesaria, metaboliza el clorofenol. Los microorganismos no adaptados previamente, necesitan una fase de adaptación de varios días antes de que empiecen a degradar el compuesto (Aranda et al. 1999; Martínez et al. 2000).

En estudios realizados en el río Biobío, se han aislado varias cepas bacterianas que han demostrado tener habilidades degradativas frente a compuestos organoclorados como el 2,4,6-TCP (Aranda et al. 1999; Martínez 1995; Godoy et al. 1999; Correa 2000). Los autores sugieren que estas bacterias estarían participando en ciertos procesos tendientes a degradar clorofenoles en el río Biobío.

**1.2.2. Fotólisis.** La velocidad de fotodescomposición de los organoclorados, en soluciones acuosas aumenta cuando aumenta el pH (Moneris y Doménech 1999). Sin embargo, en cuerpos acuáticos naturales, los procesos de fotosensibilización prevalecen en ambientes ácidos, altamente cargados de materia orgánica y bajo la influencia de donantes de protones orgánicos (Canonica et al. 1995; Canonica et al. 2000; Vialaton and Richard 2002).

**1.2.3. Adsorción.** En ambientes acuáticos los clorofenoles que no se degradan se concentran en los sedimentos, por adsorción a las partículas de sedimento. La adsorción de los clorofenoles en sedimentos naturales y en los materiales porosos de los acuíferos, es una función combinada del pH, contenido de carbono orgánico y el coeficiente de

partición, por lo que la adsorción es fuerte en los sedimentos no mineralizados (Christodoulatos and Mohiuddin 1996; Fall et al. 2000; Gao et al. 1998a; Sabbah and Rebhun 1997; WHO 1987, 1989; You and Liu 1996).

**1.2.4. Volatilización.** Klopffer et al. (1982) estudiaron la volatilización del PCP en solución acuosa, en ausencia de otros métodos de remoción, encontrando que los factores más importantes que influyen en la velocidad de evaporación en la solución son: la temperatura y el pH. Puesto que sólo la forma no ionizada de PCP es volátil, a pH ácidos el tiempo de residencia medio del PCP es mucho menor, que a pH neutros o alcalinos (Anon 1979; Kiefer et al. 1998; Navia et al. 2002; Warrington 1996).

Debido a que la presencia de clorofenoles en ríos depende de los mecanismos de transporte, distribución y degradación, es necesario conocer la cinética de cada uno de estos procesos para incluirlos en el modelo de calidad del agua de manera de poder estimar para distintas condiciones hidrodinámicas las cargas de estos compuestos en el río Biobío.

### **1.3. Modelación de la calidad del agua**

Los modelos de calidad de agua son relaciones matemáticas que permiten cuantificar el comportamiento de sustancias descargadas en cuerpos receptores, como ríos, lagos y estuarios (Chapra 1997; Schnoor 1996; Thomann and Mueller 1987). Los modelos de calidad del agua permiten, entender y cuantificar las relaciones causa-efecto de los procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en los cuerpos de agua. Por lo tanto, el uso de modelos matemáticos de calidad del agua, permiten evaluar diferentes mecanismos de reducción de la contaminación y al mismo tiempo, estimar la capacidad de autodepuración de los cuerpos receptores, de manera que pueden ser muy útiles para

predecir la concentración de los contaminantes para distintas alternativas de tratamiento o políticas de gestión de la calidad del agua (López 1999).

El núcleo de cualquier modelo de calidad de agua son los balances de materia. Los balances se aplican a cada una de las sustancias objeto de interés (e.g. contaminantes organoclorados, oxígeno disuelto, microorganismos y otros) (Chapra 1997).

La concentración de cualquier sustancia en un punto cualquiera de un sistema natural ha de cumplir la ecuación fundamental de conservación de la materia. La ecuación que representa este tipo de transporte en tres dimensiones, es la Ecuación de Dispersión-Advección (Chapra 1997, Kiely 1999, Moneris y Doménech 1999, Schnoor 1996, Thomann and Mueller 1987).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \epsilon_x \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \epsilon_y \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \epsilon_z \frac{\partial C}{\partial z} \pm R \quad 1-5$$

donde: C es la concentración del contaminante (mg/l o mol/l), t es el tiempo (s), (u,v,w) son los componentes del vector velocidad (m/s) del escurrimiento en las coordenadas (x,y,z), ( $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$ ,  $\epsilon_z$ ) son los coeficientes de dispersión (m<sup>2</sup>/s) en las coordenadas (x,y,z), cuando se trata de contaminantes no conservativos a ésta ecuación se le debe añadir la reacción (R) debida a los distintos mecanismos físico, químicos o biológicos que dominen la reacción del contaminante no conservativo (mg/l·s) o (mol /l·s).

La Ecuación de Dispersión-Advección muestra que en un sistema completamente mezclado,

$$\text{Acumulación} = \text{Entradas} - \text{Salidas} \pm \text{Generación} \quad 1-6$$

A continuación se describen los distintos términos de la Ecuación (1-5).

**Acumulación.** El primer miembro de la Ecuación (1-5) representa la acumulación de materia en el elemento diferencial de volumen, es decir, la variación con el tiempo de la cantidad de materia presente.

**Transporte por advección.** Los términos de velocidad del segundo miembro de la Ecuación (1-5) representa el transporte por advección. El transporte advectivo es el que se produce debido al movimiento contaminante conjuntamente con el fluido.

**Transporte por dispersión.** El término hace referencia al proceso de mezcla que sufren las sustancias en el elemento de volumen.

**Término de fuente/sumidero.** El último término del segundo miembro de la Ecuación (1-5) representa todas las posibles entradas y/o salidas de la sustancia en estudio no asociadas al transporte advectivo-dispersivo que puedan producirse por unidad de tiempo y de volumen de fluido. Si el término de fuente/sumidero agrupa solo entradas y salidas simples, el contaminante considerado es conservativo y su estudio puede realizarse simplemente en base a la resolución de la Ecuación (1-5). En el caso de contaminantes no conservativos, además de los términos de entrada y salida simple es necesario incluir los términos de generación y/o desaparición de contaminante por todos los procesos físicos, químicos y biológicos. En este término se deberán incluir las ecuaciones cinéticas o de equilibrio que describen dichos procesos. Los principales procesos de transformación que sufren los compuestos no conservativos en los sistemas naturales son los siguientes: biodegradación, hidrólisis, oxidación, fotólisis, volatilización, adsorción y bioacumulación (Chapra 1997, Kiely 1999, Moneris y Doménech 1999, Schnoor 1996, Thomann and Mueller 1987); algunos de ellos, ya descritos en el subtema anterior.

#### **1.4. Modelación de la calidad del agua en el río Biobío**

Diferentes estudios se han realizado para modelar la calidad del agua del río Biobío. Angulo (1993) aplicó el modelo QUAL2E para la modelación del contenido de oxígeno disuelto debido a descargas de materia orgánica de las empresas de celulosa y papel, y de las descargas domésticas de los centros urbanos. En este trabajo se concluyó que, en condiciones de bajo caudal, sólo existirían problemas localizados en el área de descarga de los efluentes y que, en general, el río Biobío tiene una gran capacidad de autodepuración de la materia orgánica descargada. Posteriormente, Vargas y Mellado (1994) determinaron la dispersión longitudinal ( $E_x$ ), asumiendo modelos unidimensionales a lo largo de la coordenada del eje principal del río usando ecuaciones empíricas. Por otra parte, Link (1998) determinó el coeficiente de reaireación en diferentes tramos del río para ser usado en la predicción del contenido de oxígeno disuelto. Valdovinos et al. (1999) determinaron la influencia termal del efluente de la planta industrial Laja sobre el río Biobío, utilizando el modelo de dispersión advección, asumiendo difusión turbulenta lateral ( $\varepsilon_y$ ) y advección en la coordenada longitudinal del río ( $u$ ) y como reacción del balance, un intercambio térmico entre el agua y la atmósfera circundante ( $v$ ). Vargas (2000) estudió la caracterización de la calidad de agua del río Biobío entre los ríos Vergara y Laja, y los antecedentes para su modelación, y concluyó que en el tramo estudiado, el río posee una gran capacidad de autodepuración que redundaría en una gran capacidad de asimilación de contaminantes orgánicos; y comprueba que el balance de oxígeno disuelto del río Biobío en el tramo de estudio no es sensible a cambios importantes del coeficiente de dispersión longitudinal ni a la demanda de oxígeno de los sedimentos,

pero sí, al coeficiente de reaireación y a las tasas de desoxigenación. Específicamente respecto a la modelación de contaminantes vertidos por la industria de la celulosa y papel, González et al. (1994) estudiaron preliminarmente la capacidad de autodepuración del río Biobío de compuestos orgánicos adsorbibles (AOX). El análisis concluyó que los procesos físicos, como adsorción y volatilización, deberían dominar los procesos de depuración natural. Esto se explicaría por los altos coeficientes de partición y de velocidad de volatilización encontrados en la literatura. Otros procesos, que no se han estudiado en cuanto a modelación en el río Biobío, son la fotólisis y la biodegradación, de esta última ya existen antecedentes de investigación (Aranda et al. 1999; Godoy et al. 1999; Martínez et al. 2000). Por lo que en este proyecto, se propone la investigación de estos cuatro procesos, para incorporarlos a un modelo de calidad de agua del río Biobío, que determine el comportamiento de contaminantes como el 2,4,6-TCP y PCP que son o pueden ser descargados a este cuerpo de agua.

**1.4.1. Cinética de Biodegradación.** Este concepto hace referencia a las transformaciones que sufren los compuestos orgánicos por mediación de microorganismos. A menudo es el principal mecanismo de desaparición natural del contaminante conservativo del medio (Chapra 1997). Se puede dar bajo condiciones aerobias o anaerobias; por bacterias, algas u hongos; mediante diversos mecanismos (e.g. desalquilación, deshalogenación). En una biodegradación puede ocurrir mineralización completa, en este caso y en condiciones aeróbicos, los metabolitos finales son CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O o bien, podría producirse una biodegradación parcial en los intermediarios son más recalcitrantes que los compuestos originales. En una biodegradación hay dos destinos para la energía: i) Metabolismo de crecimiento, en la cual los compuestos orgánicos tóxicos se emplean directamente como

fuelle de energía para las bacterias (Godoy et al. 1999; Martínez et al. 1999; Martínez et al. 2000); ii) Co-metabolismos, hace referencia a la transformación de un sustrato que no puede ser usado como fuente de carbono o energía pero puede ser degradado en presencia de otros sustratos (Aranda et al. 1999; Monerris y Doménech 1999).

La cinética de biodegradación ( $S_{kb}$ ) se puede expresar típicamente por la siguiente expresión:

$$S_{kb} = -k_b C \quad 1-7$$

$$k_b = \mu_{max} X/Y(k_m + C) \quad 1-8$$

donde:

$\mu_{max}$ : Máxima velocidad de crecimiento del cultivo

X: Concentración de biomasa

Y: Coeficiente de rendimiento (células producidas/tóxico eliminado)

$K_m$ : Constante de semisaturación

**1.4.2. Cinética de Fotólisis.** Se entiende por fotólisis a las reacciones de degradación iniciadas por la luz. Es una función de la energía que incide sobre la molécula y el rendimiento cuántico del compuesto químico. Dicho rendimiento cuántico se define como el número de moles de compuesto reaccionados por número de einsteins absorbidos (Monerris y Doménech 1999).

La fotólisis puede ser directa o indirecta. La fotólisis indirecta se produce cuando una molécula intermedia absorbe inicialmente la energía y posteriormente la transmite al compuesto tóxico, produciéndose su transformación (Chapra 1997; Schnoor 1987). La expresión cinética de la fotólisis indirecta  $S_{kfi}$  sería como la siguiente:

$$S_{k_{fi}} = -k_{fi}XC = -k'_{fi}C \quad 1-9$$

donde:

X: Concentración de la especie intermedia (mg/l)

Para la fotólisis directa, la ecuación básica de degradación  $S_{kf}$  es de la forma:

$$S_{kf} = -k_f\phi C \quad 1-10$$

donde:

$k_f$ : Constante de velocidad de absorción de luz por parte del compuesto tóxico

$\phi$ : Rendimiento cuántico de la reacción

**1.4.3. Cinética de Adsorción-desorción.** La adsorción de compuestos tóxicos a sólidos suspendidos y sedimentos es otro mecanismo de transferencia bastante significativo (Gao et al. 1998 a; Fall et al. 2000). La partición de un compuesto entre la materia particulada presente y la fase disuelta no es una vía de transformación, sino que únicamente relaciona los estados disueltos y adsorbidos del compuesto (Migelgrin and Gerstl 1983). El coeficiente de partición octanol/agua ( $K_{ow}$ ) es un parámetro básico en la evaluación de este mecanismo y representa la medida de la solubilidad de un compuesto químico en agua (Christodoulatos and Mohiuddin 1996; Sabbah and Rebhun 1997). Cuanto menos soluble es un compuesto en el agua, mayor será su tendencia adsorberse en superficies de sedimentos o microorganismos (Christodoulatos and Mohiuddin 1996; Fall et al. 2000; Gao et al. 1998 a,b; Sabbah and Rebhun 1997; You and Liu 1996).

La adsorción puede ser descrita por la Isoterma de Freundlich (Kiely 1999; Mihelcic 2001; OECD 1981).

$$C_s = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad 1-11$$

donde:

$C_s$ : Masa de clorofenoles adsorbida por masa de sedimento (mg/kg)

$C_e$ : Concentración de PCP o 2,4,6-TCP en equilibrio (mg/l)

$K_f$  y  $1/n$ : Constantes de Freundlich

Las reacciones de adsorción alcanzan rápidamente el equilibrio y, por consiguiente, se puede suponer que las relaciones cinéticas se desarrollan en estado estacionario (Sabbah and Rebhun 1997). Esta situación se suele denominar como de "equilibrio local" (OECD 1981) y refleja el hecho de que las reacciones adsorción/desorción son relativamente más rápidas que las demás cinéticas o procesos de transporte que suceden en el sistema de estudio.

**1.4.4. Cinética de Volatilización.** Es un proceso de transferencia de un compuesto químico entre el aire y el agua o viceversa. Su resultado no es la ruptura y desaparición del compuesto en cuestión, sino únicamente su desplazamiento de un medio a otro (Monerris y Doménech 1999; Schnoor 1996). El proceso es similar a la reaireación en aguas naturales y la velocidad a la que tiene lugar se puede relacionar con las velocidades de transferencia de oxígeno conocidas. Los modelos de transferencia de un gas entre una fase líquida y una gaseosa están basados en la teoría de la doble capa. Según esta teoría, la volatilización es un función de la constante de Henry, la resistencia de la película gaseosa y la de la película líquida (Chapra 1997). La constante de Henry es una relación entre la presión de vapor del compuesto químico y su solubilidad. El equilibrio se establece cuando la concentración disuelta iguala la presión parcial dividida por la constante de Henry (Kirk-Othmer 1993). Sin entrar en los detalles, se puede expresar la

variación cinética  $S_{kv}$  (Monerris y Doménech 1999) que sufre el compuesto tóxico de la siguiente manera:

$$S_{kv} = k_L/H(C_s - C) \quad 1-12$$

donde:

$C_s$ : Concentración de saturación o solubilidad del compuesto tóxico (mg/l)

H: Profundidad media del río (m)

C: Concentración del compuesto en el agua (mg/l)

$k_L$ : Velocidad de transferencia global (m/d).

**1.4.5. Calibración y aplicación de los modelo de calidad del agua.** Las soluciones de la Ecuación (1-5) son el fundamento de todos los modelos de transporte de solutos. Los coeficientes requeridos para tales soluciones, son usualmente obtenidos de datos de campo, debido a que la evaluación empírica o matemática no es precisa (Boxall and Guymer 2002).

Muchas fuentes de contaminación, tales como: descargas de aguas de enfriamiento, descargas de plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales, se aproximan a condiciones de flujo continuo. Bajo estas condiciones, los gradientes de concentración temporal son pequeños y simplifican enormemente el problema (Boxall and Guymer 2003). Para evaluar esta situación, en la que se requiere conocer el coeficiente de dispersión transversal, y el coeficiente de dispersión longitudinal es despreciable, normalmente se utiliza una fuente de descarga continua de trazador (*i.e.*: rodamina wt). Por otra parte, los ríos son mucho más anchos en comparación con su profundidad entre (100 a 1000 veces relación ancho:profundidad), es razonable suponer que se llega a un grado de mezcla completa en la vertical en una distancia y tiempo

relativamente corto, aproximadamente 100 m aguas abajo de una inyección de trazador (Beltaos 1980; Lau and Khrisnappan 1981). De esta manera la Ecuación (1-5) se simplifica promediando la profundidad, y obteniendo:

$$\bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} = E_y \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^2} \quad 1-13$$

donde:

$\bar{c}$ : Concentración promedio

$\bar{u}$ : Velocidad longitudinal promedio

El método de momentos asume que la tasa de aumento de la varianza de la distribución de las mediciones con respecto a la distancia o tiempo, es lineal. Con este método es posible determinar la dispersión transversal; sin embargo este método puede ser utilizado para evaluar ambos coeficientes de dispersión longitudinal y transversal (Boxall and Guymer 2001).

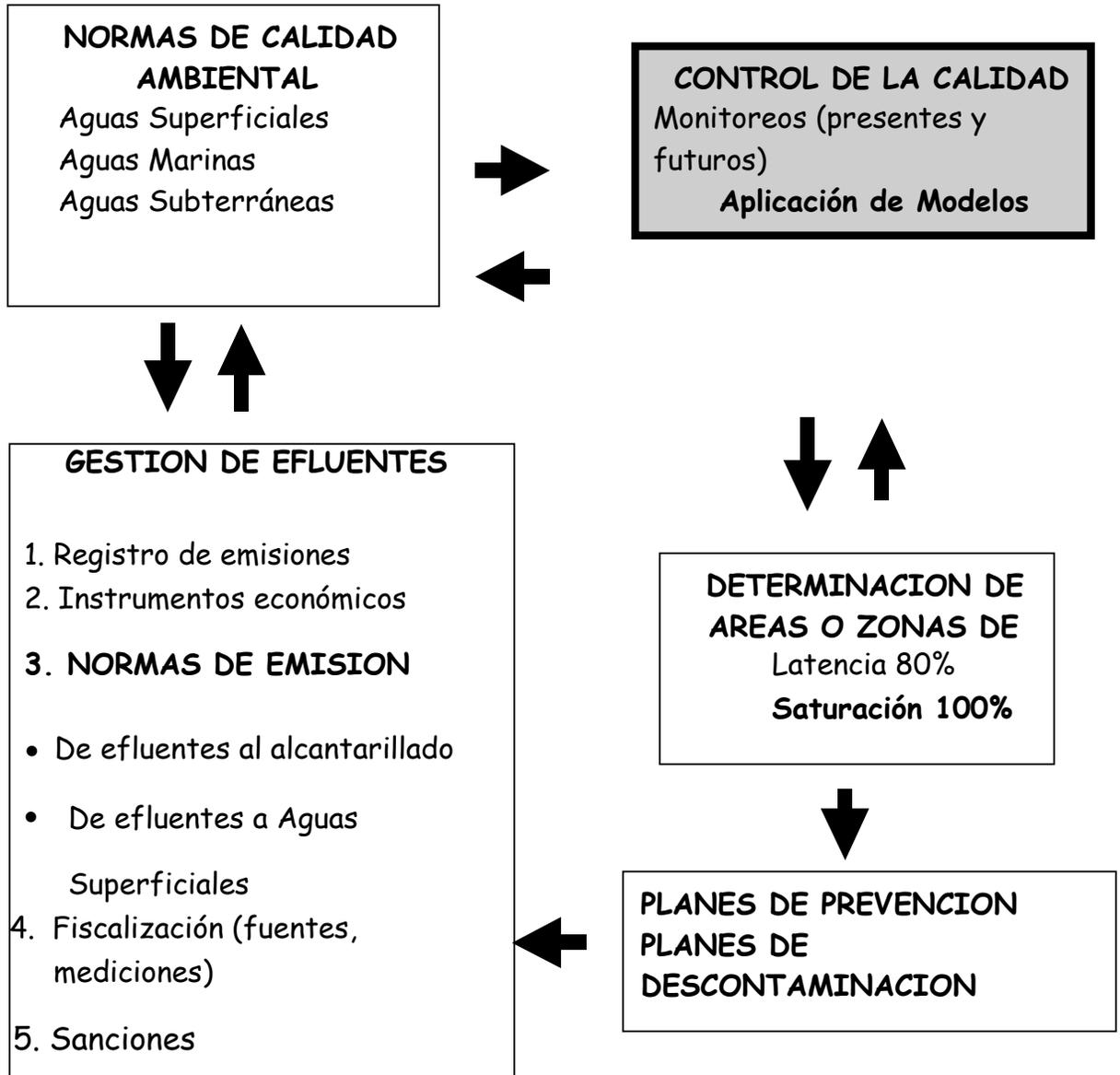
Después de tener todas las ecuaciones del modelo planteadas, con sus respectivos coeficientes puede ser programado; además los modelos de calidad del agua deben ser calibrados y validados. La estimación de los valores de los coeficientes de los modelos matemáticos se puede hacer *a priori* o con una calibración (López 1999). *A priori* implica que un experto define en base a experiencias anteriores los valores de estos coeficientes. Esta estimación puede presentar errores debido a las particularidades de cada sistema hídrico (velocidad, tipo de microorganismos presentes, temperatura, etc.). Por lo tanto, a pesar de los costos de los muestreos de terreno, la calibración permite estimar los coeficientes de manera específica para un sistema hídrico (López 1999). La calibración es, por lo tanto, el proceso de determinación de la combinación óptima de valores de los coeficientes respecto a algún criterio de ajuste de los datos de terreno.

Los criterios de bondad de ajuste son típicamente máxima verosimilitud y mínimos cuadrados (Steinberger et al. 1996; Mulligan and Brown 1998). Esta optimización se puede realizar con técnicas de optimización no-lineal o con métodos heurísticos como los algoritmos genéticos (López 1999, Mulligan and Brown 1998). El proceso de validación corresponde a la comparación de las estimaciones de concentración con el modelo ya calibrado con un set de datos no usado en la calibración. La validación permite realizar inferencias respecto a la aplicabilidad y generalidad del modelo.

Tomando en cuenta que los modelos de calidad del agua son herramientas útiles dentro de las políticas de Gestión Ambiental, en el principio preventivo de la Ley de Bases del Medio Ambiente (Ley 19.300), se ha incluido un instrumento de gestión ambiental denominado planes preventivos de la contaminación. Los planes de prevención o de descontaminación, son instrumentos que se activan luego de ser sobrepasada la norma de calidad respectiva y su función es, prevenir el deterioro del medio, en el caso del plan de prevención o bien, recuperar el medio en el caso del plan de descontaminación. Como una de sus acciones, los planes de prevención y de descontaminación pueden modificar las normas de emisión respectivas. Actualmente en Chile, se encuentra en etapa de anteproyecto la Norma de Calidad para la Protección de las Aguas Continentales Superficiales (CONAMA en discusión 1997). Este proyecto establece las calidades que deberán tener las aguas continentales superficiales para proteger, mantener o mejorar las aguas de manera que sean aptas para el aprovechamiento del recurso y para la conservación de las comunidades acuáticas y de los ecosistemas lacustres. En este proceso, los modelos de calidad del agua son una herramienta para

obtener relaciones causa efecto y para evaluar distintas estrategias de descontaminación como lo esquematiza la Figura 1.1.

Por lo tanto, el uso de modelos matemáticos de calidad del agua permiten evaluar diferentes mecanismos de reducción de la contaminación, y también permiten estimar la capacidad de autodepuración de los cuerpos receptores.



**Figura 1.1.** Etapas de la gestión de la calidad del agua (CONAMA en discusión 1997).

En la mayoría de los países en vías de desarrollo, las normas de calidad de agua para cuerpos receptores no existen, o si existen se han extraído de normas de otros países, sin considerar lo que en realidad sucede en el cuerpo de agua local, sus actuales y futuros usos.

Se define la capacidad autodepurativa de un cuerpo receptor como, el poder que tiene el cuerpo de degradar o transformar sustancias, debido a los procesos naturales (i.e. cinéticas de: biodegradación, adsorción, fotólisis, volatilización, hidrólisis y otras) que ocurren en él (Chapra 1997; Moneris y Doménech 1999; Schnoor 1996), incluyendo las condiciones hidrodinámicas del cuerpo de agua. Esta capacidad autodepurativa, es la que debe ser considerada en la gestión de la reducción de la contaminación o en la conservación de cuerpos receptores.

### **1.5. Descargas de compuestos organoclorados en el río Biobío y selección del área de estudio**

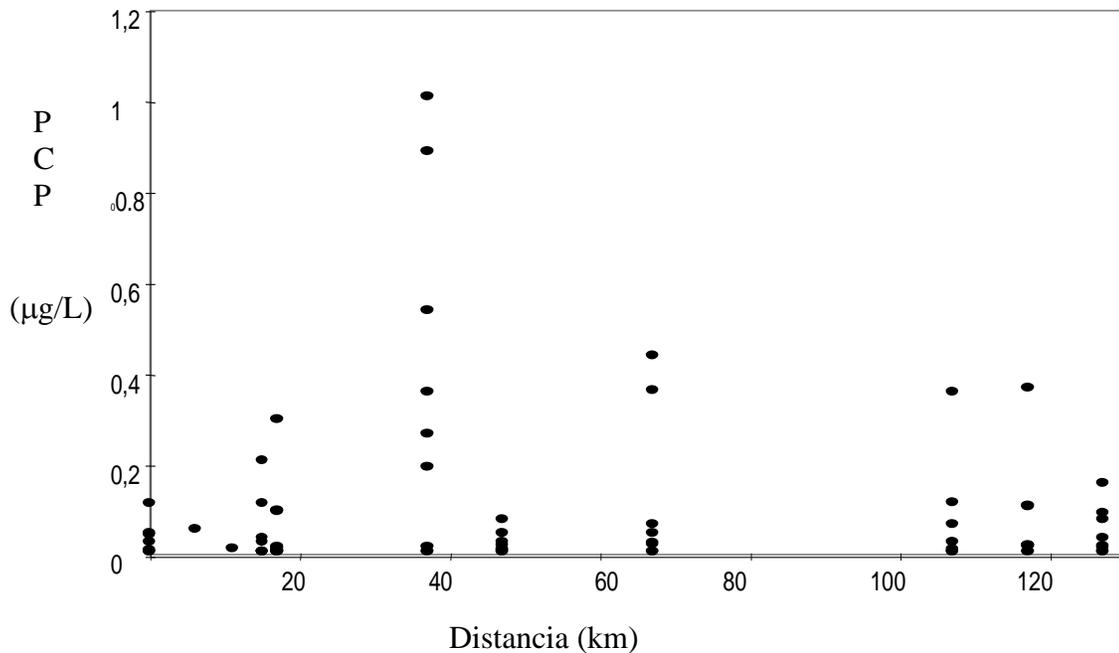
El área comprendida entre Negrete y Laja, es considerada una zona de gran potencialidad de desarrollo urbano, agrícola e industrial; y en ella es de interés la aplicación de herramientas de gestión de la calidad del agua, como lo son los modelos de calidad del agua (López 1999). En la Región VIII, cinco empresas de celulosa y papel descargan en el río Biobío. Cuatro de ellas se encuentran localizadas en la zona comprendida entre Negrete y el río Laja (González 1999), las empresas de celulosa y papel que utilizan cloro en sus procesos de blanqueo, son productoras de compuestos orgánicos clorados como lo son: 2,4,6-TCP y PCP, estos clorofenoles se han detectado en suelos, agua y sedimentos, y su presencia es peligrosa para la biota y también para el hombre debido a su elevada toxicidad y escasa susceptibilidad a las

transformaciones biológicas normales (Hägglom 1990; Hicks et al. 1990; Parra et al. 1993; Wegman and van der Broek 1983; WHO 1987, 1989). Las descargas localizadas en este tramo del río corresponden a las que podrían afectar el abastecimiento de agua potable de las comunas de Concepción, Talcahuano y San Pedro de la Paz. Las plantas localizadas en este tramo producen pulpa química kraft blanca y papel periódico con los procesos y sistemas de tratamiento indicados en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1. Plantas para producción de pulpa química kraft y papel periódico en la cuenca del río Biobío 1999 (modificada de González 1999).**

Ubicación de la Planta	Características de proceso		Sistemas de Tratamiento
	Cocción	Blanqueo	
Laja	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Digestor Batch, Cocción convencional, sin predesignificación</li> <li>• Digestor Continuo, convencional, con opción conversión ITC, MCC, con predesignificación (1997)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cloro elemental</li> <li>• 20% sustitución con ClO<sub>2</sub> en 1<sup>a</sup> etapa.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Primario (sedimentación).</li> </ul>
Mininco	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Digestor Continuo, Cocción Extendida Modificada (MCC), con predesignificación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 50% sustitución con ClO<sub>2</sub> en 1<sup>a</sup> etapa</li> <li>• Secuencia ECF</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Primario (sedimentación)</li> <li>• Secundario (laguna de aireación)</li> </ul>
Nacimiento 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cocción Convencional, con predesignificación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 30% sustitución con ClO<sub>2</sub> en 1<sup>a</sup> etapa</li> <li>• Secuencia ECF</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Primario (sedimentación)</li> </ul>
Nacimiento 2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción mecánica de papel periódico</li> </ul>		

De los datos de monitoreo del río Biobío (Parra 1998) se analizan los valores encontrados para el PCP. La Figura 1.2. muestra los valores observados del PCP desde la estación Biobío en Coihue (BB-4, km 0) hasta la estación Biobío en la desembocadura (BB-13, km 125). Considerando la futura norma de calidad chilena, en sus clases 1 y 2, con un valor límite de  $0,5 \mu\text{g/l}$ , algunos puntos de muestreo estarían sobre ese valor.



**Figura 1.2.** Concentraciones de PCP encontradas en el río Biobío (López 1999).

El tramo de aproximadamente 48 km a estudiar corresponde al sector de Negrete al río Laja. Debido a que un estudio de todo el tramo requiere una mayor asignación de recursos, del mismo se seleccionaron para este estudio, los subtramos de Coihue y Laja.

Coihue es parte del área de Santa Bárbara hasta río Vergara, el cual corresponde a 40 km de la zona terminal del sector de ritrón (Angulo 1993). En esta zona el río tiene

menor pendiente que la anterior, los sectores de remansos y rápidos se suceden de manera más espaciada y los bolones del fondo son de tamaño menor. En esta zona, gran parte de la vegetación ribereña ha sido reemplazada por plantaciones forestales y áreas agrícolas, por lo cual, es una zona más asoleada que la anterior. Este tramo del Biobío recibe dos ritrones afluentes, correspondientes a los ríos Duqueco y Bureo (Parra 1998).

Laja, corresponde a una parte del área del río Vergara hasta Santa Juana, de 80 km, que incluye la parte alta del sector potamal (Angulo 1993) del río Biobío. En este sector el lecho del río se expande considerablemente y pierde pendiente, por lo cual es un sector muy asoleado y la sedimentación se incrementa, por lo cual el fondo de bolones es reemplazado por extensos bancos de arena. En esta zona el flujo deja de ser turbulento como en el tramo anterior, pasando a ser laminar. Este tramo recibe a los principales tributarios del Biobío, correspondientes a los ríos Laja y Vergara. También recibe los aportes de la subcuenca del río Guaqui (Parra 1998).

Como se ha descrito, se eligieron los subtramos de Coihue y Laja, debido a que muestran características distintas del río Biobío en el tramo de Negrete a Laja, (final de la zona de ritrón e inicio de la zona de potamón, respectivamente).

Posterior a la revisión de las propiedades de transporte, destino y degradación del PCP y 2,4,6TCP y al analizar los factores físico-químicos como el pH y temperatura del río Biobío, se puede deducir que en el subtramo de Laja las reacciones no asociadas al transporte advectivo-dispersivo que dominan la distribución y degradación de estos compuestos organoclorados son: la biodegradación, fotólisis, adsorción, volatilización. Debido a los diferentes usos que tiene el río Biobío y los efectos a la salud y al medio ambiente de los contaminantes antes mencionados, es importante la utilización de un

modelo de calidad del agua para dos subtramos del río Biobío, afectado por la actividad industrial; que permita determinar la capacidad autodepurativa de estos contaminantes en el río.

## **1.6. Hipótesis**

El desarrollo de esta investigación se sustenta bajo la siguiente hipótesis de trabajo:

Las reacciones, no asociadas al transporte advectivo-dispersivo, que dominan el proceso autodepurativo del pentaclorofenol y el 2,4,6-triclorofenol en ríos, son: biodegradación, volatilización, fotólisis y adsorción al sedimento; por lo tanto como fenómenos cuantificables, de acuerdo a su cinética y las condiciones hidrodinámicas del río, es posible aplicar un modelo de calidad del agua en el río Biobío, que permita predecir las concentraciones de estos compuestos organoclorados bajo la condición más crítica de calidad de agua del río (caudal mínimo).

## **1.7. Objetivos**

**1.7.1. Objetivo general.** Investigar los mecanismos de autodepuración de PCP y 2,4,6-TCP en el río Biobío entre Negrete y Laja. Considerado, dos subtramos con características hidrodinámicas y físico-químicas distintas y condiciones críticas de descarga.

### **1.7.2. Objetivos específicos:**

- Identificar y determinar las constantes cinéticas de los principales mecanismos de autodepuración de PCP y 2,4,6-TCP en las zonas de estudio.
- Aplicar un modelo matemático que permita proyectar el comportamiento de PCP y 2,4,6-TCP, bajo la condición más crítica de calidad del agua del río (caudal mínimo) en las zonas de estudio.

- Determinar coeficientes del modelo aplicado, con datos obtenidos *in situ* de ensayos con trazadores en el río Biobío, y de ensayos obtenidos en laboratorio (para el sector de Laja).
- Determinar si bajo las condiciones más críticas de descarga de 2,4,6-TCP y PCP se cumple con la futura norma de calidad futura para el PCP y para el 2,4,6-TCP con las normas de la Organización Panamericana de la Salud.

### **1.8. Referencias**

Andreoni V, Baggi G, Colombo M, Cavalca M, Zangrossi M, Bernasconi S (1998) Degradation of 2,4,6- TCP by a specialized organism and by indigenous soil microflora: bioaugmentation and self-remediability for soil restoration. *Lett Appl Microbiol* 27: 86-92

Angulo M (1993) Estimación de la Capacidad de Autodepuración del río Bio Bio (Chile) a través de la validación y aplicación del modelo QUAL2E, Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales. Universidad de Concepción, Chile, p184

Anon (U.S. EPA) (1979) Water-related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants. Vol. II. U.S. Environ. Prot. Ag. Rept. No. EPA-440/4-79-0279

Aranda C, Godoy F, González B, Holmo J and Martínez M (1999) Effects of glucose upon 2,4,6-trichlorophenol degradation by *Pseudomonas paucimobilis* S37 cells in a no-growth state. *Microbios* 100:73-82

Beltaos S (1980) Transverse mixing tests in natural streams. *J Hydraul Div, Am Soc Civ Eng* 106: 1607-1625

Boxall JB, Guymer I (2001) Estimating transverse mixing coefficients. *Water and Maritime Engineering* 148: 263-275

Boxall JB, Guymer I, Marion A (2002) Locating outfalls on meandering channels to optimize transverse mixing. *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management* 16: 194-198

Boxall JB, Guymer I (2003) Analysis y prediction of transverse mixing coefficients in natural channels. *J Hydraul Div, Am Soc Civ Eng* 129:129-139

Canonica S, Jans UM, Stemmler K, Hoigne J (1995) Transformation kinetics of phenols in water: photosensitization by dissolved organic material and aromatic ketones. *Environ Sci Technol* 29: 1822-1830

Canonica S, Hellrung B, Wirz J (2000) Oxidation of phenols by triplet aromatic ketones in aqueous solution. *J Phys Chem A* 104: 1226-1232

Cerda F, Godoy F, García A, Aranda C, Martínez M (1997) Effects of pentachlorophenol upon the expression of outer membrane proteins, and role of exopolysaccharide and lipopolysaccharide in the tolerance of *Pseudomonas fluorescens* to this compound. *Microbios* 90:79-85

Chapra SC (1997) *Surface Water-Quality Modeling*. The McGraw-Hill Companies, Inc, New York

Chen ST, Dong J, Berthouex PM, Boyle WC (2000) Fate of Pentachlorophenol (PCP) in an Anaerobic Digester. *Water Environ. Res.* 72:201-206

Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA) (1997). Proyecto: Instructivo de calidad para la protección de las aguas continentales superficiales. Santiago, Chile

Correa J (2000) Degradación de 2,4,6-triclorofenol en microcosmos de río por *Pseudomonas paucimobilis* S37 y *Burkholderia cepacia* PZK, tesis para optar al grado de Licenciado en Biología. Universidad de Concepción, Concepción, Chile, p 29

Cort T, Bielefeldt A (2000) Effects of Surfactants and Temperature on PCP Biodegradation. *J Environ Eng* 126:635-643

Christodoulatos C, Mohiuddin M (1996) Generalized models for prediction of pentachlorophenol adsorption by natural soils. *Water Environ Res* 68:370-378

Fall C, Chaouki J, Chavarie C (2000) Desorptive behavior of pentachlorophenol and phenantrene in soil-water systems. *Water Environ Res* 72:162-179

Gao JP, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A (1998a) Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Res* 32:1662-1672

Gao JP, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A (1998b) Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (southern Germany). II: Competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon *Water Res* 32:2089-2094

Godoy F, Zenteno P, Cerda F, González B, Martínez M (1999) Tolerance to trichlorophenols in microorganism from polluted and pristine site of a river. *Chemosphere* 38:655-667

González P, Espinoza F, Zaror C (1994) Mecanismos físico-químicos en la depuración natural de compuestos organoclorados disueltos en aguas superficiales, III Jornadas de Hidráulica F. J. Domínguez, Sociedad Chilena de Ingeniería Hidráulica. pp: 321-329

González P (1999) Desarrollo de un modelo conceptual para la toma de decisiones en gestión ambiental de la industria de pulpa química kraft blanca, Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales. Universidad de Concepción, Chile, p 276

Hägglom M (1990) Mechanism of bacterial degradation and transformation of chlorinated monoaromatic compounds. *J Bas Microbiol* 30: 115-141

Hicks RJ, Stosky G, Van Voris P (1990) Review and evaluation of the effects of xenobiotics chemical on microorganisms in soil. *Adv Appl Microbiol* 35: 195-253

Kirk-Othmer (1993) *Encyclopedia of Chemical Technology Volume 6*. Wiley-Interscience Publication, New York

Kiefer MC, Hengraprom S, Knuteson S (1998) Organochlorines: Analysis of the Chlorophenol group. *Environ Eng Sci* 845:1-14

Kiely G (1999) *Ingeniería Ambiental: Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión*. McGraw-Hill/Interamericana de España, Madrid

Klopffer W, Kaufmann G, Rippen G, Poremsky HJ (1982) A laboratory method for testing the volatility from aqueous solution: first results and comparison with theory. *Ecotoxicol Environ Safe* 6:545-559

Lau YL, Krishnappan BG (1981) Modeling transverse mixing in natural streams. *J Hydraul Div, Am Soc Civ Eng* 107: 209 –226

Link O (1998) Estimación de la capacidad de reaireación en ríos, aplicación al río Biobío, Memoria de título de Ingeniería Civil. Universidad de Concepción, Chile p 99.

Lo KV, Zhu CM, Cheuk W (1998) Biodegradation of Pentachlorophenol by flavobacterium species in batch and immobilized continuous reactors. *Environ Technol* 19:91-96

López A (1999) Stochastic Water Quality Models, Solution, Calibration and Application, Tesis para optar al grado de Doctor, Facultad de Ingeniería Civil y Ambiental. Cornell University, New Jersey, p 149

Martínez MA (1995) Interacción entre Bacterias Aisladas desde el Río Bio Bio y Compuestos Cloroaromáticos, tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales. Universidad de Concepción, Chile, p 126

Martínez MA, Campos A, García A, González CL (1999) Marine Bacteria Tolerant to Chlorophenols. *Bull Environ Contam Toxicol* 62:272-277

Martínez MA, Baeza J, Freer J, Rodríguez J (2000) Chlorophenol tolerant and degradative bacteria isolated from a river receiving pulp mill discharges. *Toxicol Environ Chem* 77:159-170

Mihelcic JR (2001) Fundamentos de Ingeniería Ambiental. Limusa Wiley. México, D.F.

Mingelgrin U, Gerstl Z (1983) Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils. *J Environ Qual* 12: 1-11

Mohn H, Puhakka JA, Ferguson JF (1999) Effects of electron Donors on degradation of pentachlorophenol in a methanogenic fluidized bed reactor. *Environ Technol* 20: 909-920.

Moneris MM, Doménech PM (1999) Modelación de la Calidad del Agua. Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, p 172

Moser C, Hinze E, King J, Leong D (1994) On-site chemical complexes for ECF bleaching. TAPPI International Pan Pacific Conference, pp:121-124

Mulligan AE, Brown LC (1998) Genetic Algorithms for Calibrating Water Quality Models. J Environ Eng 124:202-211

Navia R, Diez MC, Lorber KE (2002) Remediation of sites contaminated with chlorophenols. In: Altlastensanierung, Sanierung von Bergbaualtlasten, Thermische Verwertung von Abfällen, Managementsysteme, Ökobilanzierung und Prozessoptimierung. Lorber et al. (Hrsg.), Verlag Glückauf, Essen, Deutschland, p 358

OECD (1981) Adsorption-Desorption. OECD Guideline for Testing of Chemical 106, Paris, Francia

Parra O, Chuecas L, Campos H, Vighi M, Vismara R (1993). Caracterización física y química y evaluación de la calidad del agua del río Biobío (Chile central). En: Evaluación de la calidad del agua y ecología del sistema limnético y fluvial del río Biobío, Serie Monografías Científicas Vol. 12. Centro EULA, Concepción, Chile, p160

Parra O, Valdovinos C, Figueroa R, Acuña A (1998) Programa de Monitoreo de la calidad del agua del sistema de Río Biobío. Iida fase: 1995-1997. Impresión Valverde, Concepción, Chile, p 41

Sabbah I, Rebhun M (1997) Adsorption-desorption of trichlorophenol in water-soil systems. Water Environ Res 69:1032-1038

Solomon K, Huggett R, Mackay D, McKague B (1996) A review and Assessment of the Ecological Risks Associated with the Use of Chlorine Dioxide for the Bleaching of Pulp. *Pulp and paper Canada* 97:35-44

Steinber LJ, Reckhow KH, Wolpert RL (1996) Bayesian Model for Fate and Transport of Polychlorinated Biphenyl in Upper Hudson River. *J Environ Eng* 122:341-349

Schnoor JL (1996). Environmental modeling, fate and transport of pollutants in water, air and soil. Wiley-Interscience Publications, New York, U.S.A.

Thomann RV, Mueller JA (1987) Principles of surface water quality modeling and control. Harper Collins Publishers, New York, U.S.A.

Valdovinos C (1999) Modelo de decaimiento térmico en sector de descarga de la planta industrial Laja-Segundo informe de avance. Universidad de Concepción, Chile, p 27

Vargas JL, Mellado M (1994) Estimación del coeficiente de dispersión longitudinal, aplicación al tramo de la planicie intermedia del río Biobío, III Jornadas de Hidráulica F. J. Domínguez, Sociedad Chilena de Ingeniería Hidráulica, pp: 333-348

Vargas JL (2000) Caracterización de la calidad del agua del río Biobío, entre las confluencias de los ríos Vergara y Laja y antecedentes para su modelación matemática, Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales. Universidad de Concepción, Chile, p 143

Vialaton D, Richard C (2002) Phototransformation of aromatic pollutants in solar light: photolysis versus photosensitized reactions under natural water conditions. *Aquat Sci* 64:207-215

Vidal G (1994) Biodegradación de compuestos tóxicos en efluentes de industrias de madera, Tesis para optar al grado de Doctor, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, p 267

Vidal G, Kennes C, Méndez R, Lema JM (1997) Degradación aerobia del 2,4,6 triclorofenol en efluentes de blanqueo de pulpa celulósica. *Afinidad* 54:207-212

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* 481:152-160

Videla S, Navarrete P, Vidal G (2003) Environmental issues of the Chilean Forest Industry. Seventh International Water Association Symposium on Forest Industry Wastewaters, Seattle (USA), June 1-4. PL20

Warrington PD (1996) Ambient water quality guidelines for chlorophenols. Ministry of Environment, Lands and Parks Province of British Columbia. Water Quality Branch, Water Management Division, Columbia, U.K.

Wegman RC, van der Broek HH (1983) Chlorophenols in river sediment in the Netherlands. *Water Res* 17: 227-230

WHO (1987) Pentachlorofenol. Environmental Transport, Distribution, and Transformation. *Environmental Health Criteria* 71:51-60.

WHO (1989) Chlorophenols other than Pentachlorofenol. Environmental Transport, Distribution and Transformation. *Environmental Health Criteria* 93:55-69

You CN, Liu JC (1996) Desorptive behavior of chlorophenols in contaminated soils. *Water Sci Technol* 33:263-270.

## **2. MECANISMOS DE TRANSFORMACIÓN: BIODEGRADACIÓN Y FOTÓLISIS**

Distintos procesos interactúan para transformar los contaminantes en los cuerpos de agua naturales. Algunos se descomponen debido a la exposición de la luz solar (fotólisis), a través de reacciones químicas (i.e., hidrólisis) o degradación bacteriana (biodegradación) (Chapra 1997).

Cuando los clorofenoles son descargados en cuerpos acuáticos sufren un proceso de fotólisis, especialmente a altos pH (Callahan et al. 1979; Irwin et al. 1997; Weiss et al. 1982). La biodegradación puede ser significativa, luego de un periodo de aclimatación de estos compuestos a los microorganismos del sistema (Irwin et al. 1997). En este capítulo se estudiarán los mecanismos de biodegradación y fotólisis en el río Biobío, que actúan en la descomposición de compuestos orgánicos, específicamente los clorofenoles. Para posteriormente calcular las constantes de primer orden de biodegradación y fotólisis del 2,4,6-TCP y PCP, que serán considerados en la modelación de la calidad del agua en los subtramos de estudio, y con esto, predecir valores de los compuestos estudiados bajo el escenario más crítico.

### **2.1. Biodegradación**

**2.1.1. Introducción.** Los clorofenoles son compuestos ambientalmente tóxicos, persistentes, bioacumulables (Fewson 1988) los cuales son secundariamente producidos por la industria de blanqueo de celulosa. Los procesos de blanqueo de este tipo de industrias pueden utilizar cloro y/o dióxido de cloro en su estado oxidativo. Los efluentes resultantes de los procesos de blanqueo contienen varios compuestos organoclorados los cuales son descargados al ambiente (Kringstad and Linstöm 1984;

Earl and Reeve 1990). Algunos de estos clorofenoles están incluidos en la lista de compuestos tóxicos y recalcitrantes, suministrada por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. Entre ellos el PCP ( $C_6HCl_5O$ ) se produce principalmente por la cloración de fenoles en la presencia de catalizador ácido de Lewis, los catalizadores más utilizados son el cloruro de aluminio ( $AlCl_3$ ) y el cloruro férrico ( $FeCl_3$ ) (Kirk-Othmer 1993). Los compuestos altamente clorados tales como el pentaclorofenol ( $\log(K_{ow}) \approx 5$ ) son considerados hidrofóbicos y, por lo tanto, bioacumulables (Aranda 1999; Chen et al. 2000; González 1999). Así el pentaclorofenol resulta el más tóxico de los fenoles clorados. Se ha propuesto un “Factor Equivalente de Toxicidad (TEF)”, para compuestos fenólicos clorados basados en estimaciones de toxicidad crónica. En esta escala se asigna al PCP el valor de 1,0 (Vidal 1994).

Por otra parte el 2,4,6-TCP ( $C_6H_3Cl_3O$ ) se encuentra entre los componentes mayoritarios de los efluentes de la industria de blanqueo de celulosa (Andreoni et al. 1998). Puede ser producido directamente del fenol, los dos precursores reales son el 2,4-diclorofenol (2,4-DP) y el 2,6-diclorofenol (2,6-DP). La cloración del 2,6-DP clorando a  $70^\circ C$  produce solo el 85% de 2,4,6-TCP. Un 15% de la mezcla está hecha de 2,4,5,6,6-pentacloro-2-ciclohexano-1-uno (Kirk-Othmer, 1993). A pesar de su intrínseca toxicidad, la degradación de este compuesto ha sido descrita por Aranda et al. (1999) y Martínez et al. (2000).

Aranda et al. (1999) y Martínez et al. (1999) detectaron en un río contaminado con clorofenoles, bacterias con la habilidad de degradar estos compuestos. Sin embargo, ellos no evaluaron el potencial de autodepuración presente en este ambiente. También, con el objeto de predecir el comportamiento de estos compuestos, es importante

considerar la cinética de biodegradación en el río; esto no ha sido determinado en la actualidad. La cinética de Andrew's (1) fue utilizada para describir la inhibición del 2,4,6-TCP y evaluar la constante de inhibición (Gu and Korus 1995); Wang and Loh, 2000; Reardon et al. 2000), considerando una velocidad inicial de degradación del substrato ( $r_s$ ) para cada concentración evaluada (Vidal et al. 1997)

$$r_s = -\frac{dS}{dt} = \frac{X \mu_m}{Y_{x/s}} \cdot \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad 2-1$$

donde:

S: Concentración del substrato

X: Concentración de células

$K_s$ : Constante de saturación media de Monod

$K_i$ : Constante de inhibición

$\mu_m$ : Velocidad máxima de crecimiento

$Y_{x/s}$ : Producción celular

El objetivo de ese estudio es el de investigar la biodegradación de PCP y 2,4,6-TCP por bacterias aerobias presentes en los sedimentos y agua de un sector del río Biobío contaminado con compuestos clorofenólicos provenientes de la industria de blanqueo de celulosa y papel. También se determinó, el modelo cinético de degradación de 2,4,6-TCP del microcosmos y además de cepas bacterianas aisladas del sedimento del río. El coeficiente de biotransformación de primer orden fue determinado, para ser utilizado como dato de ingreso al programa de calidad de agua del Grupo de modelación matemática y resolución numérica (GMMCARN 2002), y determinar el comportamiento (transporte y destino) de este contaminante en el subtramo de Laja del río Biobío.

### **2.1.2. Materiales y Métodos**

**2.1.2.1. Toma de muestras.** El agua y sedimento del río Biobío fueron seleccionados debido a que contienen clorofenol proveniente de las descargas de las industrias de blanqueo de celulosa y papel (Godoy et al. 1999). La muestra de agua se embotello en un envase ámbar de capacidad de 3,785 l y el sedimento fue obtenido con una draga Petite Ponar (área de dragado = 225 cm<sup>2</sup>) a 15 m de la ribera derecha del río, aproximadamente, 1000 m aguas abajo de una descarga de efluente de industria de blanqueo de celulosa. Los microorganismos en el sedimento de esta localidad se asume que han sido expuestos a los clorofenoles. En investigaciones anteriores, varias cepas bacterianas, capaces de degradar clorofenoles, fueron aisladas en esta área (Godoy et al. 1999; Martínez et al. 2000).

**2.1.2.2. Preparación de las soluciones.** Una solución stock de 2 000 mg/l de 2,4,6-TCP y otra de PCP (Sigma Company, St Louis, U.S.A.) en una solución 0,1N NaOH, cada una, fueron preparadas con el objetivo de exponer al agua y sedimento del río, a los respectivos contaminantes y determinar la capacidad de biodegradar del microcosmos y de cepas aisladas de estos medios. Adicionalmente, se elaboró una solución de medio mineral (MM) (composición del MM: 7 g/l Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,8 g/l (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 3 g/l KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). El MM fue colocado en un autoclave (20 min a 105 °C) y luego se le adicionó 2,5 ml de 1 mol/l MgSO<sub>4</sub>, 2,5 ml de 36 mmol/l FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, y 2,5 de solución de elemento traza (Andreoni et al. 1998).

**2.1.2.3. Ensayos de biodegradación y viabilidad bacteriana.** Primero se realizó un ensayo exploratorio para determinar si las bacterias del microcosmos de la columna de agua y del sedimento del río eran capaces de degradar el 2,4,6-TCP y el PCP,

respectivamente. El diseño experimental consistió en colocar en reactores por lote (batch) 100 ml de agua del río con concentraciones de 10 mg/l de 2,4,6-TCP y PCP en frascos tipo Erlenmeyer (250 ml), respectivamente. Por otra parte, 50 g de sedimento del río y 50 ml de agua estéril de-ionizada fueron colocados en frascos tipo Erlenmeyer (250 ml) con concentraciones de 10 mg/l de 2,4,6-TCP y PCP, respectivamente. Estos ensayos se realizaron en duplicado con sus correspondientes controles bióticos y abióticos, tanto para el ensayo con agua del río y el contaminante. El control biótico consistió en agua del río solamente y el control abiótico agua del río esterilizada. Para el ensayo con sedimento, el control biótico consistió en agua estéril de-ionizada con sedimento y el abiótico en agua estéril de-ionizada con sedimento esterilizado (posteriormente se explica el tratamiento de esterilización, utilizado en todos los ensayos). Además, se realizaron ensayos con la misma concentración de clorofenoles y con la misma proporción de sedimento: agua (pero totalmente estériles) de modo de considerar el fenómeno de adsorción. Los frascos fueron incubados en un agitador a 150 r.p.m., en ausencia de luz a  $20 \pm 2$  °C. La variación de concentraciones de PCP y 2,4,6-TCP fue analizada de acuerdo al procedimiento descrito en esta sección, durante un período de 10 días.

De acuerdo a los resultados del ensayo exploratorio, se procedió a realizar experimentos de biodegradación con el sedimento del río y el 2,4,6-TCP.

Los ensayos de biodegradación de 2,4,6-TCP en el sedimento, se realizaron en sistema batch. 50 g de sedimento (S) y 50 ml de agua estéril de-ionizada fueron colocados en Erlenmeyer de 250 ml de volumen. Con el objeto de evaluar el fenómeno de adsorción de 2,4,6-TCP, el sedimento fue tratado de dos formas diferentes: autoclavado (AS) y calcinado (CS). Para el AS, el sedimento fue esterilizado en un autoclave (20 min a 105

° C) y en el caso del CS, el sedimento fue calcinado (3 h a 550°C) y esto permitió la determinación total del contenido orgánico de sedimento de acuerdo a Mills (1978). El MM fue añadido a cada uno de los tres ensayos (a concentraciones de 10, 20 y 40 mg/l de 2,4,6-TCP respectivamente). Todos los ensayos fueron realizados en triplicado. Los frascos fueron incubados en un agitador a 150 r.p.m., en ausencia de luz a  $20 \pm 2$  °C. La variación de concentración de 2,4,6-TCP fue analizada de acuerdo al procedimiento descrito en esta sección, durante un período de 3 días.

Para la determinación de las cinéticas de biodegradación de las bacterias aisladas y del microcosmos del sedimento se realizaron los siguientes ensayos:

Las bacterias aisladas (el procedimiento de aislamiento se describe más adelante) fueron incubadas en frascos Erlenmeyer (250 mL) a 20 °C con agitación constante (150 r.p.m.) de acuerdo a Godoy et al. (1999). El medio mínimo fue añadido a cada uno de los 5 frascos (que contenían respectivamente 20, 40, 100, 175 y 260 mg/l de 2,4,6-TCP)— el MM y el 2,4,6-TCP fueron la única fuente de carbón y energía. Por otra parte se investigó la biodegradación de 2,4,6-TCP utilizando caldo R2A con el objeto de evaluar el comportamiento de crecimiento de la cepa bacteriana. Para este propósito se usaron frascos Erlenmeyer con un contenido (100ml) de caldo R2A diluido con suplemento de 20 mg/l de 2,4,6-TCP y como control ensayos sin clorofenol. Las muestras de cada frasco para análisis de la biodegradación de 2,4,6-TCP y el crecimiento bacteriano, fueron analizadas después de 0, 12, 20, 36, 60, 84, 108, 132 y 156 horas. La concentración de 2,4,6-TCP fue calculada de acuerdo a las técnicas analíticas descritas más adelante. La viabilidad bacteriana fue determinada en platos de agar R2A e incubadas a 25 °C por 5 días (Herbert 1990; Godoy et al. 1999; Martínez et al. 1999).

Todos los experimento fueron realizados en triplicado.

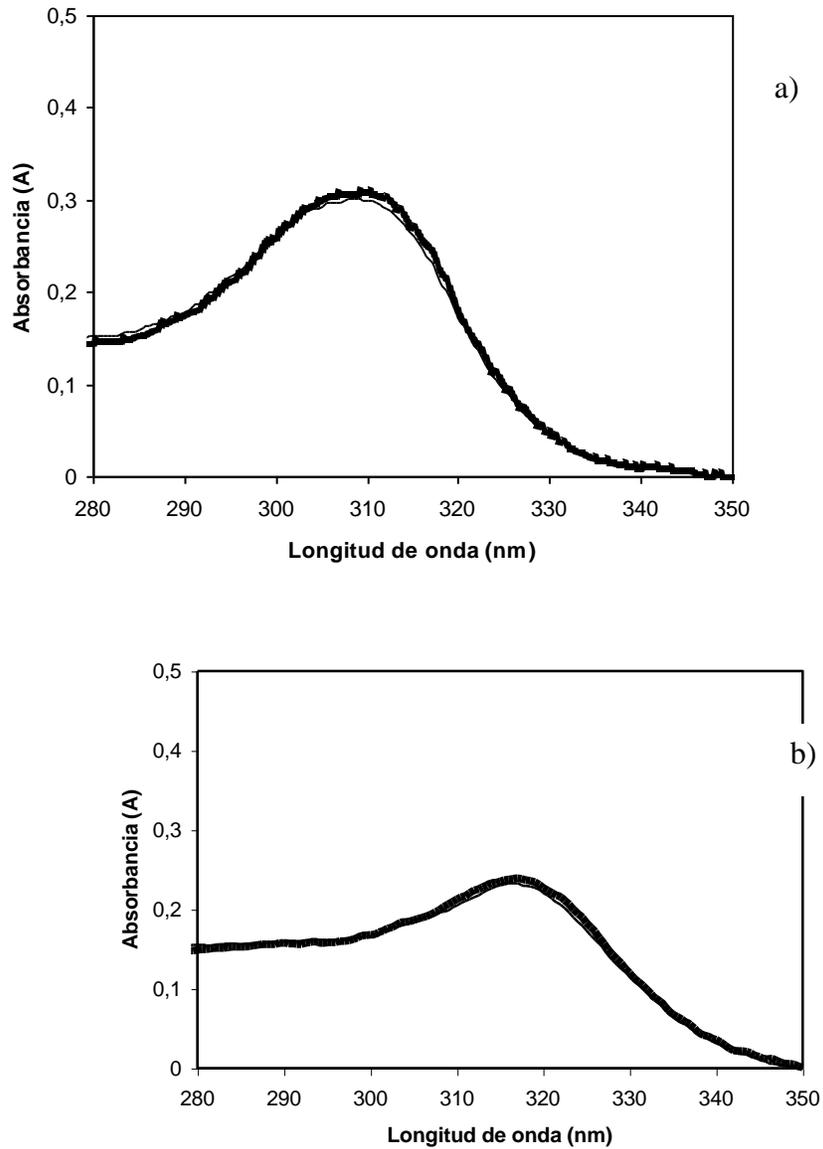
Las bacterias del microcosmo fueron incubadas en frascos Erlenmeyer (250 ml) a 20 °C con agitación constante (150 r.p.m.). A los reactores con agua estéril y sedimento del río (en la misma relación agua:sedimento que se presentó en los reactores con S) se le añadieron concentraciones de 20, 40, 80, 155, 188, 270, 330, 560 y 630 mg/l de 2,4,6-TCP. Las muestras de cada frasco para análisis de la biodegradación de 2,4,6-TCP y el crecimiento bacteriano, fueron analizadas después de 0, 12, 20, 36, 60, 84, 108, 132 y 156 horas. La concentración de 2,4,6-TCP fue calculada de acuerdo a las técnicas analíticas descritas posteriormente. Todos los experimento fueron realizados en duplicado.

**2.1.2.4. Aislamiento de la cepa bacteriana.** Con el objeto de aislar la cepa bacteriana capaz de degradar el 2,4,6-TCP presente en los reactores con S en lote, las muestras obtenidas después de 3 días de incubación fueron colocadas en platos con agar R2A e incubadas por 48 h a 30°C. Las colonias bacterianas con diferentes características morfológicas fueron seleccionadas y frecuentemente revisadas en cuanto a pureza en los platos de agar con R2A, y luego caracterizada por el tipo de cepa Gram. Los bacilos Gram negativos fueron caracterizados por su capacidad oxidativa o fermentativa en un medio en glucosa H<sub>2</sub>S (Ward et al. 1986).

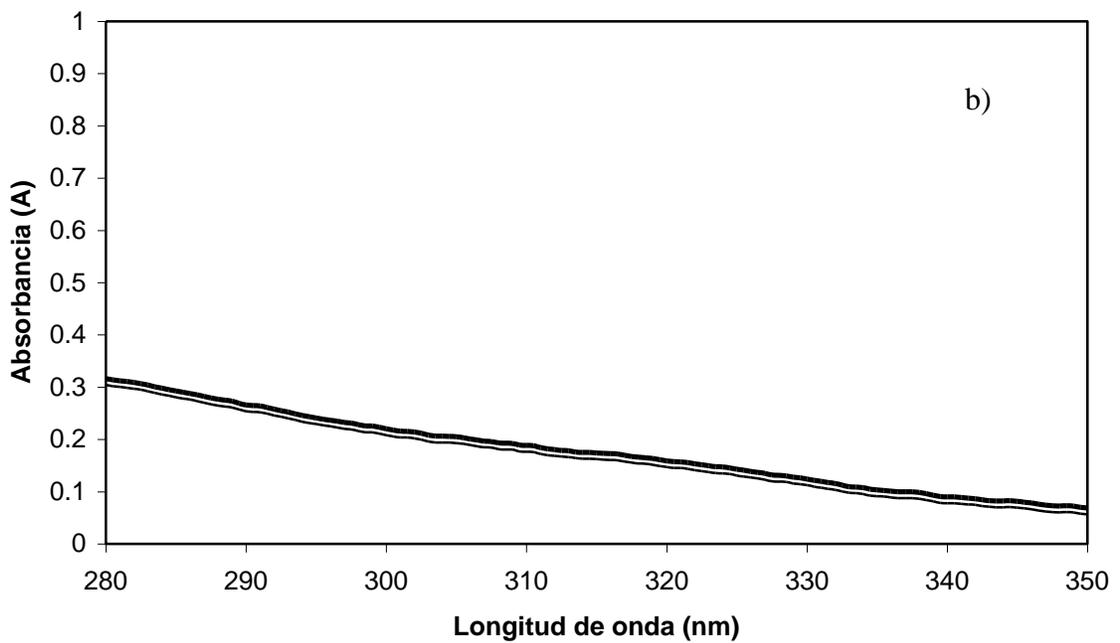
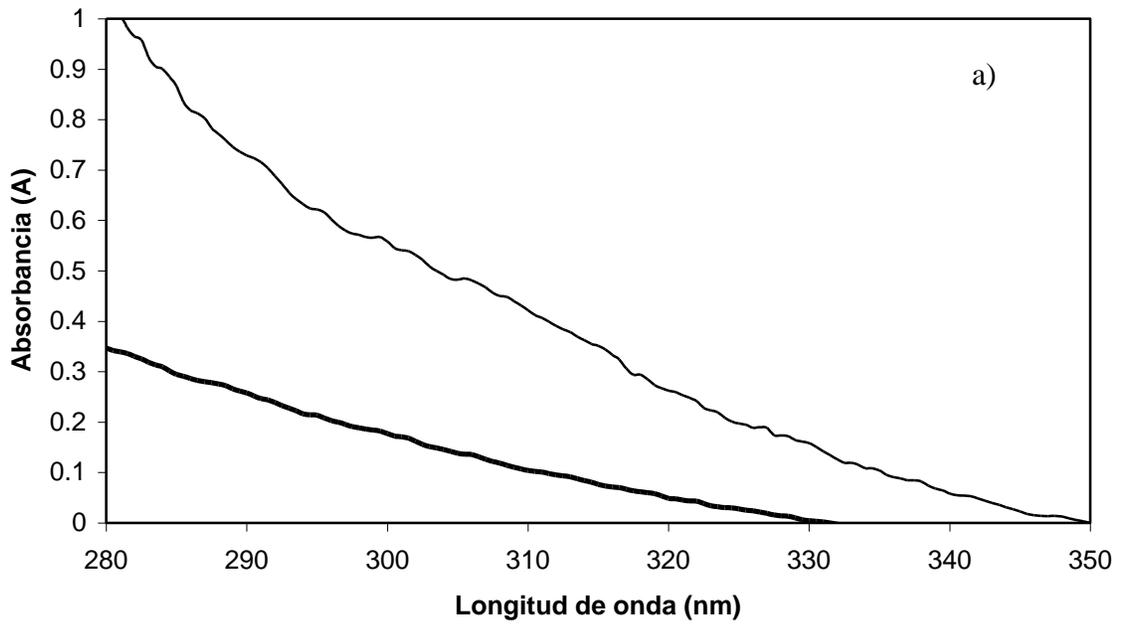
**2.1.2.5. Métodos analíticos.** Las concentraciones de 2,4,6-TCP fueron determinadas en la fase líquida para cada ensayo por espectrofotometría de acuerdo al procedimiento descrito por Aranda et al. (1999). Las extracciones de las muestras fueron realizadas de acuerdo a Veith and Kiwus (1977). La completa mineralización del 2,4,6-TCP fue confirmada por cromatografía líquida de alto rendimiento (High performance liquid

chromatography - HPLC) como lo detallan Andreoni et al. (1998).

**2.1.3. Resultados y Discusión.** Las Figura 2.1. y 2.2. muestran los resultados de los ensayos exploratorios en agua y sedimento.



**Figura 2.1.** Espectros UV de a) 2,4,6-TCP, b) PCP en agua al tiempo 0 días — y 10 días —.



**Figura 2.2.** Espectros UV de a) 2,4,6-TCP, b) PCP en sedimento al tiempo 0 días — y 10 días - .

Como es posible observar en los ensayos exploratorios en agua, los espectros UV a los 10 días tanto para el 2,4,6-TCP (Figura 2.1.a.) como para el PCP (Figura 2.1.b), no muestran cambios con respecto al tiempo cero (0 días). Un comportamiento similar se observó en los controles bióticos y abióticos. Esto significa que dentro de ese lapso de tiempo no hay actividad microbiana, en la columna de agua, que deba ser considerada de importancia para las cinéticas de transformación de 2,4,6-TCP y PCP en el río Biobío, y que posteriormente pueda ser considerada en el modelo de calidad de agua.

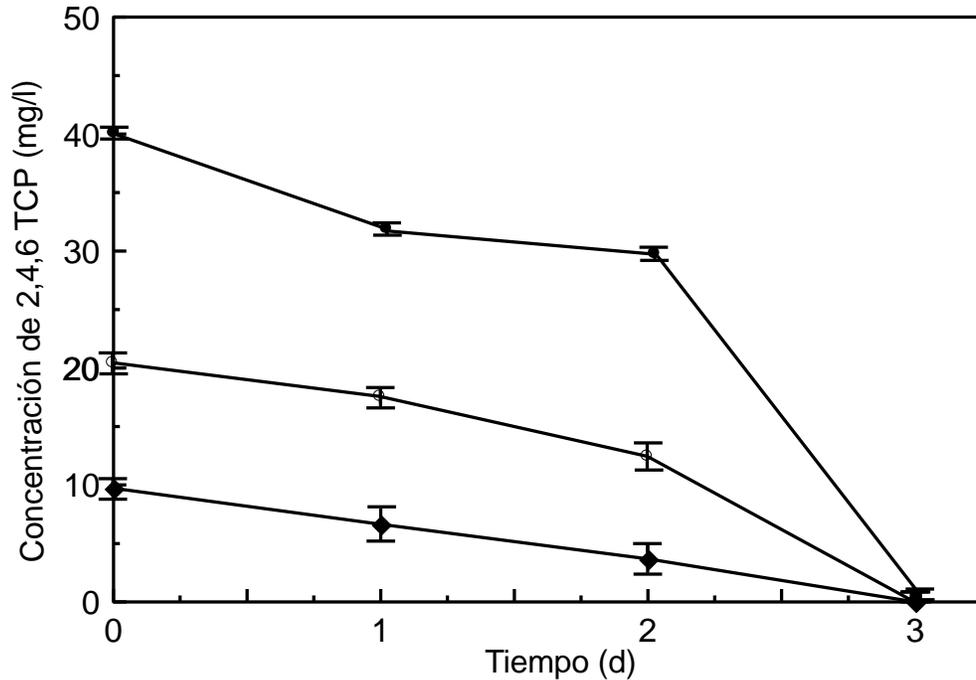
En el caso de los ensayos en sedimento, los espectros UV no cumplen con la curva típica de los espectros del 2,4,6-TCP y PCP, y esto se debe a que en la muestra se observa a simple vista la alta turbiedad, lo cual perturba el paso de la luz y por tanto cambia la forma del espectro. Sin embargo, a pesar de este inconveniente es posible observar que el PCP (Figura 2.2.b.) no sufre cambio a los 10 días. Caso contrario el del 2,4,6-TCP, en el cual el espectro se ve modificado a los 10 días (Figura 2.2.a.), debido a la actividad microbiana; en los controles abióticos no se observa este comportamiento.

El comportamiento del PCP se puede explicar por el hecho de que los compuestos altamente clorados tales como el pentaclorofenol ( $\log(K_{ow}) \approx 5$ ) son considerados hidrofóbicos y, por lo tanto, bioacumulables (González 1999). Así el pentaclorofenol resulta el más tóxico de los fenoles clorados, esto se debe a que, cuando el cloro se encuentra en presencia de compuestos orgánicos, induce a la formación de productos organoclorados con una alta recalcitrancia y, por ende, persistentes en el ambiente (Solomon et al. 1996). A medida que estos compuestos contienen un mayor grado de cloración, la recalcitrancia aumenta. Se ha propuesto un “Factor Equivalente de Toxicidad (TEF)”, para compuestos fenólicos clorados basados en estimaciones de

toxicidad crónica. En esta escala se asigna al PCP un valor de 1,0 (Vidal 1994). Después de lo explicado, es presumible que determinada cepa sea capaz de degradar un compuesto menos tóxico como el 2,4,6-TCP, y no así un clorofenol con mayor grado de cloración como el PCP. Por otro lado, en el sedimento también hay materia orgánica que puede actuar como cosustrato y con esto, disminuir la etapa lag y producir la biodegradación del tóxico en cuestión (Aranda et al. 1999). Es importante también considerar, que en el sedimento se puede encontrar una mayor densidad de actividad microbiana en el agua (Ascon-Cabrera et al. 1995).

Debido a los resultados del ensayo exploratorio, se consideró determinar el poder de biodegradación de 2,4,6-TCP del microcosmos del sedimento.

La Figura 2.3. muestra la cinética de biodegradación de 2,4,6-TCP por el sedimento proveniente del río Biobío. Después de 3 días de incubación, los resultados muestran una remoción total de TCP por el microcosmos del sedimento entre 10, 20 y 40 mg/l de este compuesto. La máxima velocidad de degradación (mg/l·h), calculada a través de la pendiente de cada cinética, indica que ella aumenta de 0,21 a 1,25 mg/l·h, en el mismo sentido que aumenta la concentración inicial de 10 a 40 mg/l de 2,4,6-TCP. El valor de la máxima velocidad de degradación indica que 40 mg/l no tiene un efecto inhibitorio. Se comprobó que la concentración del sedimento del río contaminado con clorofenol no es mayor a 3,7 µg/kg (Wegman and van den Broek 1983), por tanto, en esta sección, la actividad microbiana es suficiente para actuar sobre concentraciones superiores a estos valores que llegan con cargas esporádicas y accidentales a esta sección del río. También se detectó un aumento en la población bacteriana de 3 ciclos logarítmicos, después de 3 días de incubación.



**Figura 2.3.** Biodegradación de 2,4,6-TCP en sistemas en lote inoculados con sedimento de un río contaminado. Concentraciones iniciales: 40 (●), 20 (○) y 10 (◆) mg 2,4,6-TCP/l.

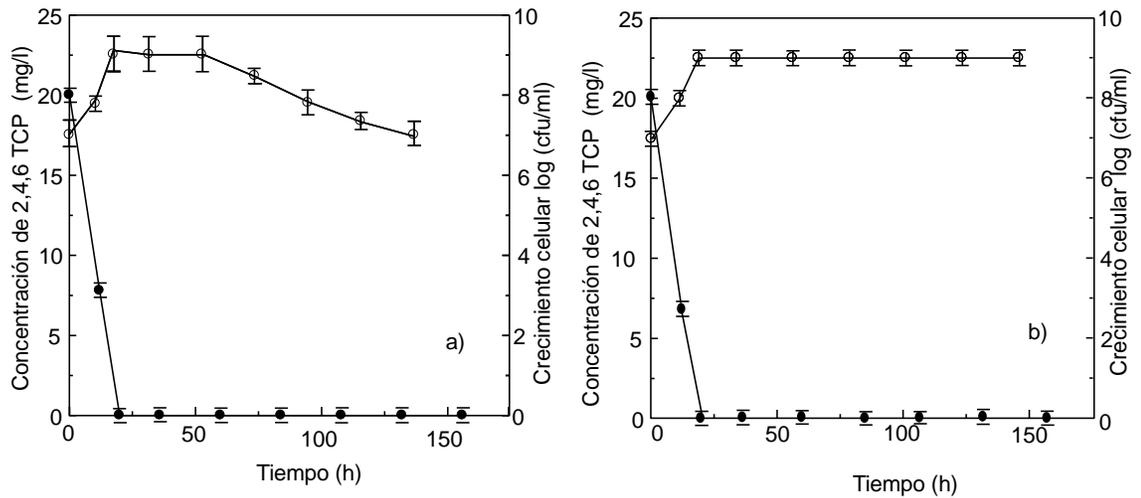
Estos resultados pueden ser explicados por el hecho de que los sedimentos estudiados reciben efluentes de industrias de blanqueo de celulosa y papel, que contienen clorofenoles; por consiguiente la población bacteriana esta adaptada y es capaz de tolerar y degradar el 2,4,6-TCP, resultados similares han sido previamente descrito por Godoy et al. (1999) y Martínez et al. (2000). Una caracterización de sedimentos muestra que una gran fracción de sedimentos consiste en compuestos inorgánicos, mientras que solo el 2,2 % corresponde a materia orgánica; según Gao et al (1998), esto indica un bajo contenido de materia orgánica asociada a este tipo de sedimento. Münster and Chróst (1990) y Aranda et al. (1999) indican que el substrato de fácil metabolización presente en el agua o sedimento es un factor importante para la capacidad autodepurativa de los ambientes contaminados, debido a su influencia en la degradación xenobiótica.

Por otra parte, no se detectó consumo de 2,4,6-TCP en los ensayos desarrollados con agua del río solamente (W). Estos resultados sugieren la importancia de la habilidad de la población bacteriana del sedimento, de degradar compuestos como el 2,4,6-TCP.

De la experiencia de adsorción en la cual AS fue utilizado como inóculo, se puede observar que el 27,63% del total del 2,4,6-TCP es adsorbido. Por otra parte, solo el 6,6% del total de 2,4,6-TCP es adsorbido en los ensayos con el inóculo CS. Estos resultados sugieren que la fracción baja de orgánicos en el sedimento juega un papel importante en la adsorción de los clorofenoles (21% aproximadamente). Resultados similares se encuentran en las investigaciones de Gao et al. (1998) y Fall et al. (2001).

Se puede concluir que la degradación principal del 2,4,6-TCP es debida a la actividad bacteriana, así como se han reportado en estudios previos (Godoy et al. 1999; Martínez et al. 1999; Martínez et al. 2000). Para corroborar esto se aisló un bacilo Gram negativo no fermentativo de los ensayos batch en que se comprobó que la cepa aislada era capaz de biodegradar 2,4,6-TCP, similares resultados han sido reportados por Godoy et al. (1999) y Martínez et al. (2000). Además, se determinó que la cepa aislada es capaz de degradar el clorofenol como única fuente de carbono y en la presencia de otra fuente de carbono.

La Figura 2.4. muestra la biodegradación de 20 mg/L de 2,4,6-TCP y la viabilidad del bacilo Gram negativo aislado del sedimento en caldo R2A a ¼ y MM. En ambos experimentos (Figura 2.4.a. y 2.4.b.), no se observa fase lag. En ambos casos el clorofenol fue completamente mineralizado por el bacilo Gram negativo después de 20 h.

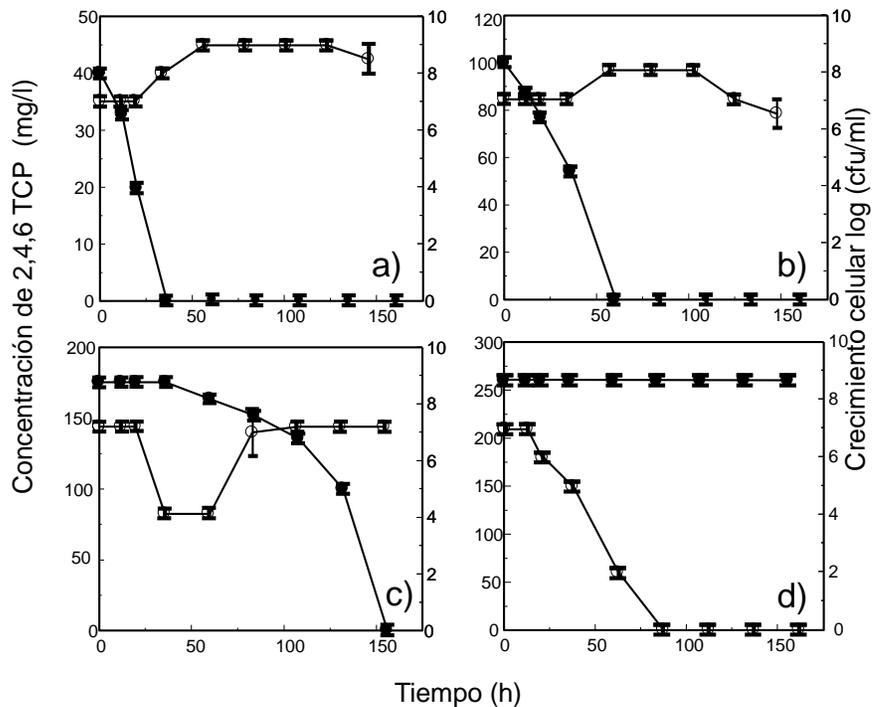


**Figure 2.4.** Degradación de 2,4,6-TCP (●) y crecimiento bacteriano (o) a 20 mg/l con a) como la única fuente de energía y carbón (MM) y b) caldo R2A a 1/4.

En los ensayos utilizando 2,4,6-TCP como la única fuente de carbono (Figura 2.4.a.), la velocidad de degradación inicial es de 0,77 mg/l·h y el recuento viable bacteriano desciende 2 ciclos logarítmicos, después de 50 horas de incubación. Sin embargo, en el caldo R2A (Figura 2.4.b.) después de 20 horas de incubación, los recuentos viables bacterianos mostraban valores de  $1,0 \cdot 10^9$  cfu/ml y constantes después de 20 horas de incubación, y la velocidad inicial de degradación es mayor 1,33 mg/l·h. Este resultado se puede explicar como una mejora en el estado metabólico, en el que el cosustrato protege a las bacterias de efecto tóxico del clorofenol (Aranda et al. 1999).

La Figura 2.5. muestra la capacidad de las bacterias de degradar 40, 100, 175 mg/l de 2,4,6-TCP hasta la mineralización a las 36, 84 y 156 horas, respectivamente. Concentraciones de 2,4,6-TCP fueron suministradas como la única fuente de carbón y energía en los ensayos. Las concentraciones de 2,4,6-TCP mayores de 260 mg/l no fueron

degradadas. Los ensayos con concentraciones iniciales de 2,4,6-TCP entre 40 mg/l (Figura 2.5.a.) y 100 mg/l (Figura 2.5.b.) muestran una degradación completa del clorofenol a las 36 y 60 horas respectivamente. Después, la biomasa puede crecer hasta  $1,0 \cdot 10^9$  cfu/ml. El aumento de la biomasa después de la degradación completa de 2,4,6-TCP ha sido descrita como una dinámica intracelular que generalmente se asocia con el metabolismo del fenol (Kim and Hao 1999). Un comportamiento distinto se muestra en el ensayo con 175 mg/l de 2,4,6-TCP (Figura 2.5.c.). Se observó una fase lag de cerca de 50 horas. Esto indica el efecto tóxico del clorofenol y su efecto inhibitorio en la actividad enzimática específica. Debido a esta razón, no se observó biodegradación sino hasta las 60 h. También, de 36 a 60 h la densidad de población disminuyó a  $1,0 \cdot 10^4$  cfu/ml.

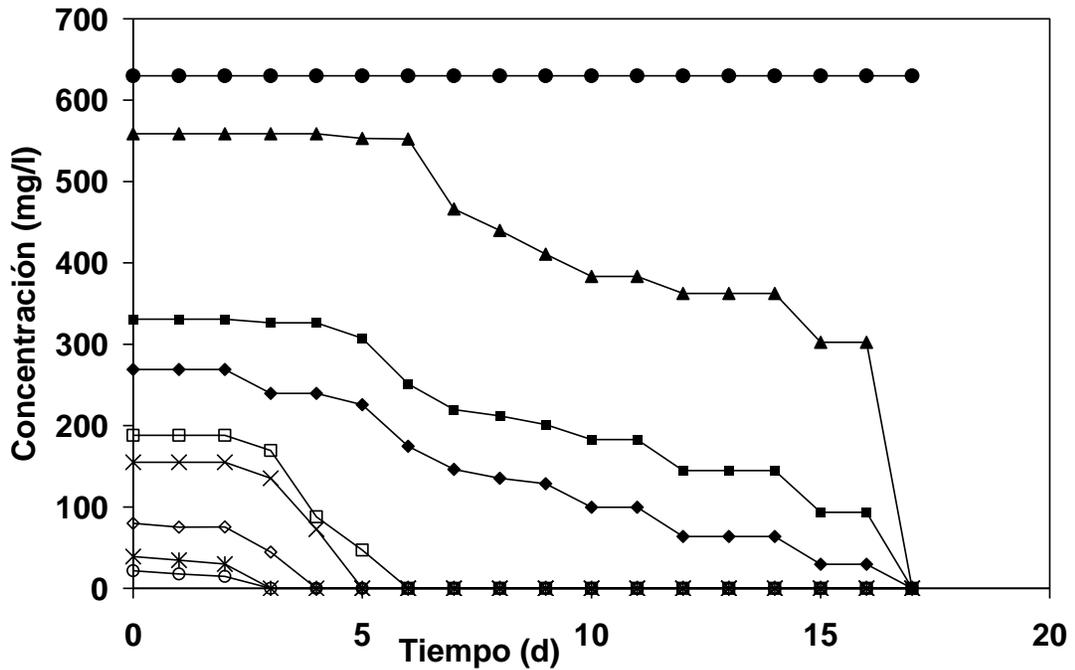


**Figura 2.5.** Degradación de 2,4,6-TCP en MM (●) y crecimiento bacteriano (○).

Concentración inicial de 2,4,6-TCP en cada ensayo: a) 40 mg/l b) 100 mg/l, c) 175 mg/l y d) 260 mg/l.

Sin embargo, se observó la adaptación, y los 175 mg/l de 2,4,6-TCP fueron degradados completamente a las 156 horas. Una máxima velocidad de degradación (4,4 mg/l·h) y densidad celular ( $1,0 \cdot 10^7$  cfu/ml) se observó entre el período de 132 a 156 horas.

Martínez et al. (1999) demostraron que las bacterias con altas propiedades degradativas (como en este estudio) no son siempre las más tolerantes. La tolerancia está relacionada con los cambios en las estructuras celulares y un mecanismo no específico que previene la entrada de estos compuestos a la célula (Martínez et al. 2000). De hecho, la tolerancia de la cepa aislada de 2,4,6-TCP fue observada por debajo de los 260 mg/l de 2,4,6-TCP. Sobre estas concentraciones, las células aisladas no eran capaces de crecer con el 2,4,6-TCP. En los ensayos de biodegradación por encima de las 80 h, a concentraciones de 260 mg/l de 2,4,6-TCP, la biomasa murió completamente (Figura 2.5.d.). Además, Martínez et al. (2000) demostraron que la tolerancia y habilidad degradativa son propiedades independientes, de hecho las bacterias tolerantes a los clorofenoles, no poseen necesariamente habilidades degradativas.

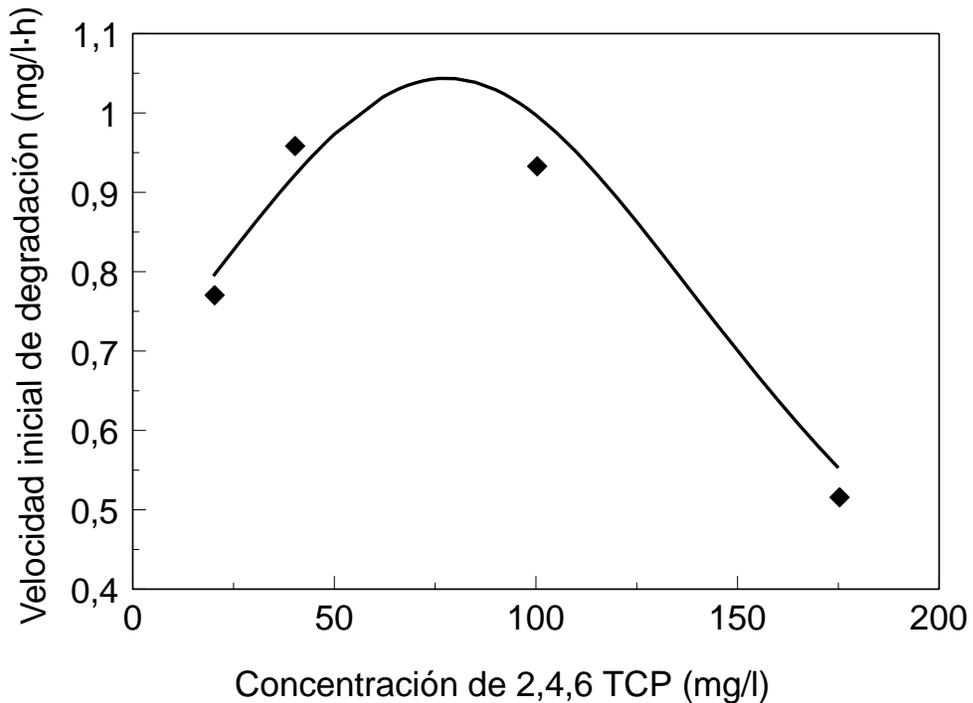


**Figura 2.6.** Degradación de 2,4,6-TCP en sedimento. Concentración inicial de 2,4,6-TCP en cada ensayo: 20 mg/l (○), 40 mg/l (\*), 80 mg/l (◇), 155 mg/l (x), 188 mg/l (□), 270 mg/l (◆), 330 mg/l (■), 560 mg/l (▲), 630 mg/l (●).

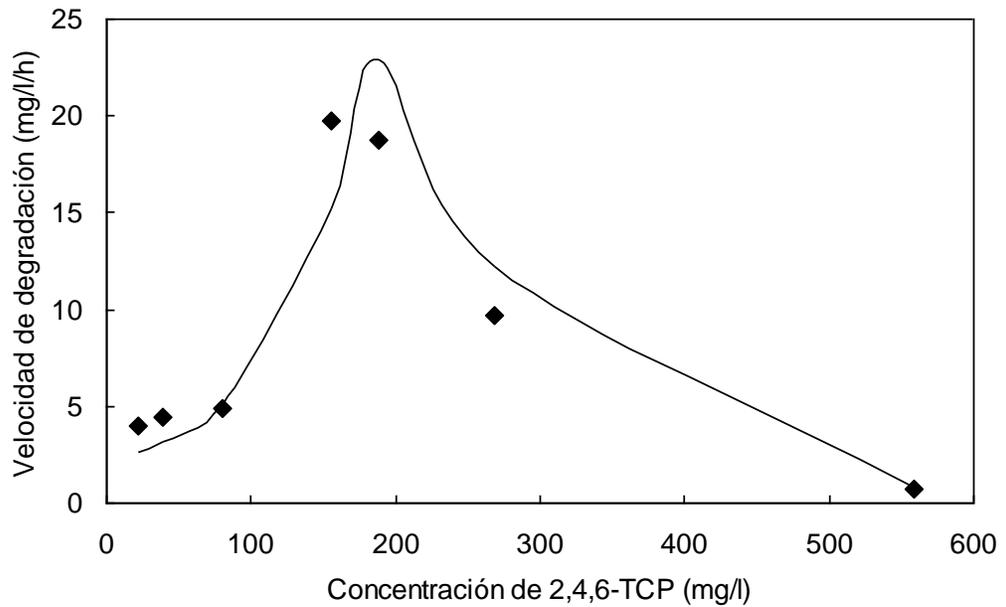
La Figura 2.6 muestra la capacidad de las bacterias del microcosmo presentes en el sedimento para degradar 20, 40, 80, 155, 188, 270, 330, 560 mg/l de 2,4,6-TCP hasta la mineralización. Las concentraciones de 2,4,6-TCP fueron adicionadas a los distintos batch con agua estéril y sedimento del río. Las concentraciones de 2,4,6-TCP iguales o mayores a 630 mg/l no fueron degradadas.

Para modelar la cinética de inhibición presentada por la cepa aislada a partir de las velocidades iniciales máximas, obtenidas de las curvas a distintas concentraciones de 2,4,6-TCP, se consideró la cinética de Andrews (también conocida con el nombre de Haldane). Para determinar las constantes cinéticas que considera el modelo se minimizó

la desviación entre los datos experimentales y las predicciones del modelo de la velocidad de degradación (Figuras 2.7. y 2.8.). Las velocidades iniciales de degradación de 2,4,6-TCP fueron determinadas de las Figuras 2.5. y 2.6. para la cepa aislada y el microcosmos del sedimento, respectivamente. Así, 107 mg/l y 155 mg/l fueron determinadas como las constantes de saturación ( $K_s$ ) e inhibición ( $K_i$ ) para la cepa aislada. Para el microcosmos  $K_s = 112,44$  mg/l y  $K_i = 243,9$  mg/l. Las Figuras 2.7. y 2.8. muestran el ajuste del modelo a los datos experimentales de la cepa aislada.



**Figura 2.7.** Velocidad de degradación inicial de 2,4,6-TCP por la cepa aislada. Datos experimentales (◆) y predicción por el modelo de Andrews (—).



**Figura 2.8.** Velocidad de degradación inicial de 2,4,6-TCP por el microcosmos del sedimento. Datos experimentales (◆) y predicción por el modelo de Andrews (—).

Los diferentes valores de las constantes cinéticas determinadas para la degradación de 2,4,6-TCP (Tabla 2.1.) pueden explicarse como la diferencia en el transporte de sustrato a través de las diferentes membranas de la célula. Buttom (1991) utilizó un modelo de ingesta de sustrato en dos estados (transporte a través de la membrana celular, seguido por el metabolismo) para demostrar las diferencias en las velocidades de la reacción enzimática y determinar la cinética de ingesta de sustrato. Se conoce muy poco acerca de cómo los compuestos aromáticos y otros compuestos hidrofóbicos son transportados hacia las células; sin embargo la difusión es el mecanismo más citado (Reardon et al. 2000).

**Tabla 2.1.** Constantes cinéticas determinadas por el Modelo de Andrews en la biodegradación de 2,4,6-TCP.

<b>Medio bacteriano</b>	<b>K<sub>s</sub> (mg/l)</b>	<b>K<sub>i</sub> (mg/l)</b>	<b>Referencia</b>
Cepa aislada de los sedimentos del río Biobío (Laja)	107	156	Este estudio
Microcosmo de los sedimentos del río Biobío (Laja)	112,44	243,9	Este estudio
Consorcio bacteriano aeróbico de una laguna aerobia de tratamiento de efluentes de la industria de celulosa y papel	N.D.	610	Kharoune et al. (2002)
Consorcio bacteriano aeróbico de una laguna aerobia de tratamiento de efluentes de la industria de celulosa y papel	34,3	50	Correa et al. (2003)
<i>Flavobacteria</i> sp. ATCC 39723	14	21	Gu and Korus (1995)
Lodos de una laguna aireada de tratamiento de efluentes provenientes de una industria de blanqueo de celulosa y papel	48.1	N.D.	Vidal et al. (1997)

N.D.: No Determinada

La Tabla 2.1. muestra un alto valor de K<sub>s</sub> en este estudio comparado con los valores de Gu y Korus (1995) y Vidal et al. (1997); esto puede ser explicado por la alta concentración de sustrato que puede causar inhibición de algunas reacciones

enzimáticas, y entonces presumiblemente reducen las velocidades de reacción.

Si se comparan los valores de las constantes cinéticas de biodegradación de una sola cepa y los del microcosmos del sedimento, en este estudio; se podría explicar el aumento de la constante de inhibición de la siguiente forma, la bacteria aislada utilizando el 2,4,6-TCP como única fuente de carbono y energía, es capaz de degradar hasta cierto límite (156 mg/l). Para degradar concentraciones mayores como en el caso de este estudio (243,6 mg/l) o el de 610 mg/l (Tabla 2.1.), Kharoune et al. (2002) y Correa et al. (2003) sugieren que la actividad bacteriana es producto de un consorcio de bacterias.

Con el objeto de transformar la constante cinética de biodegradación del microcosmos del sedimento, a un coeficiente de primer orden, para ser ingresado en el programa de calidad de agua (GMMCARN 2002) y determinar el comportamiento del 2,4,6-TCP en el subtramo de Laja del río Biobío, se aplicó la metodología de Chapra (1997). Se supone que la comunidad microbiológica está adaptada al contaminante, por lo tanto la ecuación de Monod (Chapra 1997), puede ser utilizada. El resultado del coeficiente de biotransformación ( $k_b$ ) de primer orden (dato de ingreso para el programa GMMCARN 2002) es  $4,22 \cdot 10^{-5}/s$ .

**2.1.4. Conclusión.** Los sedimentos de este sector del río Biobío (subtramo de Laja) que han sido expuestos a descargas de efluentes de industria de celulosa kraft, contienen bacterias específicas con la propiedad de degradar 2,4,6-TCP, y no así el PCP que posee un mayor grado de sustitución por cloro. Por consiguiente, este estudio junto con el de otros autores (Aranda et al. 1999; Godoy et al. 1999; Martínez et al. 2000) entregan evidencias, que estas bacterias participan en los procesos de autodepuración de 2,4,6-TCP en el río. Por otra parte, la cinética de Andrews muestra que la concentración de

inhibición para la biodegradación por la cepa bacteriana aislada es de 156 mg/l de 2,4,6-TCP y la constante de saturación es de 107 mg/l de 2,4,6-TCP, sin embargo para el microcosmo del sedimento es 243,9 mg/l y 112,44 mg/l, respectivamente. Estos resultados indican que la actividad bacteriana es producto de un consorcio de bacterias. Por otra parte el coeficiente de biotransformación de primer orden a ser ingresado en el programa GMMCARN (2002) es  $4,22 \cdot 10^{-5}$  1/s. Para el caso del PCP no se evidenció biodegradación, por lo tanto, el valor de  $k_b$  se asumirá = 0.

Es importante considerar que los efluentes de las industrias de blanqueo de celulosa, contienen muchos otros clorofenoles y compuestos de ácidos resínicos que pueden afectar la biodegradación específica de 2,4,6-TCP. En el futuro, es necesario estudiar como la mezcla de compuestos afectan la biodegradación bacteriana.

#### **2.1.5. Referencias**

Andreoni V, Baggi G, Colombo M, Cavalca L, Zangrossi M, Bernasconi S (1998) Degradation of 2,4,6 trichlorophenol by a specialized organism and by indigenous soil microflora: bioaugmentation and self-remediability for soil restoration. *Lett Appl Microbiol* 27:86-92

Aranda C, Godoy F, González B, Homo J, Martínez M (1999) Effects of glucose and phenylalanine upon 2,4,6-trichlorophenol degradation by *Pseudomonas paucimobilis* S37 cells in a no-growth state. *Microbios* 100:73-82

Ascon-Cabrera MA, Thomas D, Lebeault J (1995) Activity of synchronized cells of steady-state biofilm recirculated reactor during xenobiotic biodegradation. *Appl Environ Microbiol* 61:920-925

Button DK (1991) Biochemical basis for whole-cell uptake kinetics: specific

affinity, oligotrophic capacity, and the meaning of the Michaelis constant. *Appl Environ Microbiol* 57:2033-2038

Callahan MA, Slimak NW, Gabel NW, May IP, Fowler CF, Freed JR, Jennings P, Durfee RL, Witmore FC, Maestri B, Mabey WR, Holt BR, Gould C (1979) Water related Environmental fate of 129 priority pollutants, Volume II. USEPA 440/4-79-029B, p 84

Chapra SC (1997) *Surface Water-Quality Modeling*. The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, U.S.A

Correa J, Domínguez VM, Martínez M, Vidal G (2003) Aerobic degradation of 2,4,6-TCP in ECF bleached effluent. *Environ Int* 29:459-465

Chen ST, Dong J, Berthouex PM, Boyle WC (2000) Fate of Pentachlorophenol (PCP) in an Anaerobic Digester. *Water Environ Res* 72:201-206

Earl P, Reeve D (1990) Chlorinated organic matter in bleached chemical pulp production. *Tappi J* 20:179-183

Fall C, Chavarie C, Chaouki J (2001) Generalized model of pentachlorophenol distribution in amended soil-water systems. *Water Environ Res* 73:110-117

Fewson CA (1988) Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: The cause of recalcitrance. *Trends in Biotechnol* 6:148-153

Gao JP, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A (1998) Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (southern Germany). I: Competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon. *Water Res* 32:1662-1672

Godoy F, Zenteno P, Cerda F, González B, Martínez M (1999) Tolerance to

trichlorophenols in microorganism from polluted and pristine site of a river. *Chemosphere* 38: 655-662

González P (1999) Desarrollo de un modelo conceptual para la toma de decisiones en gestión ambiental de la industria de pulpa química kraft blanca, Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción, p 276

Grupo de modelación matemática y resolución numérica (GMMCARN) (2002) Programa de Calidad de Agua. Departamento de Ingeniería Matemática, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

Gu Y, Korus RA (1995) Effects of *p*-Cresol and chlorophenols on pentachlorophenol biodegradation. *Biotechnol Bioeng* 47:470-475

Herbert RA (1990) Methods for enumerating microorganisms and determining biomass in natural environments. In: Grigorova R, Norris JR (ed) *Methods in Microbiology*, vol 22. Academic Press London, p 627

Irwin RJ, Van Mouwerik M, Stevens L, Seese MD, Basham W (1997). Environmental contaminants encyclopedia Pentachlorophenol (PCP) entry. National Park Service, Water Resources Divisions, Water Operation Branch. Colorado. U.S.A.

Kharoune L, Kharoune M, Lebeault JM (2002) Aerobic degradation of 2,4,6-trichlorophenol by a microbial consortium-selection and characterization of microbial consortium. *Appl Microbiol Biotechnol* 59:112-117

Kim MH, Hao OJ (1999) Cometabolic degradation of chlorophenols by *Acinetobacter* species. *Water Res* 33:562-574

Kirk-Othmer (1993) *Encyclopedia of Chemical Technology Volume 6*. Wiley-Interscience Publication, New York

Kringstad K, Lindström K (1984) Spent liquors from pulp bleaching. Critical Review. Environ Sci Technol 18:236-248

Martínez M, Campos A, García A, González CL (1999) Marine Bacteria Tolerant to Chlorophenols. Bull Environ Contam Toxicol 62:272-277

Martínez M, Baeza J, Freer J, Rodríguez J (2000) Chlorophenol tolerant and degradative bacteria isolated from a river receiving pulp mill discharges. Toxicol Environ Chem 77:159-170

Mills A (1978) A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments with suggestions for a standard method. Hidrobiología 57:45-52

Münster U, Chróst RJ (1990) Origin composition, and microbial utilization of dissolved organic matter. In Aquatic Microbial Ecology, Biochemical and Molecular Approaches pp8-46. Edited by J Overbeck and RJ Chróst, Springer Verlag, New York

Reardon KF, Mosteller DC, Bull Rogers JD (2000) Biodegradation kinetics of benzene, toluene, phenol as single and mixed substrates for *Pseudomonas putida* F1. Biotechnol. Bioeng. 69:385-400

Solomon K, Huggett R., Mackay D, McKaguen B (1996) A review and Assessment of the Ecological Risks Associated with the Use of Chlorine Dioxide for the Bleaching of Pulp. Pulp and Paper Canada 97:35-44

Veith GD, Kiyus LM (1977) An exhaustive steam-distillation and solvent extraction unit for pesticides and industrial chemical. Bull Environ Contam Toxicol 17: 631-636

Vidal G (1994) Biodegradación de compuestos tóxicos en efluentes de industrias de madera, Tesis para optar al grado de Doctora, Universidad de Santiago de

Compostela, Santiago de Compostela, España, p 267

Vidal G, Kennes C, Méndez R, Lema JM (1997) Aerobic degradation of 2,4,6-trichlorophenol in bleach pulp mill effluent (in spanish). *Afinidad* 469:207-212

Wang SJ, Loh KC (2000) Growth Kinetics of *Pseudomonas putida* in Cometabolism of Phenol and 4-Chlorophenol in the Presence of a Conventional Carbon Source. *Biotechnol Bioeng* 68:437-447

Ward NR, Wolfe RL, Justice CA, Olson BH (1986) The identification of gram-negative nonfermentative bacteria from water: Problems and alternative approaches to identification. *Adv Appl Microbiol* 31:294-297

Wegman RCC, van den Broek HH (1983) Chlorophenols in river sediments in the Netherlands. *Water Res* 17:227-230.

Weiss UM, Scheunert I, Korte F (1982) Fate of pentachlorophenol-<sup>14</sup>C in soil under controlled conditions. *J Agri Food Chem* 30:1191-1194

## **2.2. Fotólisis**

**2.2.1. Introducción.** La presencia de compuestos clorados en los ambientes acuáticos causa serios problemas de contaminación. Monoclorofenoles, tales como el 2-clorofenol (2-CP) y 4-clorofenol (4-CP), constituyen una importante categoría de contaminantes acuáticos. Su toxicidad hacia los mamíferos y la vida acuática se considera como moderada, sin embargo tienen un fuerte efecto organoléptico y su umbral de sabor es de 0,1 µg/l (Doong et al. 2001). Su presencia en el agua se debe principalmente a las industrias, las cuales las producen como químicos intermediarios o generadores durante la cloración de efluentes que contienen compuestos fenólicos. Es importante estudiar las transformaciones del PCP en el agua, debido a que algunos de sus metabolitos intermediarios son persistentes y tóxicos en el ambiente. Aunque la transformación fotoquímica del PCP en la presencia del fotosensibilizador ha sido estudiado extensivamente, los estudios para encontrar nuevos productos fotolíticos del PCP en la

ausencia de un catalizador fotolítico o ambientes naturales son limitados (Manssur et al. 1999; Meallier 1999).

El objetivo de esta sección es realizar una revisión bibliográfica de la descomposición de compuestos aromáticos, especialmente los clorofenoles, debido a la acción de la luz; y la aplicación de la cinética de descomposición fotolítica del PCP al caso concreto de la modelación de la calidad del agua del subtramo de Laja del río Biobío. La discusión de los antecedentes se compone de los siguientes subtemas: Fotólisis versus reacciones de fotosensibilización de compuestos aromáticos en cuerpos de agua naturales; mecanismo de fotólisis directa de los fenoles: vidas medias y subproductos de la fotólisis de clorofenoles; adición del dióxido de titanio y metales pesados para mejorar la eficiencia de las reacciones de degradación fotocatalítica. Luego se presenta en la discusión el cálculo de la cinética de fotólisis aplicada al caso de estudio del Río Biobío.

***2.2.1.1. Fotólisis versus reacciones de fotosensibilización de compuestos aromáticos, en cuerpos de agua naturales.*** La transformación fotoquímica es una de las rutas principales de la degradación abiótica en cuerpos de agua naturales y ha recibido un interés creciente en los últimos 30 años (Addison et al. 1973; Durand et al. 1991; Durand et al. 1992; Kotzias and Korte 1981; Lemaire et al. 1991; Mansour et al. 1999; Meallier 1999; Pirisi et al. 1996; Svenson and Hynning 1997; Scwack et al. 1995; Zepp and Cline 1977). La fototransformación de contaminantes toma lugar mediante distintas rutas. La fotólisis directa puede ocurrir si se considera que el contaminante es adsorbido totalmente por la acción de la luz. Sin embargo, la habilidad de pasar por cambios químicos, después de la absorción de fotones es una propiedad intrínseca de la molécula y puede variar drásticamente de un compuesto a otro. Las transformaciones fotoinducidas

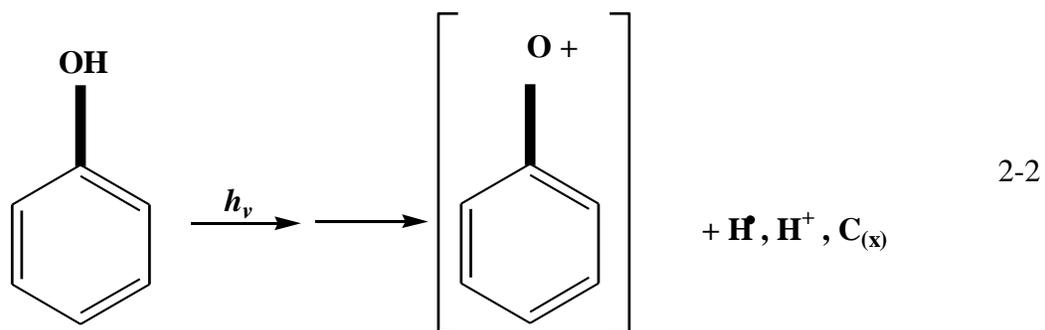
mediadas por componentes del ambiente acuático, también pueden ocurrir. En particular, la materia orgánica disuelta (MOD), que absorbe una gran porción de fotones, es un fotosensibilizador potencial. El oxígeno molecular, los radicales iones hiperóxidos e hidroperóxilos, radicales hidroxilos y los radicales peroxiorgánicos, se ha propuesto y comprobado que se generan en las aguas naturales a través de la influencia de la luz solar (Cooper et al. 1988; Cooper et al. 1989; Haag and Hoigné 1985; Hoigné et al. 1989; Vaughan and Blough 1998; Zafiriou and True 1979; Zepp et al. 1981). El estado triple excitado de las mitades quetónicas, juega un papel importante en las fototransformaciones mediadas por la MOD en los compuestos fenólicos (Canonica et al. 1995; Canonica et al. 2000). Vialaton and Richard (2002) demostraron que en aguas naturales y en soluciones con ácido húmico el etiofencarb y 4-cloro-2metilfenol, desaparecen principalmente por reacciones de fotosensibilización, mientras que otros compuestos pasan principalmente por fotólisis directa. Las transformaciones por fotosensibilización han demostrado ser mayores debido a las fotoreacciones, y no al oxígeno molecular y los radicales hidroxilos. Estas especies oxidan preferiblemente compuestos enlazados al grupo hidroxilo (OH) fenólico o un átomo de azufre (S) oxidable.

El primer paso en la fotólisis de un 4-halofenol, es la fotodehalogenación con la subsecuente oxidación y formación de parabenzoquinona (Grabner et al. 1994), y la metil-para-benzoquinona se ha detectado como el primer fotoproducto sobre la irradiación de 4-cloro-2-metilfenol a 280 nm. Por otra parte, el proceso de fotosensibilización toma lugar en las aguas naturales; debido a que la velocidad de fototransformación de los contaminantes aromáticos (i.e. etiofencarb, 4-cloro-2-

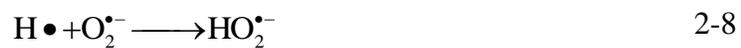
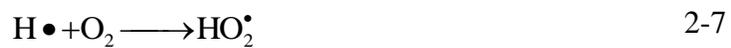
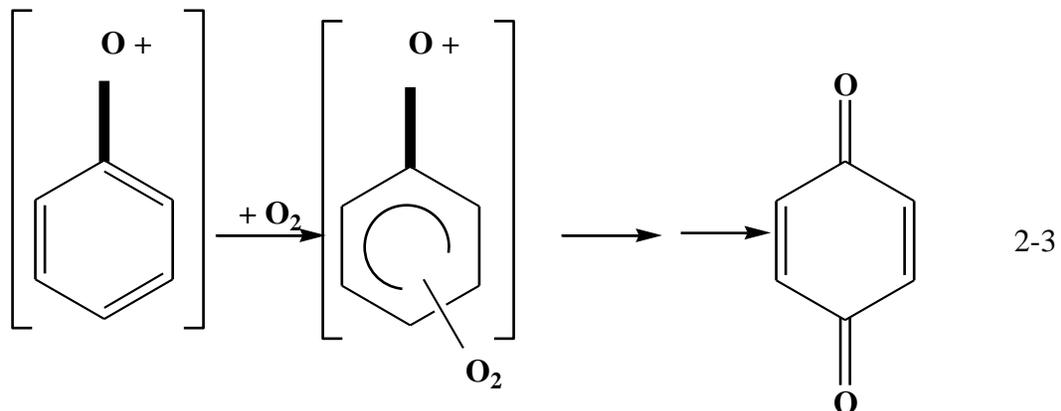
metilfenol, nitrobeneno, propiconazole y acifluorfen) es mayor en agua natural que en agua pura (Vialaton and Richard 2002).

**2.2.1.2. Mecanismo de fotólisis directa de los fenoles.** La fotólisis directa de los fenoles ha sido considerada como un posible mecanismo de degradación en los cuerpos de agua naturales, debido a que las moléculas de la mayoría de los compuestos orgánicos pueden transformarse, separando la unión, e incluso sufriendo destrucción completa en la presencia de radiación UV (Bolton and Carter 1994; Chunde et al. 2001). Además la irradiación UV causa disociación de los oxidantes y formación de los mayores reactivos, los radicales hidroxilos, que atacan y destruyen los contaminantes orgánicos (Beltrán et al. 1994; Liao and Gurol 1995).

El primer paso en el mecanismo, Ecuación (2-2), para la fotólisis directa del fenol fue propuesto por Land et al. (1961):



Jin et al. (1993) encontraron que en la presencia de oxígeno, la reacción de los radicales fenoxilos con oxígeno ( $O_2$ ), resulta en la formación de benzoquinona (Ecuación 2-3). Las reacciones subsecuentes del electrón solvatado y los átomos de hidrógeno pueden conducir a la formación de radicales hidroxilos de acuerdo a las Ecuaciones (2-4) hasta la (2-11) (Fei et al. 1997).





- **Rutas de fotodegradación del PCP.** Hong et al. (2000), basándose en los productos identificados en su investigación, propusieron las rutas de degradación del PCP bajo irradiación-UV. Durante la fotólisis del PCP se forman, tetra-tri- y di-clorofenol, como intermediarios mayores de una declorinación secuencial de PCP (Figura 2-9). El hexaclorobenceno y pentaclorobenceno también se encuentran entre los mayores productos fotolíticos del PCP. El mecanismo de formación, preciso, de estos compuestos todavía es una incógnita. Sin embargo, la formación del hexaclorobenceno puede ser explicada como sigue: durante irradiación-UV, el PCP es convertido en pentaclorobenceno por la abstracción de un radical hidroxilo, seguido de la adición de un radical cloro que se forma por declorinación del PCP. Estas reacciones envuelven tanto la dehidroxilación reductiva como la clorinación oxidativa. La formación del pentaclorobenceno puede ser explicada a través de dos rutas. Una ruta es la del hexaclorobenceno, que puede ser convertido en pentaclorobenceno por una declorinación fotolítica directa. La otra ruta es la del pentaclorobenceno, que puede ser formado a través de dehidroxilación del PCP.

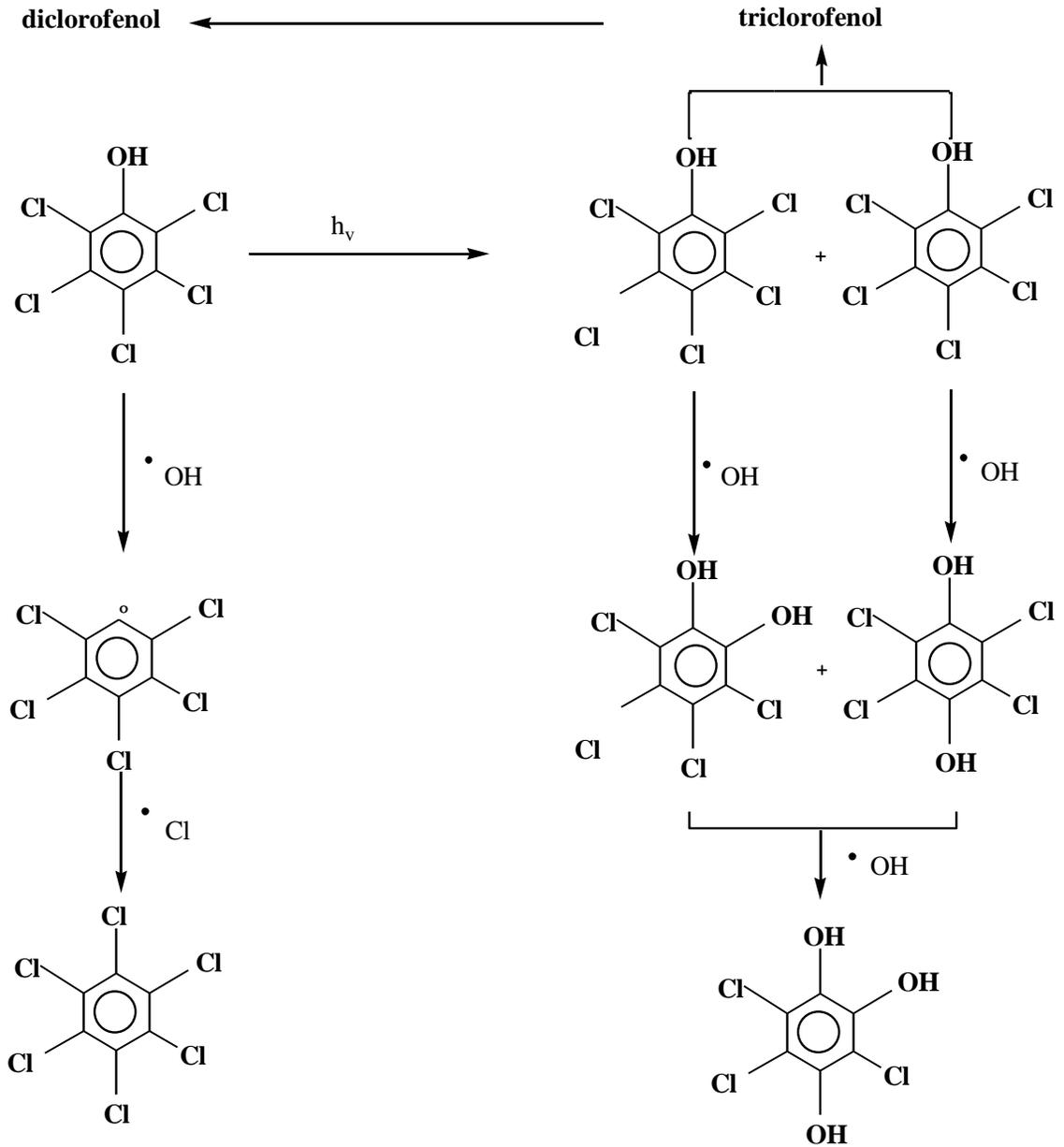
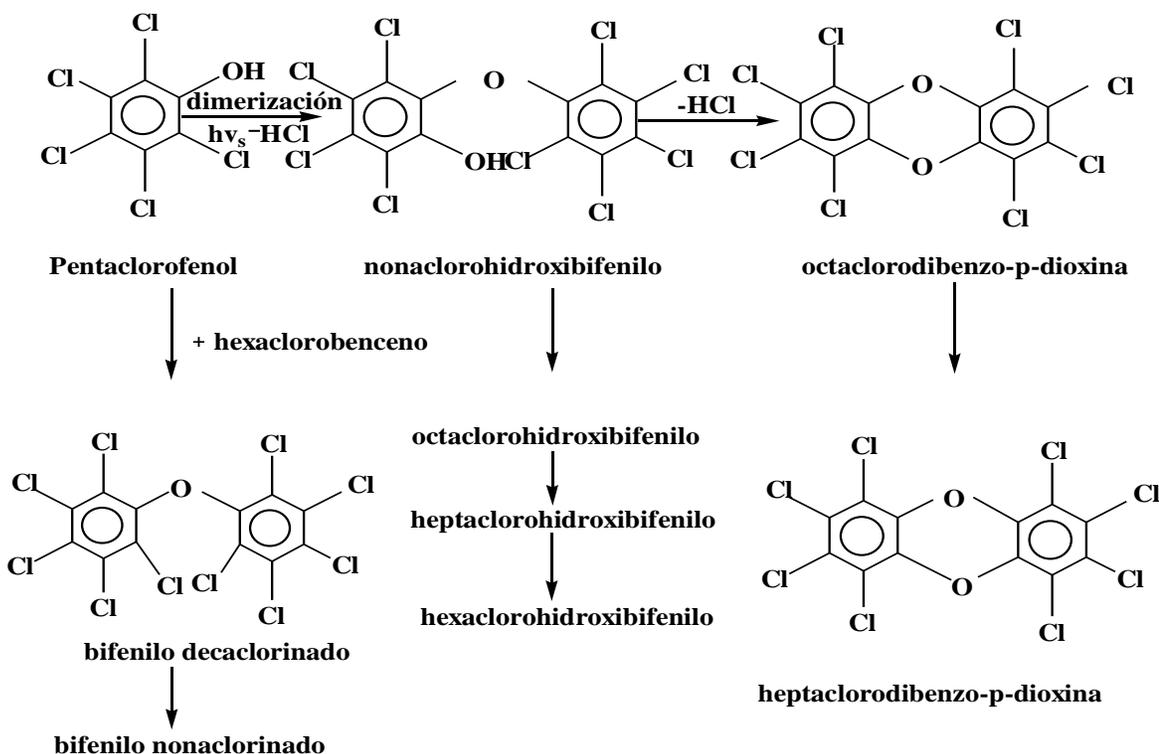


Figura 2-9. Ruta de fotodegradación de PCP en agua (Hong et al. 2000).

La degradación del PCP es rápida y puede ser descrita por una cinética de primer orden con una vida media ( $t^{1/2}$ ) = 8,28 min. El tetraclorofenol se forma un poco más rápido que los otros productos reductivos, pero rápidamente decae cuando el tiempo de irradiación es mayor a 10 min. Por otra parte, el di- y tri- clorofenol se forman lentamente, pero su

decaimiento no se observa hasta los 30 min de irradiación (Hong et al. 2000). Sin embargo, cuando el tiempo de irradiación aumenta, el PCP puede eventualmente convertirse en  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  etc., por la vía de varios intermediarios. Los productos declorinados como el 2,3,4,5 – tetraclorofenol, se forman por la declorinación de una posición *orto* del PCP. La declorinación del PCP ocurre principalmente en la posición *orto* y parcialmente en la posición *para* bajo condiciones anaeróbicas. Cuando el PCP en una solución de acetona al 5% es irradiada con una lámpara de mercurio, los productos mayoritarios que se forman de la fotólisis del PCP son: tres isómeros de tetraclorofenol y 4 isómeros de triclorofenol. Hong et al. (2000), explican que la declorinación del PCP ocurre independientemente en cualquier posición con respecto al fenol OH en la presencia de acetona, pero en la ausencia de acetona ocurre principalmente en la posición *orto*. Tres productos oxidativos mayores se pueden formar: tetraclorohidroquinona, tetraclorocatecol y 1,2,4-trihidroxitriclobenceno. La formación de estos compuestos se observan en la fotólisis del PCP en la superficie de las partículas de  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, los productos oxidativos pueden formarse en la ausencia de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , porque los hidroxilos radicales son producidos por irradiación UV de fenol y ácido benzoico en solución acuosa. De allí, que los radicales hidroxilos generados de la fotólisis del PCP en agua puedan atacar al PCP y producir productos foto-oxidativos tales como clorocatecoles y clorohidroquinonas (Banerji and Bajpai 1992). La adición de radicales OH en la posición *orto* es más favorable que en la *para*. Sin embargo, el decaimiento del tetraclorocatecol es más rápido que el de la tetraclorohidroquinona. El tetraclorocatecol es principalmente convertido en 1,2,4-trihidroxitriclorobenceno por la adición de radicales hidroxilos. La formación de 1,2,4-trihidroxitriclorobenceno es

máximo en un tiempo de irradiación de 10 min, pero decae rápidamente. Además de estos productos mayores, se forman productos minoritarios como: policlorados, hidroxibifenilos, bifenilos policlorados, y dioxinas policloradas. Estos compuestos presumiblemente formados a través de los procesos de dimerización del PCP, como se muestra en la Figura 2-10. Durante la fotólisis del PCP, se forma el nonaclorohidroxibifenilo por una auto condensación del PCP, y luego se convierte en octa-, hepta- y hexa-clorohidroxibifenilo por una declorinación secuencial. Se conoce que el nonaclorohidroxibifenilo es un precursor de la octaclorodibenzo-*p*-dioxina (OCDD), durante la fotólisis y pirólisis del PCP. Especialmente, 1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo-*p*-dioxina se produce durante la declorinación de la posición *peri* de la OCDD. La formación de bifenilos policlorados todavía no es comprensible en la actualidad. Se puede explicar que el decaclorobifenilo se forma por la condensación del PCP y el hexaclorobenceno, el cual es el producto mayoritario de la transformación por fotólisis del PCP (Hong et al. 2000).



**Figura 2.10.** Dimerización del PCP y sus procesos de degradación bajo irradiación-UV.

### 2.2.1.3. Vidas medias y subproductos de la fotólisis de clorofenoles, especialmente

**PCP.** Los metabolitos del PCP, como por ejemplo los PCDDs que se forman durante el tratamiento fotoquímico del PCP en el agua, pueden inducir a la genotoxicidad (Vollmuth et al. 1994). Los fenoles clorados, que se producen en menor cantidad, a través de la dechlorinación reductiva; conllevan a un decrecimiento de la toxicidad del PCP, debido a que la toxicidad de los fenoles clorados, depende del número de cloro sustituto en el anillo aromático. Los productos que se observan en mayor cantidad al irradiar UV, son los catecoles y trihidroxilatos, y esto debido a la adición de los radicales hidroxilos (Barbeni et al. 1984). Sin embargo, durante el proceso de fotólisis del PCP, se pueden formar: bifenilos policlorados, policlorobifenilos hidroxilatos, dibenzo-*p*-dioxinas

policloradas; como productos menores del proceso de dimerización (Hong et al. 2000). El pentaclorofenol no parece ser oxidado o hidrolizado bajo condiciones ambientales; sin embargo la fotólisis es un proceso de degradación significativo en la forma disasociada del PCP (Callahan et al. 1979; Weiss et al. 1982). La velocidad de degradación es mayor a pH 11 que a pH 6. Irradiando a un pH de 6, el clorocatecol se puede identificar como el principal producto de la fotólisis (Banerji and Bajpai 1992). Se han reportado vidas medias del pentaclorofenilo debido a la fotólisis de 0,86 horas (Irwin et al. 1997). En agua clara, con luz solar, a pH de 7,3, el 90 % de la degradación puede ocurrir en 10 horas. En el caso de la forma no disasociada (pH=3), la degradación puede ocurrir en 90 horas (Weiss et al. 1982). Se han reportado vidas medias de la forma disasociada de: 0,2 horas a 10 cm de profundidad (Callahan et al. 1979; Penta Task Force 1993); 3,5 horas (Weiss et al. 1982); 4,75 horas a 300 cm de profundidad (Callahan et al. 1979), y 10 días (Svenson and Bjordanl 1988). Los productos de la fotodegradación incluyen 2,3 ácido dicloromaleico ; 2,3,5,6 y 2,3,4,6- tetraclorofenol y tetraclororesorcinol, tetraclorocatecol y benzoquinonas (Callahan et al. 1979; Weiss et al. 1982), y posiblemente dioxinas (Lamparski et al. 1980). La fotólisis en una solución de H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>CN utilizando una onda de 290 nm y un pH de 12, produce el fotoproducto 2- metil-4-5-6-7 tetraclorobenzazola (Choudhry et al. 1986).

El PCP en agua bajo luz solar se descompone fácilmente a compuesto oxidados monoméricos o diméricos. Los principales productos de la descomposición son: tetraclororesinol, ácido cloroanílico, y productos diméricos (Kearny and Kaufman 1975). La fotólisis del PCP produce octaclorodibenzo-*p*-dioxina y una pequeña atmósfera de heptacloro análogo. En otros estudios, la fotólisis del PCP sólido en un río oxigenado

produce CO<sub>2</sub> y HCl (Menzie 1978); por lo tanto mientras mayor es la velocidad de fotólisis en la superficie del agua, mayor es la reducción de la concentración de PCP en la fase aire (Chi and Huang 2002).

Koshioka et al. (1987) degradaron completamente el PCP en hexano a una longitud de onda de 252,6 a 318,6 nm en una solución de 10 ppm, sometido a un tiempo irradiación de 33,33 min.

Doong et al. (2001), al investigar la influencia del pH en la degradación fotocatalítica del monoclorofenol, 2-clorofenol (2-CP) en suspensión en soluciones acuosas; concuerdan con los resultados anteriores en cuanto a la influencia del pH en las eficiencias de degradación del PCP, mientras mayor es el pH mayor es la eficiencia de degradación del monoclorofenol y el 2-CP. En la degradación fotocatalítica de 2-CP se identifican intermediarios aromáticos predominantes como: clorocatecoles, hidroquinonas, benzoquinonas y fenoles. A pH mayores se observan menos intermediarios aromáticos. La oxidación directa contribuye significativamente a la fotólisis del 2-CP.

***2.2.1.4. Adición del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y metales pesados para mejorar la eficiencia de las reacciones de degradación fotocatalítica.*** La fotodegradación ha probado ser una tecnología innovadora para degradar refractariamente aromáticos clorados (Calza et al. 1997; Chu 1999; Davis and Green 1999; Schmelling et al. 1997; Topalov et al. 1999). El mecanismo primario de la fotodegradación es la generación de los radicales hidroxilos, obtenidos por la reacción de los orificios con los hidroxilos superficiales o el agua y sus relaciones con los compuestos orgánicos. El semiconductor el cual ha atraído la mayoría de la atención para sensibilizar la fotodegradación de los compuestos orgánicos clorados es el TiO<sub>2</sub> (Mills et al. 1993 b). Las investigaciones han

demostrado que el  $\text{TiO}_2$  puede formar grupos de pares de orificios de electrones bajo la iluminación cercana a la luz UV, los cuales agrupan energía mayor que la correspondiente al intervalo de banda (Fox and Dulay 1993; Hoffmann et al. 1995). Sin embargo, la recombinación de electrones y los orificios, impiden los procesos de reacción fotocatalítica. Recientes, investigaciones han demostrado que la adición de metales pesados tales como: platino (Pt), paladio (Pd), oro (Au) y otros semiconductores pueden mejorar la eficiencia de la degradación de reacciones fotocatalíticas (Mills et al. 1993a, b; Hirano et al. 1997; Chen et al. 1999; Wilke and Breuer 1999). El mejoramiento de la fotodegradación por la adición de polvos de metal puede ser atribuida a la rápida transferencia de fotogeneración de electrones de los semiconductores para las partículas de metales, resultando en la separación efectiva de los electrones y los orificios. Hoffmann et al. (1995) afirman que administrar  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{5+}$  y  $\text{Rh}^{3+}$  a 0,1-0,5 %, aumenta significativamente la fotoreactividad para ambas reacciones de oxidación y reducción, mientras que la administración de  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  decrece la fotoreactividad.

Además, los sistemas de pares de semiconductores, en los cuales la iluminación de uno de los semiconductores produce una respuesta en el otro semiconductor, ha mostrado ser una efectiva tecnología para promover la degradación de compuestos orgánicos (Linsebigler et al. 1995; Serpone et al. 1995; Mills and Le Hunte 1997). La combinación de semiconductores, tales como  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , es muy eficiente; sin embargo el camino para explicar la transferencia de electrones, es la transferencia de electrones interpartícula (IPET), (Serpone et al. 1995). Esta pareja de dos semiconductores que poseen distintos niveles de energía redox para su correspondiente

conducción y banda de valencia, proveen una atractiva aproximación para lograr más eficiencia en la separación de carga. Esto aumenta el tiempo de vida del portador de carga y mejora la eficiencia de la carga de transferencia interfacial al ser adsorbido por el sustrato.

La eficiencia de la degradación fotocatalítica depende de los parámetros ambientales. El pH de la solución acuosa es uno de los parámetros ambientales importantes, que significativamente influyen las propiedades fisicoquímicas de los semiconductores, incluyendo la carga en la partícula, el número de agregación de la partícula, y la posición de las bandas de valencia y conducción. Schmelling et al. (1997) describieron que un cambio en el pH causa un cambio en el nivel Fermi del semiconductor de modo que la fotocatalisis mejora la oxidación a medida que decrece el pH. Sin embargo, la carga de dióxido de titanio transporta una carga negativa neta bajo condiciones alcalinas, y luego aumenta las velocidades de degradación de algunos contaminantes. Mills et al. (1993 a, 1993 b) demostraron que la velocidad de fotocatalisis usualmente no se encuentra fuertemente influenciada por el valor de pH. Altas velocidades de reacción para varias fotomineralizaciones  $\text{TiO}_2$ , se han reportado a valores bajos y altos. De allí, que el efecto del valor del pH sea considerado cuando se evalúan las reacciones de degradación fotocatalítica.

**2.2.1.5. Cinética de fotólisis.** Las velocidades de fotólisis directa dependen de un número de factores, relacionados con las características del compuesto y el ambiente, entre las que se pueden mencionar (Chapra 1997; Moneris y Doménech 1999):

1. Radiación Solar: Depende de la época del año, el clima y la posición geográfica del cuerpo de agua, diferentes niveles de entrada de la radiación solar serán repartidas en

- la superficie del agua.
2. Atenuación de la luz en el agua: La materia suspendida, color y otros factores influyen la penetración y atenuación de la luz. La fotólisis en un lago ligeramente turbio, puede estar limitada por una delgada capa superficial, dondequiera que se extienda a grandes profundidades en aguas claras.
  3. Espectro de absorción del químico: Debido a las estructuras químicas el tóxico absorberá energía solar a distintos grados de varias longitudes de ondas
  4. Cantidad de rendimiento: Este término se refiere a la fracción de fotones absorbidos que resultan de la reacción del químico.

La siguiente cinética está basada en los factores que inciden en la velocidad de reacción de fotólisis (Chapra 1997),

$$k_p = \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \Phi(\lambda) \frac{\varepsilon(\lambda) I(0, \lambda) (-e^{-\alpha_D(\lambda)H}}{H\alpha_D(\lambda)} d\lambda \quad 2-12$$

donde:

- $k_p$ : Constante cinética de primer orden para la fotólisis (1/s)
- $\Phi$ : Rendimiento de la cantidad de reacción (mol/einstein)
- $\lambda$ : Longitud de onda ( nm)
- $I$ : Intensidad de la luz (einsteins/cm<sup>2</sup>·s)
- $\alpha_D$ : Coeficiente de atenuación de la difusión (1/cm)
- $\varepsilon$ : Coeficiente de extinción molar del compuesto (l/mol·cm)
- $H$ : Profundidad a la cual es medida la intensidad de la luz (cm)

Esta ecuación en la forma discreta se puede representar como,

$$k_p = \Phi D \sum_{\lambda=290}^{700} \frac{\epsilon_{\lambda} I_{0,\lambda} [1 - e^{-\alpha_D(\lambda)H}]}{H \alpha_D(\lambda)} \quad 2-13$$

donde:

D: Función de distribución

Ahora, aunque estas ecuaciones proveen una base para calcular una razón de fotólisis simple de primer orden, se requiere de una gran cantidad de información. Particularmente la extinción de luz, rendimiento, y radiación solar deben suplir una función de longitud de onda. La intensidad de la luz solar es muy variable durante un día o un año, y por consiguiente estas variaciones deben ser consideradas cuando se evalúan los procesos conducidos por la luz (Nogueira and Guimarães 2000). La utilidad de las aproximaciones es la de obtener estimaciones de ordenes de magnitud. En el apartado siguiente se realiza una aproximación utilizada para la estimación de la cinética de fotólisis en el río Biobío.

### **2.2.2. Resultados y discusión.**

**2.2.2.1. Caso de estudio: Río Biobío (subtramo de Laja).** Se determinará la constante fotolítica del PCP para el siguiente escenario de descarga:

- Descarga de efluente de industria de celulosa a 0,5
- Sólidos suspendidos inorgánicos 5,3 mg/l (valores de marzo del 2000, Parra et al. 1998)

De los coeficientes de atenuación que parametrizan la dependencia de la extinción de la luz en la longitud de onda y otros parámetros (tomado del Mills et al. 1985), los parámetros para el PCP son:

$$k_{po} = 0,46 /d$$

$$I_o = 600 \text{ ly/d}$$

$$\lambda = 318 \text{ nm}$$

$$\alpha_{w(318nm)} = 0,09006/m$$

$$\alpha_{a(318nm)} = 63,6 \text{ l/ mg}\cdot\text{m}$$

$$\alpha_{c(318nm)} = 4,837 \text{ l/ mg}\cdot\text{m}$$

$$\alpha_{s(318nm)} = 0,35 \text{ l/ mg}\cdot\text{m}$$

Estos resultados pueden ser utilizados para determinar el coeficiente de extinción. Como el río tiene relativamente (con respecto al agua pura) una cantidad representativa de sólidos en suspensión se asume una  $D = 1,4$ . Aplicando la siguiente ecuación (Chapra 1997) y usando los valores de sólidos en suspensión en el río Biobío y características de un cuerpo de agua hipereutrófico.

$$\alpha_{D(318)} = D[\alpha_{w(\lambda)} + \alpha_{a(\lambda)} a + \alpha_c(\lambda) DOC + \alpha_{s(s)}(\lambda)m] \quad 2-14$$

donde:

$\alpha_{w(\lambda)}$ : Coeficiente de atenuación para el agua (1/m)

$\alpha_{a(\lambda)}, \alpha_{c(\lambda)}, \alpha_{s(\lambda)}$ : Coeficiente de atenuación para concentraciones específicas (l/ mg·m) de clorofila a, carbono orgánico disuelto, y sólidos suspendidos inorgánico, respectivamente

$a, DOC$  y  $m$ : Concentración (mg/l) de clorofila a, carbono orgánico disuelto, y sólidos suspendidos inorgánicos

$D$ : De 1,2 a 1,6

$\alpha_{s(318nm)}$ : 7,00 / m

Ahora substituyendo esto a lo largo de los parámetros en la Ecuación (2-15)

$$k_p = k_{p0} \frac{I}{I_0} \frac{D}{D_0} \frac{1 - e^{-\alpha_D(\lambda^*)H}}{H\alpha_D(\lambda^*)} \quad 2-15$$

donde:

$k_{p0}$ : Constante de fotólisis directa cerca de la superficie (1/d)

I: Radiación solar en la capa superior (ly/d)

$I_0$ : Radiación solar total en la cual  $k_{p0}$  fue medida (ly/d)

$D/D_0$ : Relación de función de distribución de la radiación a la función de distribución de radiación en la superficie (aproximadamente 1,33)

$\alpha_D(\lambda^*)$ : Coeficiente de extinción (1/m), evaluado en la longitud de onda de máxima adsorción de luz  $\lambda^*$

$$k_p = 1,632 \cdot 10^{-6}/s$$

$$t_{50} = 0,693/0,1379 = 4,9 \text{ d (vida media)}$$

A continuación se presenta una tabla comparativa de las vidas medias obtenidas para el río Biobío y las obtenidas por otros autores para otros tipos de medios acuáticos.

**Tabla 2.2.** Comparación de vidas medias del PCP y 2-CP.

Compuesto	Medio	Degrad. (%)	TiO <sub>2</sub>	pH	Intermediario	t <sup>1/2</sup> (min)	Tipo de irradiación	Fuente	Observación
PCP	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	100	X		---	28	UV	Hong et al. 2000	
PCP	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	100	X		4-CP	10	UV	Hong et al. 2000	
PCP	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	100	X		2-CP y 3-CP	30	UV	Hong et al. 2000	
PCP	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	100	X		1,2,4-tri-hidroxi-triclorobenceno	10	UV	Hong et al. 2000	
PCP	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	100	---		N.I.	51,6	Solar	Irwin et al. 1997	
PCP	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	90	---	7,3	N.I.	600	Solar	Weiss et al. 1982	
PCP	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	90	---	3	N.I.	5400	Solar	Weiss et al. 1982	
PCP	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	100	---	>7	N.I.	12	Solar	Callahan et al. 1979	H=10 cm
PCP	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	100	---	>7	N.I.	210	Solar	Weiss et al. 1982	
PCP	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	100	---	>7	N.I.	285	Solar	Weiss et al. 1982	H = 300 cm
PCP	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	100	---	>7	N.I.	14400	Solar	Svenson and Bjordan, 1988	
PCP	H <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub> CN	100	---	12	2-metil-4-5-6-7-tetracloro-benzola	N.D.	UV	Choudhry et al. 1986	λ = 290 nm
PCP	Hexano	100	X	---	---	33,33	UV	Koshioka et al. 1987	λ = 252,6a 318,6 nm
2-CP	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	100	X	<7	clorocatecoles hidroquinonas benzoquinona fenoles	N.D.	UV	Doong et al. 2001	
2-CP	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	100	---	>7			UV	Doong et al. 2001	
PCP	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	100	---	7	N.I.	7056	Solar	Este estudio	SS =5,3 mg/l

<sup>a</sup>: agua; <sup>b</sup>: agua de río

Se puede observar que los resultados, en cuanto a vida media, para el río Biobío (subtramo de Laja) son comparables a los obtenidos por Weiss et al. (1982) y Svenson and Bjordan (1988); en cuanto a orden de magnitud se refiere. Los valores de t<sup>1/2</sup> son de 7056 min y 70848 min (no se muestra el cálculo), corresponden a las constantes de fotólisis para época de estiaje cuando los sólidos suspendidos inorgánicos son menores

5,3 mg/l, y el segundo para época de invierno cuando estos valores son mayores 49,2 mg/l; de estos resultado se puede concluir que mientras mayores son los sólidos suspendidos inorgánicos en el medio, menor es la adsorción de la luz y el proceso de fotólisis, por consiguiente son mayores las vidas medias del compuesto, lo cual presumiblemente sugiere la formación de otros productos intermediarios. Esto también se relaciona con la cantidad de materia orgánica disuelta, la cual es un fotosensibilizador potencial (Vialaton and Richard 2000), a la vez es mayor en verano que en invierno, producto por ejemplo de la gran cantidad de hojas que caen en verano, mientras que en invierno el lavado de la cuenca arrastra una gran cantidad de materia inorgánica (Kieley 1999).

**2.2.3. Conclusión.** Considerando que el escenario más apropiado para ejecutar un modelo de calidad de agua es en época de estiaje, la constante de fotólisis calculada para ser considerada en el modelo de calidad de agua (GMMCARN 2002) es  $1,632 \cdot 10^{-6}/s$ . Sin embargo, hay que tomar en cuenta que este valor ha sido calculado con datos de la bibliografía, por lo que hay variaciones que no se han tomado en cuenta, y deben ser consideradas cuando se evalúan los procesos conducidos por la luz, como por ejemplo la variación de la intensidad de la luz solar durante un día o un año. Por lo tanto, estos resultados deben ser tomados como una primera aproximación para obtener ordenes de magnitud que sean utilizados en el modelo. Para el 2,4,6-TCP no se encontraron valores en literatura, por lo que no fue posible obtener su constante fotolítica. Sin embargo, se conoce que este clorofenol tiene menor peso molecular que el PCP, por lo cual entre otras razones, tiende a fotolizarse más rápido. De modo que se asumirá la condición más crítica al ejecutar el escenario con descarga de 2,4,6-TCP ( $k_p$  del PCP).

#### **2.2.4. Referencias.**

- Addison JB, Silk PJ, Unger I (1973) The photochemical reactions of carbamates. Intern J Environ Anal Chem 3: 73-79
- Banerji S, Bajpai R (1992) Migration and biodegradation of pentachlorophenol in soil environment. Final Report, EPA Grant number R825549C020. University of Missouri - Columbia.
- Barbeni M, Pramauro E, Pelizzetti E, Borgarello E, Serpone E (1984) Photodegradation of PCP catalyzed by semiconductor particles. Chemosphere 14:195-208
- Beltrán FJ, García-Araya JF, Acevedo B (1994) Advanced oxidation of atrazine in water- II Ozonation combined with ultraviolet radiation. Water Res 28: 2165-2174
- Bolton JR, Carter SR (1994) Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water an introduction. In: Helz GR, Zeep RG, Crosby DG (eds) Aquatic and Surface Photochemistry. Lewis Publishers. Boca Raton, USA, p 490
- Callahan MA, Slimak NW, Gabel NW, May IP, Fowler CF, Freed JR, Jennings P, Durfee RL, Witmore FC, Maestri B, Mabey WR, Holt BR, Gould C (1979) Water related Environmental fate of 129 priority pollutants, Volume II. USEPA 440/4-79-029B, p 84
- Calza PC, Minero C, Pelizzetti E (1997) Photocatalytically assisted hydrolysis of chlorinated methanes under anaerobic conditions. Environ Sci Technol 31: 2198-2203
- Canonica S, Jans U, Stemmler K, Hoigne J (1995) Transformation kinetics of phenols in water: photosensitization by dissolved organic material and aromatic ketones. Environ Sci Technol 29: 1822-1830

Canonica S, Hellrung B, Wirz J (2000) Oxidation of phenols by triplet aromatic ketones in aqueous solution. *J Phys Chem A* 104: 1226-1232

Chapra SC (1997) *Surface Water-Quality Modeling*. The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, U.S.A

Chen J, Ollis DF, Rulkens WH, Bruning H (1999) Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO<sub>2</sub> and metallized TiO<sub>2</sub> suspensions. Part (I): photocatalytic activity and pH influence. *Water Res* 33: 661-668

Chi J, Huang G (2002) Modelling air-water exchange process of pentachlorophenol in the aquatic environment. *Water Qual Res J Canada* 37: 445-458

Choudhry GG, van den Broecke JA, Webster GRB, Hutzinger O (1986) Photochemistry of Halogenated Benzene Derivatives. Part VII. Photochemical Interactions of Polychlorobenzenes with some Humic Model Compounds. *Environ Toxicol Chem* 5: 625-635

Chu W (1999) Photodechlorination mechanism of DDT in a UV/surfactant system. *Environ Sci Technol* 33: 421-425

Chunde W, Xinhui L, Dongbin W, Jinchu F, Liansheng W (2001) Photosonochemical degradation of phenol in water. *Water Res* 35:3927-3933

Cooper WJ, Zika RG, Petasne RG, Plane JMC (1988) Photochemical formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in natural waters exposed to sunlight. *Environ Sci Technol* 22: 1156-1160

Cooper WJ, Zika RG, Petasne RG, Fischer AM (1989) Sunlight-induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species. *Adv Chem Ser* 219: 333-349

Davis AP, Green D (1999) Photocatalytic oxidation of cadmium-EDTA with titanium dioxide. *Environ Sci Technol* 33: 609-617

Doong R, Chen Ch, Maithreepala RA, Chang S (2001) The influence of pH and cadmium sulfide on the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in titanium dioxide suspensions. *Water Res* 35: 2873-2880

Durand G, Barcelo D, Albaiges J, Mansour M (1991) On the photolysis of selected pesticides in the aquatic environment. *Toxicol Environ Chem* 31-32: 55-62

Durand G, Mansour M, Barcelo D (1992) Identification and determination of fenitrothion photolysis products in water/methanol by gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 262: 167-178

Fox MA, Dulay MT (1993) Heterogeneous photocatalysis. *Chem Rev* 93: 341-357

Fei TM, Sarita RZ, William JC, Charles NK, Thomas DW, Micheal GN (1997) Kinetic modeling of carbon tetrachloride, chloroform and methylene chloride removal from aqueous solution using the electron beam process. *Water Res* 31: 219-228

Grabner G, Richard C, Kohler G (1994) Formation and reactivity of 4-oxocyclohexa-2,5-dienylidene in the photolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution at ambient temperature. *J Am Chem Soc* 116: 11470-11480

Grupo de modelación matemática y resolución numérica (GMMCARN) (2002) Programa de Calidad de Agua. Departamento de Ingeniería Matemática, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

Haag WR, Hoigné J (1985) Photo-sensitized oxidation in natural water via OH radicals. *Chemosphere* 14: 1959-1671

Haag WR, Hoigné J (1986) Singlet oxygen in surface waters. 3 Photochemical formation and steady state concentrations in various types of waters. *Environ Sci Technol* 20: 341-348

Hirano K, Asayama H, Hoshino A, Wakatsuki (1997) Metal powder addition effect on the photocatalytic reactions and the photo-generated electric charge collected at an inert electrode in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *J Photochem Photobio A: Chem* 110: 307-311

Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW (1995) Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev* 95: 69-96

Hoigné J, Faust BC, Haag WR, Scully FE, Zepp RG (1989) Aquatic humic substances as sources and sinks of photochemically produced transient reactants. *Adv Chem Ser* 219: 363-381

Hong J, Kim D, Cheong Ch, Jung S, Yoo M, Kim K, Kim T, Park Y (2000) Identification of photolytical transformation products of pentachlorophenol in water. *Anal Sci* 16:621-626

Irwin RJ, Van Mouwerik M, Stevens L, Seese MD, Basham W (1997). Environmental contaminants encyclopedia Pentachlorophenol (PCP) entry. National Park Service, Water Resources Divisions, Water Operation Branch. Colorado. U.S.A.

Jin F, Leitich J, Von Sonntag C (1993) The superoxide radical reacts with tyrosine-derived phenoxyl radical by addition rather than by electron transfer. *J Chem Soc, Perkins Trans. 2*: 1583-1588

Kiely G (1999) Ingeniería Ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. Mc Graw Hill, Madrid, España

Kearny PC, Kaufman DD (1975) *Herbicides Chemistry, degradation and mode of action*. Volumes 1 and 2. Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A.

Koshioka M, Lizuka H, Kanazawa J, Suzuki T, Yamada T, Masuda T, Murai T (1987) Photodegradation of hexachlorobenzene in hexane under xenon lamp irradiation. *J Pes Sci* 12:477-482

Kotzias D, Korte F (1981) Photochemistry of phenylurea herbicides and their reactions in the environment. *Ecotoxicol Environ Safety* 5: 503-512

Lamparski LL, Stehl RH, Johnson RL (1980) Photolysis of pentachlorophenol-treated wood. Chlorinated dibenzo-p-dioxin formation. *Environ Sci Technol* 14:196-200

Land EJ, Porter G, Strachan E (1961) Primary photochemical processes in aromatic molecules. Part 6-the absorption spectra and acidity constants of phenoxy radicals. *Trans Faraday Soc* 57:1885-1893

Lemaire J, Boule P, Sehili T, Richard C (1991). Direct and indirect phototransformations of chlorophenols and chlorobenzenes in laboratory conditions relevant to the aquatic environment. In: Pelizzetti E Scbiavello M (eds) *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. Kluwer Academic Publishers, Netherland, p 495.

Liao CH, Gurol MD (1995) Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide. *Environ SciTechnol* 29: 3007-3014.

Linsebigler A, Lu G, Yates Jr JT (1995) Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surface: principles, mechanisms, and selected results. *Chem Rev* 95: 735-758.

Mansour M, Feicht EA, Behechti A, Scbramm KW, Kettrup A (1999) Determination photostability of selected agrochemicals in water and soil. *Chemosphere* 39: 575-585

Meallier P (1999) Phototransformation of pesticides in aqueous solution. In Boule P (ed) *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 2. Springer- Verlag, Berlin, Germany p 261

Menzie CM (1978) *Metabolism of Pesticides update II*. U.S. Department of the interior. Fish wildlife service, special scientific report-Wildlife Service, Special Scientific Report Wildlife No.212. Government Printing Office, Washington D.C., U.S.A.

Mills WB (1985) *Water Quality Assessment: A Screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants, Part I*, EPA-600/6-82-004a. Tetra Tech, Inc., Env. Res. Lab., Office of Research and Devel., USEPA, Athens, Greece

Mills A, Davies RH, Worsley D (1993a) Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem Soc Rev* 22: 417-425

Mills A, Morris S, Davies R (1993b) Photomineralization of 4-chlorophenol sensitised by titanium dioxide: a study of the intermediates. *J Photoche Photobio A: Chem* 70: 183-191

Mills A, Le Hunte S (1997) An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobio A: Chem* 108: 1-35

Monerris MM, Doménech PM (1999) *Modelación de la calidad del agua*. Servicio de Publicaciones, REPROVAL, S.L., Valencia, España

Nogueira RFP, Guimarães JR (2000) Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. *Water Res* 34:895-901

Penta Task Force (1993) Photodegradation in Water. Study submitted to EPA as part of the Data Call-In for pentachlorophenol. U.S.A.

Pirisi FM, Cabras P, Garau VL, Malis M, Secchi E (1996) Photodegradation of pesticides. Photolysis rates and half-life of pirimicarb and its metabolites in reactions in water and in solid phase. *J Agric Food Chem.* 44:2417-2422

Schmelling DC, Gray KA, Kamat PV (1997) The influence of solution matrix on the photocatalytic degradation of TNT in TiO<sub>2</sub> slurries. *Water Res* 31:1439-1447

Schwack W, Bourgeois B, Walker F (1995) Fungicides and photochemistry. Photodegradation of the dicarboximide fungicide iprodione. *Chemosphere* 31:2993-3000

Serpone N, Maruthamuthu P, Pichat P, Pelizzetti E, Hidaka H (1995) Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalyzed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. *J Photochem Photobiol A: Chem* 85: 247-255

Svenson A, Hynning PA (1997) Increased aquatic toxicity following photolytic conversion of an organochlorine pollutant. *Chemosphere* 34:1685-1692

Topalov A, Molnar-Gabor D, Csanadi J (1999) Photocatalytic oxidation of the fungicide metalaxyl dissolved in water over Ti O<sub>2</sub>. *Water Res* 33:1371-1376

Vaughan PP, Blough N (1998) Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters. *Environ Sci Technol* 32:2947-2953

Vialaton D, Richard C (2002) Phototransformation of aromatic pollutants in solar light: Photolysis versus photosensitized reactions under natural water conditions. *Aquat Sci* 64:207-215

Vollmuth S, Zajc A, Niessner R (1994) Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans During the Photolysis of Pentachlorophenol containing Water. *Environ Sci Technol* 28:1145-1149

Weiss UM, Scheunert I, Korte F (1982) Fate of pentachlorophenol-<sup>14</sup>C in soil under controlled conditions. *J Agri Food Chem* 30:1191-1194

Wilke K, Breuer HD (1999) The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. *J Photochem Photobiol A: Chem* 121: 49-55

Wu C, Liu X, Wei D, Fan J, Wang L (2001) Photosonochemical degradation of phenol in water. *Water Res* 35: 3927-3933

Zafiriou OB, True MB (1979) Nitrate photolysis in seawater by sunlight. *Marine Chem* 8: 33-42

Zepp RG, Cline DM (1977) Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environ Sci Technol* 11:359-366

Zepp RG, Baughman GL, Schlotzhauer PF (1981) Comparison of photochemical behaviour of various humic substances in water: Sunlight induced reactions of aquatic pollutants photosensitized by humic substances. *Chemosphere* 10:109-117.

### **3. MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE MASA: ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y VOLATILIZACIÓN**

El presente capítulo trata sobre los mecanismos que gobiernan los cambios de compartimento de los clorofenoles en el río Biobío. Esto se encuentra relacionado a los procesos de transporte, en el cuerpo de agua. Primero, se describirá la pérdida por adsorción-desorción de los clorofenoles a los sedimentos del río Biobío. Luego, se describirá el fenómeno de volatilización a través de la interfase agua-aire.

#### **3.1. Adsorción-desorción**

**3.1.1. Introducción.** El PCP y el 2,4,6-triclorofenol son compuestos que se encuentran en los efluentes de los procesos de blanqueo de celulosa kraft y papel. En Chile, más de la mitad de la producción total de celulosa (2 millones ton/año) se localiza en la cuenca del río Biobío (Región 8), la cual provee de agua potable a más de 2 millones de habitantes (González et al. 1999). Los sedimentos del río (subtramo de Laja) poseen un origen volcánico (Mardones 2002), a pesar de esto, las concentraciones de PCP en los sedimentos de las áreas alrededor de las descargas de efluentes de las industrias de celulosa kraft es de 143,93 µg/kg (Parra et al. 1998). Sin embargo, no se ha realizado ningún estudio relacionado con la capacidad de adsorción-desorción de este sedimento. Con la finalidad de predecir la movilidad del PCP y el 2,4,6-TCP contenido en los efluentes de las industrias de papel al sedimento volcánico del río (Fall et al. 2000).

Los procesos que controlan el traspaso de los contaminantes orgánicos hacia los sólidos son relevantes para determinar su distribución en el tiempo y en el espacio, y esto puede ser particularmente importante para determinar las velocidades de transporte, ya que los sólidos son sujeto de diferentes leyes físicas así como las moléculas de agua (Schnoor

1996). El ambiente acuático se considera que consta de tres fases: agua, partículas sedimentables, y partículas no sedimentables (Kiely 1999).

La adsorción-desorción está presente en procesos de intercambio, tales como el intercambio agua/aire, porque afecta las concentraciones disueltas de compuestos orgánicos libres en sistemas naturales. Solamente los compuestos orgánicos disueltos libres son sujeto de otros procesos de intercambio que no sean adsorción-desorción (Monerris y Doménech 1999). Por tanto esto puede causar un efecto severo en las velocidades de volatilización, por ejemplo si el compuesto es extremadamente adsorbible a las partículas acuáticas, entonces no es posible que la fracción sólida del contaminante pueda transportarse a través de la interfase agua/aire.

La adsorción y/o desorción generalmente se representan por cinéticas llamadas isotermas, que representan el proceso de equilibrio entre el soluto disuelto en el agua y el soluto asociado al sólido.

La isoterma de adsorción, en este caso, describe las características que interaccionan entre el sedimento volcánico del río y el PCP o el 2,4,6-TCP. La adsorción puede ser descrita por la Isoterma de Freundlich (Kiely 1999; Mihelcic 2001; OECD 1981).

$$C_s = K_f \times C_e^{1/n} \quad 3-1$$

donde:

$C_s$ : Masa de clorofenoles adsorbida por masa de sedimento (mg/kg)

$C_e$ : Concentración de PCP o 2,4,6-TCP en equilibrio (mg/l)

$K_f$  y  $1/n$ : Constantes de Freundlich

Cuando  $1/n = 1$ , la isoterma de adsorción es lineal (Kiely 1999; Mihelcic 2001; OECD 1981). El  $K_d$  (l/kg) es el cociente entre  $C_s$  y  $C_e$ . La Ecuación 2-1 puede ser re-escrita como sigue:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad 3-2$$

En sistemas acuáticos, generalmente se asume una relación lineal entre la masa de contaminante adsorbida ( $C_s$ ) y la concentración del contaminante en equilibrio ( $C_e$ ) (Gao et al. 1998a). Sin embargo, Christodoulatos and Mohiuddin (1996) propusieron un modelo empírico no lineal generalizado (Ecuación 3-3), que expresa los efectos del sedimento de un río y de las propiedades del 2,4,6-TCP o PCP en función de: a) capacidad de intercambio catiónico (CIC); b) la fracción de carbono orgánico ( $f_{oc}$ ); c) el porcentaje de granos finos en el sedimento ( $f$ ); d) la relación sedimento clorofenol (SS); y e) el pH del PCP o el 2,4,6-TCP

$$K_d = \frac{213.80(SS)^{0.09}(CIC)^{1.09}(f)^{-0.60}(f_{oc})^{0.47}}{1 + 10^{pH-4.75}} \quad 3-3$$

De acuerdo a la Ecuación 3-3, el pH domina la relación de distribución y se correlaciona inversamente con  $K_d$  (Sabbah and Rebhun 1997; You and Liu 1996). También, la capacidad de adsorción-desorción del clorofenol a los sedimentos es una función directa de la CIC. Además, Christodoulatos and Mohiuddin (1996) pudieron correlacionar la CIC con los coeficientes  $f$  y  $f_{oc}$ ; ellos obtuvieron altas correlaciones en materiales minerales. Si el contenido de materia orgánica en el sedimento es menor que 0,01 % (p/p), la arcilla y el limo son los principales responsables de la adsorción. Sin embargo, si el contenido de materia orgánica se encuentra entre el 6-8 % (p/p), entonces tanto la

superficie orgánica como la mineral se encuentran envueltas en la adsorción (Gao et al. 1998a; Gao et al. 1998b). Los clorofenoles pueden presentarse en su forma disociada (ión fenolato) o en la forma no disociada en el río. La distribución entre el fenolato y el fenol no disociado es una función del pH. De este modo, la fracción de clorofenol no disociada puede expresarse como (Sabbah and Rebhun 1997):

$$\alpha = \frac{CP^0}{CP_t} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}} \quad 3-4$$

donde:

$CP^0$ : Máxima concentración soluble del clorofenol no disociado

$CP_t$ : Solubilidad total del clorofenol

Debido a que el PCP y el 2,4,6-TCP son ácidos débiles ( $pK_a$ : 4,75 y 6,2, respectivamente), su solubilidad aumenta drásticamente cuando aumenta el pH. Cuando los clorofenoles se disuelven en el agua, normalmente se encuentran presentes en dos formas: la forma iónica o disociada ( $CP^0$ ) y la forma aniónica o no disociada, (CP)(Arcand et al. 1995). Desde este punto de vista, la adsorbabilidad del PCP y 2,4,6-TCP en su forma de fenolato no debe ser despreciada, aunque a pH neutro los valores de estos compuestos están presentes, predominantemente en la forma ionizada.

El objetivo de este estudio es investigar el comportamiento de adsorción-desorción del 2,4,6-TCP y el PCP en el sedimento volcánico del subtramo de Laja del río Biobío. Además se determinarán, las constantes cinéticas de adsorción para ser ingresadas en la modelación de la calidad de agua (GMMCARN 2002) para determinar el transporte y destino del 2,4,6-TCP y el PCP, en el subtramo de Laja del río Biobío.

**3.1.2. Materiales y métodos.** Para tomar las muestras de sedimentos se escogió un sector del río Biobío en el subtramo de Laja, ubicado aproximadamente 1 km aguas abajo de la descarga de una industria de celulosa y papel. Se tomaron 4 muestras equidistante de una sección transversal de aproximadamente 800 m de ancho, con una draga Petite Ponar (área de drenaje de 225 cm<sup>2</sup>). La clasificación granulométrica del sedimento fue realizada, mediante un fraccionamiento de tamaño de partícula (malla de 2 mm) de acuerdo a Folk (1980).

Se evaluó el efecto de la relación clorofenol/sedimento (SS) y del coeficiente  $\log K_{ow}$ , que representa la partición. Los ensayos en batch (50 ml de volumen) con 0,01 N de CaCl<sub>2</sub> y distintas concentraciones de PCP o 2,4,6-TCP (5, 10, 20 y 25 mg/l) fueron medidas de acuerdo a la Guía 106 (OECD 1981). Se estudiaron dos diferentes relaciones de SS (0,2 y 0,042). La inhibición de la actividad microbiológica fue lograda con una solución NaN<sub>3</sub> (150 mg NaN<sub>3</sub>/l). Cada ensayo fue conducido a 22 ± 0,1 ° C, pH = 7,0, agitado (150 r.p.m.) y en ambiente oscuro.

Las concentraciones de clorofenol en la fase líquida fueron monitoreadas a diferentes horas durante un período de 24 horas (2, 4, 6, 10, 12 y 24 h) (PCP y 2,4,6-TCP pureza: 98 %, Aldrich Chemical Company, Inc.). Cada experimento se realizó en triplicado. Las muestras de control fueron tratadas por la misma metodología, pero sin clorofenol o sedimento. Al final del ensayo, la separación sólido-líquida fue lograda por centrifugación a 7000 r.p.m. por 20 minutos (Centrífuga 5415 C Eppendorf).

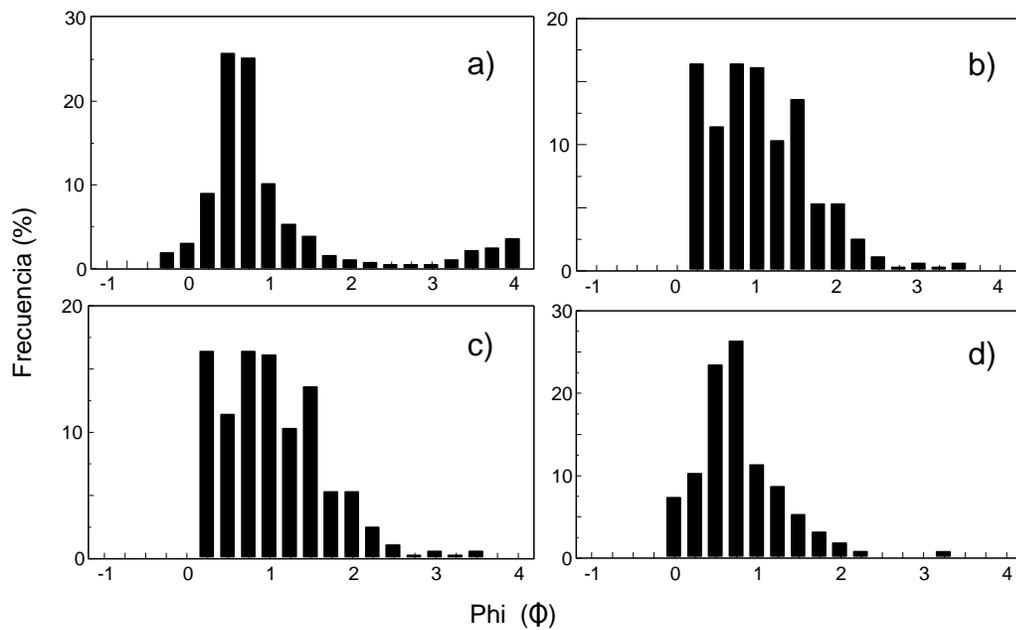
En el caso de estudio de la desorción (después de los experimentos de adsorción), los sobrenadantes fueron reemplazados por un volumen similar de una solución de 0,01 N CaCl<sub>2</sub> sin clorofenol. Los tubos de centrifugación fueron agitados a 150 r.p.m. La

concentración de clorofenol en la solución fue medida después de cada experimento de desorción (0, 24, 48, 72 y 96 h). Se realizó un balance de masa después de los experimentos de adsorción y desorción, para determinar la cantidad de clorofenol adsorbida y desorbida en el sedimento como se describió en Christodoulatos et al. (1994).

Las isotermas de adsorción y desorción fueron obtenidas para el PCP y 2,4,6-TCP, considerando las diferentes relaciones de SS de acuerdo con el sistema de clasificación de Giles et al. (1960), la Ecuación (3-1) y la forma lineal (Ecuación 3-2). Después del equilibrio el sedimento fue separado del líquido, y mezclado con 25 ml de etanol por una hora. Aproximadamente 2 ml de extracto de etanol fue centrifugado para separar los sólidos y analizarlo por PCP (Christodoulatos et al. 1994). Se realizaron los balances de masa, utilizando las concentraciones medidas en la fase líquida.

La concentración de materia orgánica fue determinada de acuerdo a Mills (1978). El pH del sedimento (en una solución de 0,01 N CaCl<sub>2</sub>, sedimento:solución = 1:2) fue medido con un electrodo de vidrio (Sentix 41, Wissenschaftlich Technische Werkstätten, Germany). Las concentraciones en equilibrio de 2,4,6-TCP y PCP fueron determinados mediante una fase reversible de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), descrito por Domínguez et al. (2002).

**3.1.3. Resultados y discusión.** La distribución granulométrica de las muestras de sedimento, mostraron uniformidad (Figura 3.1.). La clasificación de todas las muestras, corresponden a arena gruesa en la escala de Wentworth (McManus 1988). Las características físicas y químicas del sedimento son: CIC de 2,25, pH = 6,67 (sólido), pH = 7 (solución), 0,22 % de contenido de carbono orgánico y tamaño de partícula de 0,0078 mm (Tabla 3.1.). Por otra parte, su origen es basáltico y no hay estudios relacionados al fenómeno de adsorción-desorción.



**Figura 3.1.** Distribución granulométrica de las muestras de sedimento

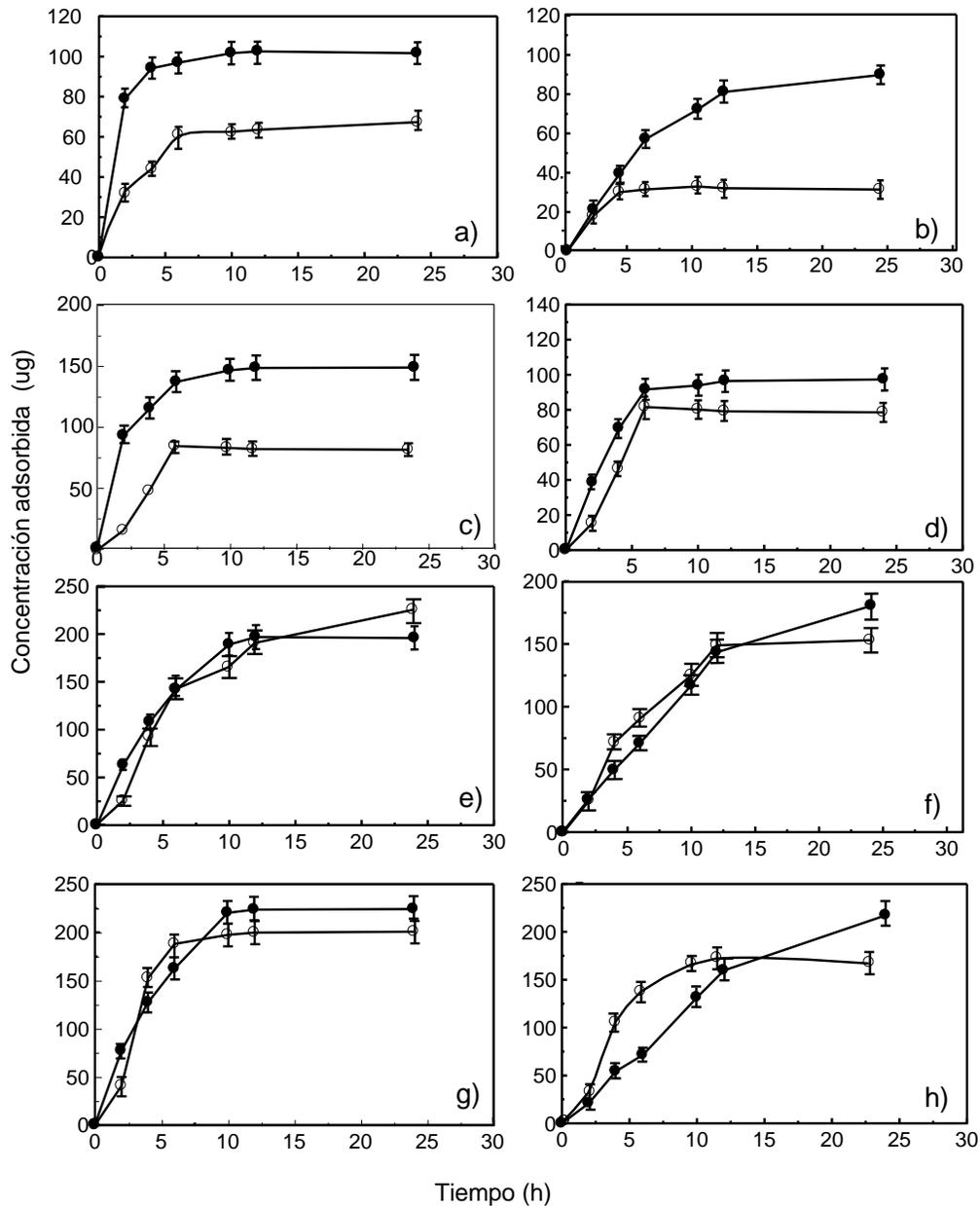
**Tabla 3.1.** Principales parámetros que afectan la adsorción-desorción de PCP y 2,4,6-TCP en arena gruesa y media.

<b>Clorofenol</b>	<b>K<sub>d</sub></b>	<b>CIC</b>	<b>pH de la solución</b>	<b>SS</b>	<b>f (%)</b>	<b>f<sub>oc</sub> (%)</b>	<b>Referencia</b>
PCP	0,86	0,12	5,32	0,2	---	0,05	Fall et al. (2001)
PCP	0,89	0,57	7	0,16	0,3	0,07	Christodoulatos and Moihuddin (1996)
PCP	0,69	0,57	7	0,016	0,3	0,07	Christodoulatos and Moihuddin (1996)
PCP	0,673	2,45	6,67	0,042	0,12	0,22	Este estudio
PCP	0,852	2,45	6,67	0,2	0,12	0,22	Este estudio
2,4,6-TCP	0,663	2,45	6,67	0,042	0,12	0,22	Este estudio
2,4,6-TCP	0,579	2,45	6,67	0,2	0,12	0,22	Este estudio

En la Tabla 3.1. se puede observar que los valores de  $K_d$  para el PCP en este estudio son muy similares a los observados por Fall et al. (2001) y Christodoulatos and Moihuddin (1996) y por las características físico-químicas que se pueden observar de los distintos sedimentos la razón principal es la relación SS, ya que para características físico-químicas similares de los sedimentos, al bajar la relación SS baja el valor de  $K_d$ . Y esto se puede explicar por la mayor superficie para adsorber de los sedimentos, al aumentar la relación SS para el PCP. En el caso del 2,4,6-TCP, este parámetro parece tener menor importancia, ya que los resultados de las constantes  $K_d$  (0,663 y 0,579) son similares para las relaciones SS de 0,042 y 0,2 (respectivamente), e incluso se puede observar un ligero aumento. Este comportamiento podría deberse a que como el 2,4,6-TCP tiene un menor coeficiente de partición octanol-agua (3,69) en comparación con el PCP (5,01), la importancia de la superficie de adsorción disminuye.

La Figura 3.2. muestra las cinéticas de adsorción del PCP y 2,4,6-TCP ( $\mu\text{g}$ ) en el tiempo

(h). Cada punto, muestra el mínimo, máximo y promedio de las tres réplicas.



**Figura 3.2.** Cinética de adsorción del PCP (○) y 2,4,6-TCP (●) a: a) concentración inicial de 5 mg/l, SS = 0,2; b) concentración inicial de 5 mg/l, SS = 0,042; c) concentración inicial de 10 mg/l, SS= 0,2; d) concentración inicial 10 mg/l, SS = 0,042; e) concentración inicial de 20 mg/l, SS = 0,2; f) concentración inicial de 20 mg/l, SS = 0,042; g) concentraciones iniciales de 25 mg/l, SS = 0,2; h) concentraciones iniciales de 25 mg/l, SS = 0,042.

**Tabla 3.2.** Constantes de adsorción y coeficientes de 2,4,6-TCP y PCP en el sedimento del río Biobío.

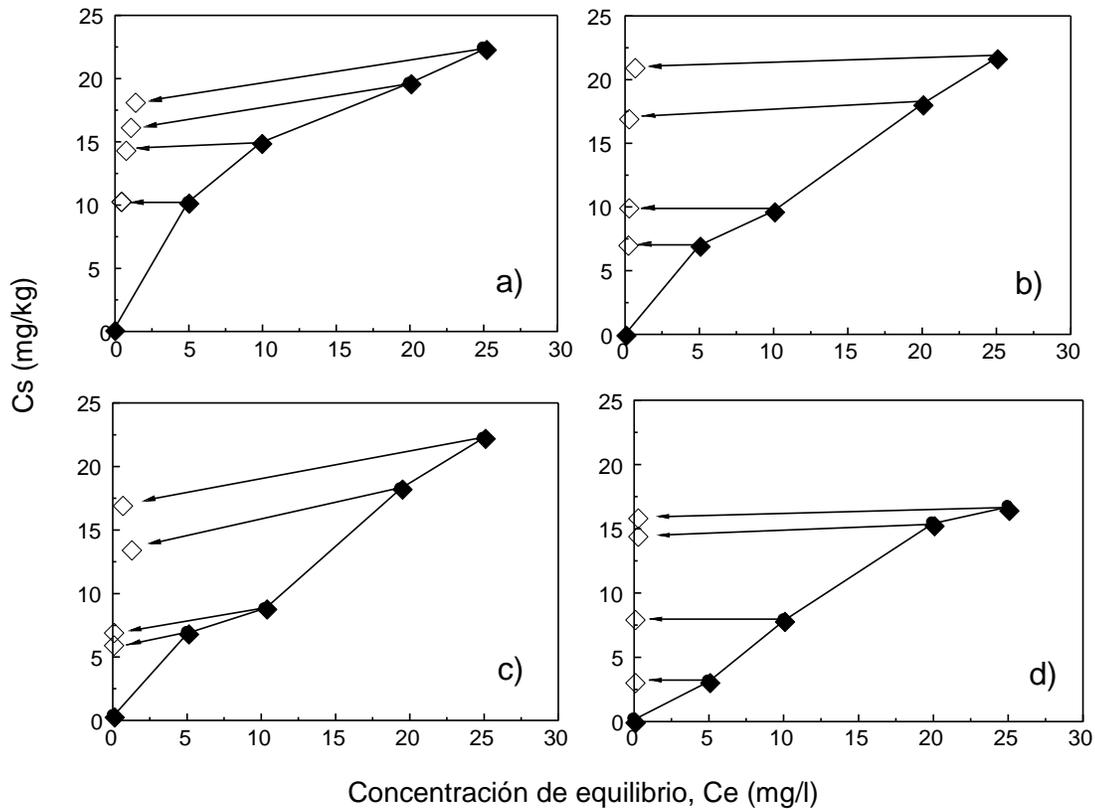
Clorofenoles	SS	Isoterma de Freundlich			Isoterma Lineal	
		$K_f$ (l/kg)	1/n	$r^2$	$K_d$ (l/kg)	$r^2$
2,4,6-TCP	0,200	7,254	0,373	0,998	0,579	0,982
2,4,6-TCP	0,042	4,926	0,437	0,846	0,663	0,963
PCP	0,200	2,26	0,712	0,817	0,852	0,799
PCP	0,042	0,806	0,974	0,983	0,673	0,964

Las cinéticas de adsorción corresponden a la Tipo L en la clasificación propuesta por Giles et al. (1960). El estado estacionario de la adsorción se logró para todos los ensayos, entre las 7 h (Figura 3.2.: a,b,c,d) y las 11 h (Figura 3.2.: e,f,g,h). El balance de masa indica que el 85 % o más del clorofenol se adsorbió en este período. Las velocidades iniciales de adsorción de clorofenoles, calculadas como el cociente entre la cantidad de clorofenol/tiempo, indica que el principal efecto se produce por el parámetro SS. Por esta razón, el 2,4,6-TCP a SS= 0,2 muestra la más rápida velocidad inicial de adsorción (observar en la Figura 3.2. a,c,e y g). Por otra parte, la concentración inicial de clorofenol no muestra influencia en la velocidad inicial de adsorción.

Los resultados de las isotermas de adsorción se describen en la Tabla 3.2. La menor correlación ( $r^2$ ) 0,799, fue observada en el PCP. Este resultado es similar a los observados por Fall et al. (2001), en el cual los valores menos precisos corresponden a suelos que contienen arena, por lo tanto tienen una menor capacidad de adsorción (Tabla 3.1).

Los altos valores de  $K_f$  (7,254 y 4,926 l/kg) en el 2,4,6-TCP comparado con aquellos del PCP (2,260 and 0,806 l/kg) se pueden explicar como una rápida adsorción inicial (Figura 3.2.: a,b,c,d). El PCP es un ácido débil ( $pK_a=4,75$ ) (Christodulatos and Moihuddin 1996) al igual que el 2,4,6-TCP ( $pK_a=6,2$ ) (Arcand et al. 1995; Sabbah and Rebhun 1997). Por consiguiente, a valores altos o neutrales de pH el ión fenolato de PCP y 2,4,6-TCP están presentes. De la Ecuación (3-4) en este caso,  $pH=7$  y utilizando el valor  $CP_t$ , propuestos por Arcand et al. (1995), el 2,4,6-TCP<sup>0</sup> es 6,64 g/l y para el PCP<sup>0</sup> es 2,5 g/l. Por lo tanto, en medio acuoso a pH 7,0, las especies con mayor sustitución de cloro como el PCP tienden a estar mayoritariamente en su forma disociada (por su  $pK_a$ ) y por lo tanto serán mucho menos adsorbibles que en su estado no disociado. Las especies con sustitución moderada de cloro (2,4,6-TCP) serán menos adsorbibles (pero mas que el PCP). Esto puede explicar, los altos valores de  $K_f$  del 2,4,6-TCP. Para el caso de los valores de  $K_d$ : 2,4,6-TCP (0,579 y 0,663 l/kg) y para PCP (0,852 y 0,673 l/kg); no son similares. El  $K_d$  del sedimento volcánico es consistente con los resultados de You and Liu (1996), Fall et al. (2001) y otros en los cuales la adsorción decrece, cuando el pH aumenta.

También, los valores de  $K_d$  del PCP y el 2,4,6-TCP indican una relación inversa con la propiedad de solubilidad; resultados similares fueron encontrados por Gao et al. (1998a) y You and Liu (1996). Por otra parte, los bajos valores de la constante de adsorción ( $1/n < 1$ ), indican que el fenómeno de adsorción, parece aproximarse a un límite. Esto también se debe a los bajos valores de  $f_{oc}$  y  $f$ . En el caso del PCP, los valores de  $1/n$  son mayores (0,712 y 0,972) que 2,4,6-TCP (0,373 y 0,437).



**Figura 3.3.** Desorción a) 2,4,6-TCP (SS = 0,2) b) 2,4,6-TCP (SS = 0,042) c) PCP (SS = 0,2) y d) PCP (SS = 0,042). Adsorción ( $\blacklozenge$ ), desorción ( $\diamond$ ).

Los resultados de los experimentos de adsorción-desorción para el 2,4,6-TCP y el PCP se resumen en la Figura 3.3. La Figura 3.3a y b muestran el comportamiento de irreversibilidad de 2,4,6-TCP para una SS de 0,2 y 0,042. En el último caso (Figura 3.3b), la pendiente de la isoterma de desorción es prácticamente 0. Se puede explicar como una completa irreversibilidad del fenómeno de adsorción. Efectos similares se observan en la Figura 3.3d, para el caso del PCP. Efectivamente, Fall et al. (2000) demostraron que la desorción del PCP de sedimentos contaminados puede llevar a tres diferentes tipos de comportamientos: reversibilidad completa, reversibilidad parcial o irreversibilidad total. Además, Kan et al. (1997) identificaron nuevos tipos de características únicas de adsorción irreversible, tales como la naturaleza del aditivo del relleno en la

irreversibilidad de adsorción del compartimento. Ellos reportaron un aumento en la irreversibilidad de adsorción de la masa de contaminante, cuando el sedimento se ve sometido a repetidos ciclos de adsorción-desorción. Burgos et al. (1996) también confirmaron la teoría de la irreversibilidad, la que enuncia que los fenoles y clorofenoles interaccionan químicamente debido a los pares oxidativos. Por lo tanto, estos resultados confirman los de Isaacson and Frink (1984), el comportamiento de los compuestos fenólicos en la fracción fina y gruesa del sedimento, es el de un fenómeno de desorción más lento que la adsorción, lo cual indica que estos son ambientes favorables para tales reacciones, resultando en una irreversibilidad de la adsorción.

**3.1.4. Conclusión.** En el caso específico del sedimento del río Biobío, subtramo de Laja, en el cual el contenido de finos y  $f_{oc}$  es muy pequeño, y el pH de la solución se encuentra cercano a 7 la adsorción de clorofenoles, es un fenómeno irreversible controlado por la adsorción química. El 2,4,6-TCP, muestra una mayor adsorción inicial que el PCP, debido al valor de pH de 7, donde la forma no disociada es un orden de magnitud mayor comparada con el PCP. Por otra parte, los efluentes de la industria de blanqueo contienen muchos otros clorofenoles y ácidos-resinas que pueden afectar la adsorción-desorción del PCP y el 2,4,6-TCP en los ambientes acuáticos, otros estudios se necesitan para entender mejor la extensión a la cual se dan las interacciones sinérgicas que afectan el comportamiento de adsorción-desorción.

Las  $K_d$  de las isothermas lineales para el 2,4,6-TCP y el PCP en el sedimento del sector de Laja del río Biobío, fueron convertidas a constantes cinéticas de adsorción, como en Chapra (1997), con el objeto de ser ingresadas al programa de calidad de agua GMMCARN (2002) y obtener el comportamiento de estos contaminantes en este

subtramo del río. Para el 2,4,6-TCP se obtuvo una constante de adsorción de  $2,914 \cdot 10^{-7}/s$  y para el PCP  $4,287 \cdot 10^{-7}/s$ .

### **3.1.5. Referencias.**

Arcand Y, Hawari J, Guiot SR (1995) Solubility of pentachlorophenol in aqueous solutions: The pH effect. *Water Res* 29:131-136

Burgos WD, Novak JT, Berry DF (1996) Reversible sorption and irreversible binding of Naphtalene and  $\alpha$ -Naphthol to soil: Elucidation of processes. *Environ Sci Technol* 30:1205-1211

Christodoulatos C, Korfiatis GP, Talimcioglu NM, Mohiuddin M (1994) Adsorption of pentachlorophenol by natural soils. *J Environ Sci Health* 29: 883-889

Christodoulatos C, Mohiuddin M (1996) Generalized models for prediction of pentachlorophenol adsorption by natural soils. *Water Environ Res* 68:370-378

Domínguez VM, Correa J, Vidal G, López A, Martínez M (2002) 2,4,6-trichlorophenol degradation by river sediment exposed to bleached kraft mill discharge. *Bull Environ Contam Toxicol* 69:463-470

Fall C, Chaouki J, Chavarie C (2000) Desorptive behavior of pentachlorophenol and phenantrene in soil-water systems. *Water Environ Res* 72:162-179

Fall C, Chavarie C, Chaouki J (2001) Generalized model of pentachlorophenol distribution in amended soil-water systems. *Water Environ Res* 73:110-111

Folk RL (1980) Petrology of sedimentary rocks. Hemphill Publishing Company,

Texas, USA

Gao JP, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A (1998a) Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Res* 32:1662-1672

Gao JP, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A (1998b) Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (southern Germany). II: Competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon. *Water Res* 32:2089-2094

Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D (1960) Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J Chem Soc* 3:3973-3993

González P, Parra O, Zaror C (1999) Modelling wastewater discharges from the bleached kraft cellulose industry in the Bio bio river basin (8<sup>th</sup> Region – Chile). *Latin American Appl Res* 29:21-26

Grupo de modelación matemática y resolución numérica (GMMCARN) (2002) Programa de Calidad de Agua. Departamento de Ingeniería Matemática, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

Kan AT, Fu G, Hunter MA, Tomson MB (1997) Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobiphenyl to lula and surrogate sediments. *Environ Sci Technol* 31:2176-2185

Kiely G (1999) Ingeniería Ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y

sistemas de gestión. Mc Graw Hill, Madrid, España

Isaacson PJ, Frink CR (1984) Nonreversible sorption of phenolic compounds by sediment fractions: the role of sediment organic matter. *Environ Sci Technol* 18:43-48.

Mardones M (2002) Evolución Morfogenética de la hoya del río Laja y su incidencia en la Geomorfología de la Región del Biobío, Chile. *Terra Australis* 47:9

McManus J (1988) Grain size determination and interpretation, In: Tucker, M, (Ed.), *Techniques in sedimentology*, Blackwell Science, Oxford, U.K. p. 85

Mihelcic JR (2001) *Fundamentos de Ingeniería Ambiental*. Limusa Wiley. México, D.F.

Mills A (1978) A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments with suggestions for a standard method. *Hydrobiologia* 57:45-52

OECD (1981) Adsorption-Desorption. OECD Guideline for Testing of Chemicals 106, 1-22, Washington, USA.

Monerri MM, Doménech PM (1999) *Modelación de la calidad del agua*. Servicio de Publicaciones, REPROVAL, S.L., Valencia, España.

Parra O, Valdovinos C, Figueroa R, Acuña A (1998) Biobio river quality monitoring program. Phase II:1995-1997. Edit Valverde, Chile, p 41.

Sabbah I, Rebhun M (1997) Adsorption-desorption of trichlorophenol in water-soil systems. *Water Environ Res* 69:1032-1038.

Schnoor JL (1996) *Environmental modeling, fate and transport of pollutants in water, air y soil*. John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A..

World Health Organization (WHO) (1989) *Environmental Health Criteria 93: Chlorophenol Other than Pentachlorophenol*. Geneva, Switzerland.

You CN, Liu JC (1996) Desorptive behavior of chlorophenols in contaminated soils. *Water Sci Technol* 33:263-270.

## **3.2. Volatilización**

**3.2.1. Introducción.** La volatilización es un proceso de transferencia de un compuesto químico entre el aire y el agua o viceversa. Su resultado no es la ruptura y desaparición del compuesto en cuestión, sino únicamente su desplazamiento de un medio a otro. El proceso es similar a la reaireación en aguas naturales y la velocidad a la que tiene lugar, se puede relacionar con las velocidades de transferencia de oxígeno conocidas (Chapra 1997; Moneris y Doménech 1999).

El objetivo de este apartado es realizar una revisión bibliográfica sobre la transferencia de masa de los clorofenoles del agua hacia la atmósfera, debido al fenómeno de volatilización; y la aplicación de la cinética de volatilización al caso específico de la modelación de la calidad del agua en el subtramo de Laja del río Biobío, considerando las características físico-químicas de la interfase agua-aire y el 2,4,6-TCP y el PCP. La sección se compone de los siguientes subtemas: Parámetros involucrados en el fenómeno de volatilización de los compuesto organoclorados; vida media y distribución de los clorofenoles en la atmósfera, según el número de cloros sustituidos en el anillo aromático; cinética de volatilización; caso de estudio: río Biobío (subtramo de Laja).

**3.2.1.1. Parámetros involucrados en el fenómeno de volatilización de los compuesto organoclorados.** Una vez que los clorofenoles son liberados al ambiente, ellos son objeto de transformaciones físicas, químicas y biológicas. La adsorción, volatilización, biodegradación y lixiviación son los procesos primarios que gobiernan su destino y transporte (Fall et al. 2000; Gao et al. 1998; Irwin et al. 1997; WHO 1989). Debido a que el grado al cual el compuesto se ioniza, aumenta cuando el pH del medio aumenta; el pH en: agua, suelo, y sedimento, es el factor que más afecta el destino y transporte de los

clorofenoles en estos medios. Además, las propiedades físico-químicas de los clorofenoles, tales como la solubilidad en agua, la constante de la ley de Henry, el coeficiente de sorción al carbono orgánico, velocidad de volatilización y velocidad de fotólisis, determinan el proceso de transporte (WHO 1989). Los parámetros ambientales importantes, que influyen en este proceso son: el contenido de materia orgánica, contenido de arcilla en suelo, sedimento y agua, así como los clorofenoles en general son preferiblemente adsorbidos por los constituyentes del suelo. En general, a medida que el número de cloro en las moléculas aumenta, hay una reducción en la presión de vapor, un aumento en el punto de ebullición, y una reducción en la solubilidad del agua de los clorofenoles (Kearny and Kaufman 1975; Menzie 1978; Solomon et al. 1994; TRI96 1998); por ende el aumento de moléculas de cloro en el anillo aromático, aumenta la tendencia de este compuesto de depositarse en los sedimentos y lípidos y a bioconcentrarse.

La alta presión de vapor de los monoclorofenoles, sugiere que la mayoría de estos compuestos se encuentran principalmente en el aire; lo que a su vez indica que estos compuestos no se distribuyen de la fase de vapor a la particulada (Eisenreich et al. 1981). El 2,4 diclorofenol (2,4-DCP) y los otros clorofenoles no se distribuyen en la fase particulada, esta afirmación se basa en la identificación de 2,4-DCP; 2,4,5-triclorofenol (2,4,5-TCP); 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) y 2,3,4,6-tetraclorofenol (2,3,4,6-TeCP) en agua lluvia, pero no en filtros por los cuales halla pasado el agua de lluvia (Leuenberger et al. 1985); esto se debe a que la limpieza de gases, y no así la filtración de partículas, es el proceso más importante para remover clorofenoles del aire. Leuenberger et al. (1985),

estimaron que el coeficiente de partición lluvia/aire a 8 °C es  $2,2 \cdot 10^4$  para el 2,4-DCP y  $1,8 \cdot 10^4$  para el 2,4,5-TCP y 2,4,6-TCP combinado.

Como se explicó anteriormente, el movimiento de los contaminantes a través de un ecosistema es controlado por sus propiedades físico-químicas, así como también por las características de los compartimentos ambientales donde son dispuestos. Los contaminantes orgánicos clorinados exhiben un comportamiento en su tendencia a volatilizarse o evaporarse, y distribuirse hacia el aire desde el suelo, u otro material sólido, o el agua. Los valores de la constante de la Ley de Henry, y la tendencia de distribuirse del agua al aire, se encuentran también correlacionadas con la tendencia relativa de distribuirse del agua-suelo saturando el aire. En general, mientras mayor es el cogénero (variante del tipo de compuesto) son menos volátiles y menos solubles en las soluciones acuosas. Por ende, mientras mayores son los cogéneros clorinados, menor tendencia a moverse a través del ambiente, y tienden a quedarse aislados y depositados en el sedimento (Christodoulatos and Mohiuddin 1996; Fall et al. 2001; Gao et al. 1998; You and Liu 1996). Los cogéneros más altos de compuestos clorinados también tienden a ser distribuidos, cerca de su fuente original, a diferencia de los compuestos clorinados más bajos. También es importante, resaltar, que la relación entre el grado de clorinación y las otras propiedades tales como hidrofobicidad, volatilidad, o resistencia a la degradación aplica solo para los compuestos estructuralmente similares, e.g., a través de distintos cogéneros de dioxinas o clorofenoles (AET 1997; Kiefer et al. 1998).

El transporte y destino de los clorofenoles depende mayormente de la forma en que se encuentren: neutra o iónica. Esto en parte dependerá del pH de la fase acuosa. Con el pKa cerca del pH ambiental, los clorofenoles existirán como especie iónica

(Christodoulatos and Mohiuddin 1996; Fall et al. 2001; Gao et al. 1998; You and Liu 1996). Un aumento en la solubilidad y movilidad en la fase acuosa, conducirá a un menor grado de adsorción-desorción en la fase sólida (a menos que la superficie sólida este cargada contrariamente), y un descenso en su habilidad de volatilizarse (Kiefer et al. 1998). Mientras que en su forma neutra, los clorofenoles exhiben una baja solubilidad en agua (aunque el grupo de fenoles tiende a formar enlaces con el hidrógeno), por lo que su adsorción-desorción es de moderada a alta, y en la mayoría de los casos, su volatilidad es alta (Kiefer et al. 1998). A medida que el número de átomos de cloros sustitutos en el anillo aumenta, el pKa de los clorofenoles decrece. El pH de las aguas naturales fácilmente varía de 6,0 a 8,0 y el rango de pKa de los clorofenoles varía de 4,7 a 7,68, por lo que en el ambiente se encuentran en la forma de base conjugada (especie iónica) (ATSDR 1994; Mackay et al. 1997). Por esta razón, las pérdidas de clorofenoles en ambientes acuáticos debidas a la volatilización es mínima (Anon 1979; Kiefer et al. 1998; Warrington 1996).

La difusión, es un proceso relacionado a la volatilización, que a largo plazo no contribuye significativamente en el transporte de sustancias a través del suelo y ambientes acuáticos, aunque es esencial en la reposición local de pérdida de materiales, a través de la volatilización o degradación (Krijgsheld and van der Gert 1986).

La evaporación es inversamente proporcional a la profundidad del agua (Chiou et al. 1980). Los triclorofenoles (TCPs), los cuales son solubles y tienen una presión de vapor baja, generalmente no se volatizan en el agua (Warrington 1996). Ellos son moderadamente ácidos y serán ionizados y solvatados en las aguas naturales. La volatilización es una función de: la temperatura, solubilidad del agua, presión de vapor,

profundidad de la solución mezclada y concentración molar (Klopffer et al. 1982). En ríos, bajo condiciones de congelamiento superficial, la pérdida por volatilización es prácticamente nula (Warrington 1996).

**3.2.1.2. Vida media y distribución de los clorofenoles en la atmósfera, según el número de cloros sustitutos en el anillo aromático.** La razón de evaporación química de una solución acuosa depende en gran medida de la presión de vapor química y de la solubilidad en el agua (constante de la Ley de Henry). De la mayoría de los clorofenoles, el 2 monoclorofenol (2-CP) tiene la mayor presión de vapor (1 mmHg), y es el que más tiende a evaporarse del agua (Krijgsheld and van der Gen 1986).

La volatilización de 2,4-DCP del agua se espera que sea pequeña; por consiguiente no es un mecanismo importante de remoción de las aguas superficiales. Para el 2,4-DCP, se calculó la vida media por evaporación de 14,8 días, utilizando la constante de la Ley y, tomando como modelo un río a 1 metro de profundidad con una velocidad de corriente de 1 m/s y una velocidad del viento de 3 m/s, despreciando la adsorción al sedimento (Thomas 1982). Stover and Kincannon (1983) demostraron que en el tratamiento biológico de las aguas residuales que contienen 2,4-DCP, no había ninguna remoción de clorofenoles, por lavado de gases.

La constante de la Ley de Henry, en su estado no disociado, para: el 2,4,5-TCP es  $7,4 \cdot 10^{-4}$  y para el 2,4,6-TCP es  $4,5 \cdot 10^{-4}$ ; estas son similares a las del 2,4-DCP ( $2,7 \cdot 10^{-4}$ ) (Navia et al. 2002). Por ende, la volatilización de estos triclorofenoles debe ser similar a las del 2,4-DCP. Estudios realizados por Kilzer et al. (1979) muestran que en 2 horas, la razón de volatilización de 2,4,6-TCP del agua (expresadas como el porcentaje de aplicación del compuesto determinadas por mililitro de agua evaporada) en tres tipos de suelo humus,

limo, arena, y agua fueron de: 0,15; 0,73; 1,05; y 1,4 %; respectivamente, en la primera hora después de la adición de 50 µg/l de 2,4,6-TCP. Velocidades similares fueron reportadas durante la segunda hora. En los experimentos en túneles de viento, Sugiura et al. (1984) estimaron la vida media del 2,4,6-TCP por volatilización de 48 horas. En una solución con nutrientes en la cual la biomasa creció, un estimado del 58 % de 2,4,6-TCP fue transportado por volatilización al aire, en un período de 30 días (Fragiadakis et al. 1981).

En términos de la habilidad del compuesto de distribuirse así mismo en la atmósfera, la velocidad de volatilización del 2,4,6-TCP es mayor que la del PCP. Kiefer et al. (1998) a través de la utilización del modelo Exposure Analysis Modeling System (EXAMS) en el río Pond en Alemania, demostraron que esta característica, es consistente con el hecho de que el 2,4,6-TCP, posee mayor presión de vapor (0,03 mm Hg) que el PCP ( $9,4 \cdot 10^{-4}$ ). De acuerdo al estudio realizado con el modelo EXAMS, los resultados describen una distribución de masa de la carga total del químico; por consiguiente el 17,57 % del 2,4,6-TCP y el 9,28 % del PCP, serán transportados del sistema por volatilización (Burns et al. 1982). Por esta razón, Kiefer et al. (1998), determinaron que la volatilización no es un proceso dominante de remoción para la descarga de clorofenoles en ríos.

En estudios experimentales de volatilización (TRI96 1998) los tetraclorofenoles no fueron encontrados; esto se basa en la baja constante de la Ley de Henry, y un potencial mayor de existir como un compuesto disociado en el ambiente, los tetraclorofenoles tenderán a volatilizarse menos del agua y del suelo, que los clorofenoles menos clorados (AET 1997; Kiefer et al. 1998).

En soluciones con 2-CP, se han determinado vidas medias a 0,38 cm de profundidad de 1,5 horas (Chiou et al. 1980). Debido a que la tasa de evaporación está inversamente relacionada a la profundidad del agua, la extrapolación de estos datos indica que la evaporación del 2-CP en agua a 1 metro de profundidad requiere aproximadamente de 15 días. La cantidad volatilizada de 2-CP del suelo, tipo arena fina (0,087 % de carbono orgánico), aplicada a las aguas residuales municipales es muy pequeña para ser directamente medida (Piwoni et al. 1986). En el caso del 4-monoclorofenol (4 CP), los valores son 13 horas a 0,38 cm de profundidad y 4,5 días a 3 cm de profundidad (Chiou et al. 1980). Mientras que, la vida media por volatilización del 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) de 64 a 100 % de humedad relativa, es aproximadamente de 1 mes a 30°C (Warrington 1996).

El modelo de partición para 100 días del 2,3,4-triclorofenol (2,3,4-TCP) y 2,3,5-triclorofenol (2,3,5-TCP) es: 68,45 % para el aire, 12,15 % para el agua y 10,03 % para el sedimento y 9,37 % hidrosedimento. Los químicos con estas propiedades se estima que: vaporizan rápidamente, y no persisten en ambientes acuáticos (Warrington 1996).

Kilzer et al. (1979) midieron la volatilización de 2,4,6-TCP como el porcentaje del 2,4,6-TCP por mililitro de agua evaporada del agua y suelos a 25 °C. Para las primeras horas, las velocidades eran cercanas a 1,5 % para el agua y 1 % para los suelos arenosos, bajando a 0,1 % para suelos húmicos.

El modelo de partición para 100 días del 2,3,4,6-TeCP es: 63,95 % aire, 6,31 % agua, 15,38 % sedimento y 14,36 % hidrosedimento. Para el 2,3,5,6-TeCP los porcentajes respectivos son: 23,86 % aire, 28,23 % agua, 24,78 % sedimento y 23,13 %

hidrosedimento. Los químicos con estos coeficientes de partición, y un valor de  $\log K_{ow}$  cerca de 4,5, se espera que se acumulen en el sedimento (Warrington 1996).

Las velocidades de volatilización del PCP en: agua, arena, limo y humus en la primera hora, son 2,57 %, 0,13 %, 0,31 % y 0,10 %. Mientras que en la segunda hora son: 2,11 %, 0,12 %, 0,15 % y 0,12 %. Estas velocidades se expresan como el porcentaje de PCP aplicado por ml de agua evaporada (Kitzer et al. 1979). La volatilización decrece abruptamente cuando aumenta el pH. A pH 8 virtualmente no ocurre volatilización. La vida media declina de 130 días a pH 6, a 6 días a pH 4 (Klopffer et al. 1982).

Posterior al estudio de las vidas medias y distribución de los clorofenoles en la atmósfera, se analizará el mecanismo por el cual pasan estos contaminantes del agua al aire, conocido como cinética de volatilización.

**3.2.1.3. Cinética de volatilización.** A continuación se analizará la cinética de volatilización, con el objeto de conocer la forma en que interactúan los distintos parámetros físico-químicos tanto del ambiente como de los contaminantes, para que pasen los clorofenoles del medio agua al aire.

El flujo de un gas a través de la interfase agua-aire se puede representar como (Chapra 1997):

$$J = v_v \left( \frac{P_g}{H_e} - c_l \right) \quad 3-5$$

donde:

J: Flujo de masa ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{año}$ )

$v_v$ : Velocidad de transferencia neta entre la interfase agua-aire  
( $\text{m}/\text{año}$ )

$\rho_g$  : Presión parcial del gas en el aire a través del agua (atm)

$H_e$  : Constante de Henry (atm/m<sup>3</sup>/mol)

$c_1$  : Concentración del gas en el agua (mol/m<sup>3</sup>)

La velocidad de transferencia global se puede calcular utilizando la teoría de la doble capa como,

$$v_v = K_1 \frac{H_e}{H_e + RT_a(K_1/K_g)} \quad 3-6$$

donde:

$K_1$  y  $K_g$  : Coeficientes de transferencia de masa para la capa líquida y gaseosa (m/año), respectivamente

$R$  : Constante universal de los gases [ $8.206 \cdot 10^{-5}$  atm·m<sup>3</sup>/K·mol]

$T_a$ : Temperatura absoluta (K)

Como se puede observar en la Ecuación 3-6, la transferencia depende de la propiedad específica del contaminante (constante de Henry) y dos propiedades ambientales específicas (los coeficientes de transferencia de capa).

Los coeficientes de transferencia pueden ser calculados basándose en parámetros fundamentales con dos aproximaciones estándar. Para sistemas como ríos, donde el flujo del líquido es turbulento, el modelo aplicado es,

$$K_1 = \sqrt{r_1 D_1} \quad 3-7$$

donde:

$D_1$  ,  $D_g$  : Coeficientes de difusión del contaminante en líquido y gas, respectivamente

$r_1$  ,  $r_g$ : Velocidades de renovación

La cinética de volatilización puede ser integrada en un balance de masa multiplicando el flujo de la Ecuación (3-5) por el área superficial resultando,

$$V \frac{dc}{dt} = v_v A_s \left( \frac{p_g}{H_e} - c_d \right) \quad 3-8$$

donde:

V: Volumen de agua a modelar (m<sup>3</sup>)

A<sub>s</sub>: Área superficial

El subíndice *l* se ha cambiado por el *d*, para indicar que el contaminante se encuentra disuelto.

Analizando que la ecuación (3-8) fue escrita para el oxígeno disuelto, el resultado puede ser simplificado debido a que: (a) el oxígeno es abundante en la atmósfera y (b) el oxígeno es una capa líquida controlada. El resultado es el siguiente,

$$V \frac{do}{dt} = K_1 A_s (o_s - o) \quad 3-9$$

donde:

o<sub>s</sub>: Concentración de saturación correspondiente a la presión parcial del oxígeno (g/m<sup>3</sup>)

o: Concentración de oxígeno en el agua en unidades de masa (g/m<sup>3</sup>)

Los tóxicos difieren del oxígeno en dos formas. Primero, no se puede concluir que son una capa líquida controlada. Segundo, se puede asumir, en muchos casos, que no son abundantes en la atmósfera. La última suposición significa que la concentración de gases en la Ecuación (3-5) puede ser asumida como cero. Si este es el caso, la Ecuación (3-5) se convierte en,

$$J = -v_v c_d \quad 3-10$$

Si esta ecuación se multiplica por el área superficial del tramo o subtramo del río y el peso molecular de la sustancia tóxica, se puede expresar en el formato de balance de masa como,

$$V \frac{dc}{dt} = -v_v A_s c_d \quad 3-11$$

La representación de la Ecuación (3-11) difiere marcadamente del oxígeno disuelto de la Ecuación (3-9). Más que una aproximación al punto de equilibrio de saturación, la Ecuación (3-11) representa una manera de pérdida en el sistema. En este sentido es como un mecanismo de sedimentación. Sin embargo, en vez de representar la velocidad de transporte en el fondo del río, se representa la volatilización como una velocidad de transporte en la superficie (Chapra 1997; Moneris y Doménech 1999; Schnoor 1996).

Para representar la pérdida por volatilización del contaminante se debe estimar la  $v_v$ . Como en la Ecuación (3-6), esto significa que se debe determinar, el valor de la constante de Henry y los coeficientes de transferencia de masa para la capa líquida y gaseosa.

**- El peso molecular y la constante de Henry.** Los valores de peso molecular y la constante de Henry han sido determinados para varios compuestos tóxicos.

Para los principales contaminantes, los rangos de peso molecular van desde valores bajos como 50,6 para el clorometano-alifático, a alogeno alto como 430 para el pesticida toxafeno. Los compuestos más livianos (<200) son los alifáticos alogeno, fenoles, aromáticos monocíclicos, éteres y nitrosaminas. Los más pesados son los pesticidas, seguidos por los éteres, fatalatos y PCBs (>200) (Chapra 1997).

A través de los diagramas de Box y Whisker presentados por Chapra (1997), es posible

determinar la constante de Henry. En general, hay tres clases de compuestos fuertemente insolubles: los alifáticos alogenados, aromáticos monocíclico, y PCBs. Las otras clases tienen rangos similares de solubilidad, algunos son moderadamente solubles y los otros son moderadamente insolubles.

- ***Coefficientes de transferencia de capa.*** Los coeficientes de transferencia se estiman convencionalmente, correlacionándolos con procesos de transferencia comúnmente estudiados. El coeficiente de capa de líquida se correlaciona típicamente con el coeficiente de transferencia de oxígeno disuelto. El coeficiente de la capa gaseosa se correlaciona con el transporte evaporativo del vapor de agua.

Los coeficientes de transferencia de masa de la capa líquida (m/año) pueden relacionarse con el coeficiente de transferencia de oxígeno  $K_l$  por (Mills 1985).

$$K_l = K_{l,O_2} \left( \frac{32}{M} \right)^{0.25} \quad 3-12$$

donde:

M: Peso molecular del compuesto

$K_{l,O_2}$  : Coeficiente de transferencia de oxígeno

El coeficiente de transferencia puede ser estimado usando las fórmulas de reaeración.

Para la velocidad de la capa gaseosa, Mills (1985) sugiere,

$$K_g = 168U_w \left( \frac{18}{M} \right)^{0.25} \quad 3-13$$

donde:

$U_w$ : Velocidad del viento (m/s)

Esta fórmula se basa en el coeficiente de transferencia de la capa gaseosa para el vapor de agua. Como se expresa en la ecuación (3-13) las unidades para  $K_g$  se dan en m/d.

Después del análisis del mecanismo de la volatilización, se concluye que es posible determinar teóricamente las constantes cinéticas de volatilización del 2,4,6-TCP y PCP en el subtramo de Laja del río Biobío, a través de la determinación, de peso molecular, constante de Henry, coeficientes de transferencia de capa y aplicación de las Ecuaciones (3-6) y (3-11), como se presenta a continuación en los resultados y discusión.

**3.2.2. Resultados y discusión.** Para el caso de estudio del Río Biobío, en el subtramo de Laja, para la cinética de volatilización del PCP, se hacen las siguientes suposiciones: la temperatura ( $T^{\circ}$ ) del agua, según los informes de monitoreo del río Biobío para la época de Estiaje (Parra et al. 1998) es de  $20^{\circ}\text{C}$  y la velocidad de la corriente ( $u$ ) según Valdovinos et. al. (1999) es de  $0,5\text{ m/s}$ . La profundidad promedio ( $h$ ) del subtramo según Vargas (2000) es de  $2,3$  metros, a partir de la superficie del agua. Peso molecular ( $M$ ) del PCP es de  $266,3$ . Además se supondrá un proceso de elaboración de pasta de celulosa tipo kraft (Vidal 1999) por lo tanto la descarga es ácida (entre  $4,2-5,0$ ), por consiguiente en la zona de mezcla, el pH se supone ácido en época de estiaje, de tal manera que la presión de vapor correspondería a la del PCP, en su estado no iónico (Parra et al. 1998, Valdovinos et al. 1999, Vargas 2000; Vidal 1999).

Para:

$T^{\circ}$  :  $293^{\circ}\text{K}$

$u$ :  $0,5\text{ m/s}$

$h$ :  $2,3\text{ m}$

$M$ :  $266,3$

Según nomograma de Covar (1976) y Zison et al. (1978) para encontrar un coeficiente de reacción ( $k_a$ ) con  $h=2,3$  m y  $u=0,5$  m/s. Se encuentra en el rango de la Ecuación de O'Connors-Dobbins, por lo tanto  $k_a=k_{102}=0,7/d$ .

El coeficiente de cambio de la capa líquida se basa en el coeficiente de transferencia de oxígeno o reaeración.

Reemplazando en la Ecuación (3-12)

$$K_l = 365 \cdot 0,7 \cdot \left( \frac{32}{266,34} \right)^{0,25}$$

$$K_l = 150,42 \text{ m/año}$$

Asumiendo  $U_w$  (velocidad del viento) de  $10\text{mi/h} = 4,47$  m/s (Chapra 1997) y reemplazando en la ecuación (3-13).

$$K_g = 168 \cdot 365 \cdot 4,47 \cdot \left( \frac{18}{266,34} \right)^{0,25}$$

$$K_g = 139755,43 \text{ m/año}$$

Reemplazando en la Ecuación (3-6),

$$v_v = 150,42 \frac{H_e}{H_e + [8,206 \cdot 10^{-5} (293) (150,42/139755,43)]}$$

Para el PCP la  $H_e = 7.5 \cdot 10^{-4}$  (Navia et al. 2002)

Por consiguiente,

$$v_v = 145,40 \frac{m}{año}$$

Para el balance de masa de la ecuación advección-dispersión, se puede expresar como en unidades (1/s)

$$V \frac{dc}{dt} = -v_v A_s C_d$$

$$V = h \cdot A_s$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{-v_v C_d}{h}$$

$$\frac{dc}{dt} = -2,00 \cdot 10^{-6} C_d$$

Para el 2,4,6-TCP, se realizaron los mismos cálculos, tomando en cuenta que su Peso Molecular es 197,5 y  $H_e = 4,5 \cdot 10^{-4}$  (Navia et al. 2002)

Por consiguiente se obtuvo una cinética de volatilización del 2,4,6-TCP (1/s) de,

$$\frac{dc}{dt} = -2,151 \cdot 10^{-6} C_d$$

A continuación se presenta una tabla comparativa de las vidas medias por volatilización, para el río Biobío en el subtramo de Laja (cálculo teórico), y las obtenidas por otros autores, en otros medios.

**Tabla 3.3.** Comparación de vidas medias de los clorofenoles por volatilización

Clorofenol	Medio	Profundidad (cm)	pH	Vida media	Referencia
2 CP	Agua	0,38	E.N.I.	1,35-1,6 h	Chiou et al. (1980)
4 CP	Agua	0,38	E.N.I.	12,8-17,4 h	Chiou et al. (1980)
2 CP	Agua	100	E.I.	15 d	Chiou et al. (1980)
4 CP	Agua	3	E.N.I.	4,5 d	Chiou et al. (1980)
2,4-DCP	Agua (río)	100	E.I.	14,8 d	Thomas (1982)
2,4,6-TCP	Túneles de viento	N.M.	---	48 h	Sugiura et al. (1984)
2,4,6-TCP	Biomasa	N.M.	---	30 d (58%)	Fragiadakis et al. (1981)
2,4,6-TCP	Agua	230	E.N.I.	3,73 d	Este estudio
PCP	Agua	230	E.N.I.	4,03 d	Este estudio
2,4-DCP	Aire	N.M.	---	1 mes	Warrington (1996)
PCP	Agua	N.M.	6	130 d	Klopffer et al. (1982)
PCP	Agua	N.M.	4	6 d	Klopffer et al. (1982)

N.M.: No se muestra, E.N.I.: Estado No Iónico, E.I.: Estado Iónico

En la Tabla 3.3. se puede observar claramente que los clorofenoles en su estado no iónico en medio acuoso, tienen una mayor velocidad de volatilización, a medida que disminuye el cloro sustituto en el anillo aromático, aumenta dicha velocidad. También se puede observar que la posición del cloro en el anillo, afecta su volatilización, i.e. Chiou et al. (1980), encontró que la vida media del 2-CP se encontraba entre: 1,35-1,6 h; mientras que la del 4-CP se encontraba entre 12,8-17,4 h, lo cual indica que en la posición *para*, la vida media es mayor que en la posición *orto*, coincidiendo con el orden de la toxicidad de los clorofenoles según su posición en el anillo aromático. Por otra parte, se puede observar que el 2-CP, a pesar de ser el más volátil en su estado no iónico, al cambiar su estado iónico y al encontrarse a una mayor profundidad es similar a la vida media del 2,4-DCP encontrada por Thomas (1982) en su estado iónico y una profundidad de 100

cm; presumiblemente el pH de la solución en la que se encontraba el 2-CP, era mayor por lo tanto su estado de disociación era mayor.

Para el caso específico del río Biobío la vida media del PCP ( $t^{1/2} = 4,03$  d), se puede comparar con los obtenidos por Kloppfer et al. (1982) vida media de 6 d. Sin embargo, Kloppfer et al. (1982) también encontraron que estos resultados pueden variar drásticamente de un pH 4 a un pH 6, en este último, la vida media del PCP aumenta a 130 d. Para el 2,4,6-TCP se observó una pequeña disminución de la vida media, lo cual coincide con los resultados de Kiefer et al. (1998) en cuanto a que el 2,4,6-TCP es más volátil que el PCP al tener un menor peso molecular y una mayor presión de vapor.

**3.2.3. Conclusión.** De acuerdo al análisis realizado los valores cinéticos de volatilización de PCP y 2,4,6-TCP son para el PCP, y el 2,4,6-TCP de  $2,00 \cdot 10^{-6}/s$  y  $2,15 \cdot 10^{-6}/s$ , respectivamente. Esto indica que el 2,4,6-TCP en este caso es ligeramente más volátil que el PCP; sin embargo los resultados obtenidos en este análisis teórico deben ser tomados con mucha precaución, ya que fueron realizados, solamente para la zona de mezcla, lo cual no es la realidad de todo el subtramo, ya que el pH del río aproximadamente 1000 m aguas abajo de la descarga de la empresa de celulosa y a 100 m de la rivera, es aproximadamente 6,67 (en época de estiaje), es decir su tendencia es neutra, por lo cual los clorofenoles, tenderán a estar mayoritariamente en su forma aniónica y por lo tanto serán menos volátiles. Estos valores serán considerados como base en la modelación de calidad del agua en este subtramo.

Es recomendable realizar otros estudios in situ (en distintos puntos del subtramo), de modo de comprender en forma experimental este fenómeno.

### **3.2.4. Referencias**

Aliance for Environmental Technology (AET)(1997). Environ. Fate Proc. [Online] Available: internet: [http://www.aet.org/science\\_of\\_ecf/eco\\_risk/sap97sec3.html](http://www.aet.org/science_of_ecf/eco_risk/sap97sec3.html)

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)/US Public Health Service (1994) Toxicological Profile for Pentachlorophenol. ATSDR. Atlanta Georgia

Anon (U.S. EPA) (1979) Water-related Environmental Fate of 129 Priority Pollutantas. Vol. II. U.S. Environ. Prot. Ag. Rept. No. EPA-440/4-79-0279

Anon. PROPERTIES Database MT. 59717. Robert Hunter and Assoc. Montana State University, Bozeman, U.S.A.

Burns LA, Cline DM, Lassiter RR (1982) Exposure Analysis Modeling System: User manual and Sytem Documentation. U.S. EPA Environmental Research Laboratory; EPA/600/3-82/023 Athens, Greece

Chapra SC (1997) Surface Water-Quality Modeling. The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, U.S.A

Chiou CT, Freed VH, Peters LS, Kohnert RL (1980) Evaporation of Solutes from Water. Environ Int 3: 231-236

Christodoulatos C, Mohiuddin M (1996) Generalized models for prediction of pentachlorophenol adsorption by natural soils. Water Environ Res 68:370-378

Covar AP (1976) Selecting the Proper Reaeration Coefficient for Use in Water Quality Model. Presented at the U.S. EPA Conference on Environmental Simulation and Modeling. April 19-22, Cincinnati, U.S.A.

Eisenreich SJ, Looney BB, Thornton JD (1981) Airborne organic contaminants in the Great Lake ecosystem. Environ Sci Technol 15:30-38

Fall C, Chaouki J, Chavarie C (2000) Desorptive behavior of pentachlorophenol and phenantrene in soil-water systems. *Water Environ Res* 72:162-179

Fall C, Chavarie C, Chaouki J (2001) Generalized model of pentachlorophenol distribution in amended soil-water systems. *Water Environ Res* 73:110-117

Fragiadakis A, Sotiriou N, Korte F (1981) Absorption balance and metabolism of carbon-14-labeled 2,4,6-trichlorophenol in hydroponic tomato plants. *Chemosphere* 10:1315-1320

Fudolej PS, Rytych-Witwicks BJ (1978) Differential Thermal Analysis Applied to Determine Stability of Volatile Fungicides. *Int Biodeterior Bull* 14: 57-60

Gao JP, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A (1998) Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Res* 32:1662-1672

Grupo de modelación matemática y resolución numérica (GMMCARN) (2002) Programa de Calidad de Agua. Departamento de Ingeniería Matemática, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

Higesa (1992) Morfología del río Biobío y afluentes. Planos de perfiles transversales y longitudinales, Centro-EULA, Universidad de Concepción. Concepción, Chile

Irwin RJ, Van Mouwerik M, Stevens L, Seese MD, Basham W (1997) Environmental contaminants encyclopedia Pentachlorophenol (PCP) entry. National Park Service, Water Resources Divisions, Water Operation Branch. Colorado, U.S.A.

Kearny PC, Kaufman DD (1975) Herbicides Chemistry, degradation and mode of action. Volumes 1 and 2. Marcel Dekker Inc. New York, U.S.A.

Kiefer MC, Hengraprom S, Knuteson S (1998) Organochlorines: Analysis of the Chlorophenol group. *Environ Eng Sci* 845:1-14

Kilzer L, Scheunert I, Geyer H (1979) Laboratory Screening of the Volatilization Rates of Organic Chemicals from Water and Soil. *Chemosphere* 10: 751-761

Klopffer W, Kaufmann G, Rippen G, Poremski HJ (1982) A Laboratory Method for Testing the Volatility from Aqueous Solutions: First Results and Comparison with Theory. *Exotoxicol Environ Safety* 6: 545-559

Krijgsheld KR, Van Der Gen A (1986) Assessment of the impact of the emisión of certain organochlorine compounds on the aquatic environment. Part I: Monochloropenols and 2,4-dichlorophenol. *Chemosphere* 15:825-860

Leuenberger C, Ligocki MP, Pankow JF (1985) Trace organic compounds in rain. IV. Identities, concentration and scavenging mechanism for phenols in urban air and rain. *Environ Sci Technol* 19:1053-1058

Mackay D, Shui WY, Ma KC (1997) *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate of Organic chemicals*. Lewis Publishers, New York, U.S.A.

Menzie CM (1978) *Metabolism of Pesticides, update II*. U.S. Department of the interior. Fish wildlife service, special scientific report-Wildlife Service, Special Scientific Report Wildlife No.212. Government Printing Office, Washington D.C.: U.S.A.

Mills WB (1985) *Water Quality Assessment: A screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants, Part I*. Tetra Tech, Inc., Env. Res Lab., Office of Research and Devel., USEPA, EPA-600/6-82-004a, Athens, Greece

Moneris MM, Doménech PM (1999) Modelación de la calidad del agua. Servicio de Publicaciones, REPROVAL, S.L., Valencia, España

Navia R, Diez MC, Lorber KE (2002) Remediation of sites contaminated with chlorophenols. In: Lorber et al. (Hrsg.) Altlastensanierung, Sanierung von Bergbaualtlasten, Thermische Verwertung von Abfällen, Managementsysteme, Ökobilanzierung und Prozessoptimierung, Verlag Glückauf, Essen, Deutschland, 353-358 (ISBN 3-7739-5979-6)

Parra O, Valdovinos C, Figueroa R, Acuña A (1998) Biobio river quality monitoring program. Phase II:1995-1997. Edit Valverde, Concepción, Chile, p 41

Piwoni MD, Wilson JT, Walters DM (1986) Behavior of organic pollutants during rapid-infiltration of wastewater into soil. I. Processes, definition, and characterization using microcosm. Hazard Waste Hazard Mater 3:43-55

Solomon K, Bergman H, Hugget R (1994) A review and assessment of the ecological risks associated with the use of chlorine dioxide for the bleaching of pulp. Canadian Pulp and Paper association, Pulp Bleaching 1994 International Conference 145-161

Stover EL, Kincannon DF (1983) Biological treatability of specific organic compounds found in chemical industry wastewater. J Water Poll Contr Fed 55:97-109

Sugiura K, Aoki M, Kaneki S (1984) Fate of 2,4,6-trichlorophenol, pentachlorophenol, p-chlorobiphenyl, and hexachlorobenzene in an outdoor experimental pond: Comparison between observations and prediction based in laboratory data. Arch Environ Contam Toxicol 13:745-758.

Thomas RG (1982) Environmental behavior of organic compounds. In: Lyman WJ, Reehl WF, Rosenblatt DH (eds) Handbook of chemical property estimation methods. McGraw- Hill Company, New York, U.S.A. p 35

TRI96 (1998). Toxics Release Inventory Report for chlorophenols. Office of Toxic Substances, USEPA [On-line] Available: internet: <http://www.rtk.net>

Valdovinos C (1999) Modelo de decaimiento térmico en sector de descarga de la planta industrial Laja-Segundo informe de avance. Universidad de Concepción, Concepción, Chile

Vargas JL (2000) Caracterización de la calidad del agua del río Biobío, entre las confluencias de los ríos Vergara y Laja y antecedentes para su modelación matemática, Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción. Concepción, Chile

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* 481:152-160

Warrington PD (1996) Ambient water quality guidelines for chlorophenols. Ministry of Environment, Lands and Parks Province of British Columbia. Water Quality Branch, Water Management Division, British Columbia, U.K.

World Health Organization (WHO) (1989) Environmental Health Criteria 93: Chlorophenol Other than Pentachlorophenol, Geneva, Switzerland

You CN, Liu JC (1996) Desorptive behavior of chlorophenols in contaminated soils. *Water Sci Technol* 33:263-270

Zison SW, Mills WB, Diemer D, Chen CW (1978) Rates, Constants, and Kinetic Formulations in Surface Water Quality Modeling. U.S. Environmental Protection Agency, ORD, EPA/600/3-78-105, Athens, Greece

## **4. MODELACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA**

### **4.1. Introducción**

La modelación de la mezcla y transporte de solutos en cursos naturales es una herramienta vital para el manejo ambiental. El escaso entendimiento de los procesos dominantes, particularmente su cuantificación, como por ejemplo la mezcla transversal en canales naturales, limita seriamente la precisión y utilidad de los modelos. Bajo condiciones de flujo continuo, la modelación de la dispersión transversal es crítica en la evaluación del impacto de los contaminantes, o para el establecimiento de criterios de calidad, tales como niveles de descarga/carga. La mezcla longitudinal es menos significativa bajo estas condiciones.

En el río Biobío, se han realizado varias investigaciones en cuanto a modelación de contaminantes en su flujo, aplicando para ello el modelo de calidad de agua, QUAL2E , entre los que se pueden mencionar: Estimación de la capacidad de autodepuración del río Biobío (Chile) a través de la validación y aplicación del Modelo QUAL2E (Angulo 1993) y Caracterización de la calidad del agua del río Biobío, entre las confluencias de los ríos Vergara y Laja y antecedentes para su modelación matemática (Vargas 2000). Debido a las características del modelo utilizado, estos análisis se han realizado en una sola dimensión, por lo tanto se está suponiendo mezcla completa en toda la sección transversal, lo cual puede conllevar a simulaciones no apropiadas, especialmente en las zonas de mezcla de las descargas de contaminantes, debido al gran caudal de dilución del río; por tal razón es necesario considerarlo, bidimensionalmente. En ciertos tramos del río, la distancia a la que se alcanza mezcla completa es relativamente muy larga, especialmente cuando se llega a la sección potamal.

Por otra parte en el río Biobío descargan diferentes industrias y municipalidades que están situadas en las riberas a lo largo de su cauce. Las industrias de blanqueo de celulosa y papel se encuentran entre las que mayor impacto ejerce sobre el cuerpo de agua, por su potencial de descarga de compuestos químicos. Estas descargas incluyen una gran variedad de compuestos organoclorados, entre ellos: los cloroguaiacoles, clorovainilinas y clorofenoles. Los clorofenoles como el 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) y el pentaclorofenol (PCP), son carcinogénicos e incluso embriotóxico, este último. El río Biobío es una importante fuente de agua para consumo humano, además sustenta usos industriales y agrícolas, en la octava región. Además, sostiene un importante ecosistema acuático. Por lo que es importante la cuantificación de los fenómenos físico-químicos de transporte y degradación de estos contaminantes, como lo son la adsorción, volatilización, biodegradación y fotólisis, e integrarlos a los modelos de transporte de calidad del agua, y de esta manera conocer si las fuentes, especialmente, para consumo humano se ven afectadas por estos contaminantes.

En este capítulo se utiliza el método de momentos, para determinar la dispersión transversal, y se aplica un programa de calidad de aguas, bidimensional, utilizando un análisis de sensibilidad simple y combinado para determinar el comportamiento de las variables del modelo, ante los parámetros, y la importancia de los mismos en la mezcla transversal. Por otra parte, se estiman los parámetros o coeficientes del modelo, para un subtramo del río con características de rítrón (Coihue). En el caso del subtramo de Laja con características de potamón, se realiza el análisis de sensibilidad combinado, para determinar el comportamiento de la concentración máxima de 2,4,6-TCP y PCP, bajo los distintos rangos de los parámetros, incluyendo las cinéticas de transformación y

degradación. Además se determinan la importancia de la cinética de biodegradación dentro de las otras cinéticas de degradación de clorofenoles; el poder de dilución y autodepuración, y el cumplimiento de las normas de calidad de agua, bajo los escenarios más críticos de descarga de 2,4,6- TCP y PCP, e hidrológicos propuestos.

**4.1.1. Transporte de contaminantes.** La concentración de cualquier sustancia en un punto cualquiera de un sistema natural ha de cumplir la ecuación fundamental de conservación de la materia. Así, la ecuación diferencial que representa la variación de concentración de un contaminante al cabo de un tiempo, que se encuentra disuelto en un elemento diferencial de volumen es (Chapra 1997; Monerris y Doménech 1999; Schnoor 1996; Thomann and Mueller 1987):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(uC) - \frac{\partial}{\partial y}(vC) - \frac{\partial}{\partial z}(wC) + \frac{\partial}{\partial x}(E_x \frac{\partial C}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(E_y \frac{\partial C}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(E_z \frac{\partial C}{\partial z}) \pm R \quad 4-1$$

donde:

C: concentración del contaminante (mg/l o mol/l)

t: tiempo (s)

u,v,w: componentes del vector velocidad real del agua; velocidad: longitudinal, transversal y vertical, respectivamente (m/s)

$E_x, E_y, E_z$ : componentes del tensor de dispersión en el seno del fluido; coeficientes de dispersión longitudinal, transversal y vertical, respectivamente ( $m^2/s$ )

R: fuente y/o extracción y reacciones del contaminante de transformación o transferencia de masa, por unidad de volumen de fluido y de tiempo (mg/l s) ó mol/(l s)

Esta ecuación muestra que en un sistema completamente mezclado,

$$\text{Acumulación} = \text{Entrada} - \text{Salidas} \pm \text{Generación} \quad 4-2$$

El primer miembro de la Ecuación de advección-dispersión (4-1) representa la acumulación de materia en el elemento diferencial de volumen, es decir, la variación con el tiempo de la cantidad de materia presente. Bajo condiciones permanentes la derivada

local es cero de modo que  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ . Los términos de velocidad del segundo miembro de la

Ecuación (4-1) representan el transporte por advección. El cual se puede definir como el movimiento del cuerpo, debido al régimen del flujo medio. El tercer miembro de la ecuación lo representan, los tres procesos de mezcla que trabajan en un flujo de canales abiertos: difusión molecular, difusión turbulenta y dispersión, todas actúan a diferentes escalas temporales y espaciales. El fenómeno dominante es la dispersión, el cual es la interacción de la difusión turbulenta con un perfil definido de la velocidad en la columna de agua, la cual provoca un mayor grado de mezcla. El último término del segundo miembro de la Ecuación (4-1) representa todas las posibles entradas y/o salidas de la sustancia en estudio no asociadas al transporte advectivo-dispersivo que puedan producirse por unidad de tiempo y de volumen fluido. En el caso de contaminantes no conservativos, se deberán incluir las ecuaciones cinéticas o de equilibrio que describen dichos procesos.

Las afirmaciones de Taylor (1954), de que los procesos de difusión en canales abiertos podían ser modelados por un término de gradiente de difusión (Ley de Fick), ha sido desarrollada a través de las distintas formas de resolver la Ecuación (4-1). Las soluciones de la Ecuación (4-1) producen una distribución Gaussiana, la cual ha demostrado corresponder adecuadamente a las mediciones, y de esta manera se proveen los coeficientes de dispersión adecuados (Holley and Abraham 1973; Boxall and Guymer

2001).

## 4.2. Metodología

La resolución de la Ecuación (4-1) es el fundamento de todos los modelos de transporte de solutos. Los coeficientes requeridos para tal resolución, son usualmente obtenidos de datos de campo, debido a que la evaluación empírica o matemática no es precisa (Boxall and Guymer 2002).

**4.2.1. Análisis de cambio de momentos.** Muchas fuentes de contaminación, tales como descargas de aguas de enfriamiento, descargas de plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales, se aproximan a condiciones de flujo continuo. Bajo estas condiciones, los gradientes de concentración temporal son pequeños y simplifican enormemente el problema (Boxall and Guymer 2003). Para evaluar esta situación, en la que se requiere conocer el coeficiente de dispersión transversal y el coeficiente de dispersión longitudinal es despreciable, normalmente se utiliza una fuente de descarga continua de trazador (*i.e.*: rodamina wt). Por otra parte, los ríos son mucho más anchos en comparación con su profundidad entre (100 a 1000 veces relación ancho:profundidad), es razonable suponer que se llega a un grado de mezcla completa en la vertical en una distancia y tiempo relativamente corto, aproximadamente 100 m aguas abajo de la inyección (Beltaos 1980; Lau and Khrisnappan 1981). Para evaluar el coeficiente de dispersión transversal, Boxall and Guymer (2003), realizaron distintos experimentos de descarga continua de modo que las concentraciones eran estables y la dispersión longitudinal podía ser despreciada. De este modo Boxall and Guymer (2003), simplificaron la ecuación (4-1) promediando las profundidades y obteniendo:

$$\bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} = E_y \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^2} \quad 4-3$$

donde:

$\bar{c}$ : concentración promedio

$\bar{u}$ : velocidad longitudinal promedio

El método de momentos asume que la tasa de aumento de la varianza de la distribución de las mediciones con respecto a la distancia o tiempo es lineal. Este aumento lineal de la varianza, es utilizado regularmente como la base para evaluar los coeficientes de dispersión. Encontrando la pendiente de la línea recta que mejor se ajusta a los datos; el producto de la gráfica de varianza versus la distancia, es el coeficiente de dispersión. Se debe resaltar que este método es válido solamente si el coeficiente de dispersión se asume constante sobre el tramo o subtramo de estudio. Este método puede ser utilizado para evaluar ambos coeficiente de dispersión; longitudinal y transversal (Boxall and Guymer 2001).

Rutherford (1994) realizó un compendio de coeficientes que relacionan, el efecto de las variaciones transversales y las variaciones longitudinales en la dispersión transversal. En esta revisión se concluye que  $E_y$  es significativamente mayor en las regiones con curvas, que en las secciones rectas del canal (Tabla 4.1.).

**Tabla 4.1.** Fórmula empírica para la evaluación de la dispersión transversal (Rutherford 1994).

Tipo de canal	Rango de coeficientes de la fórmula
Recto	$0,15 < E_y/hu^* < 0,30$
Con meandros	$0,30 < E_y/hu^* < 1,00$
Con curvas pronunciadas	$1,00 < E_y/hu^* < 3,00$

El cálculo de la dispersión por el método de momentos presenta desventajas (*i.e.*: pequeños errores en las mediciones de las concentraciones en los bordes de la pluma pueden conducir a grandes errores en la evaluación de la varianza, y por lo tanto del coeficiente de dispersión), por lo cual es preferible la estimación de parámetros por calibración y validación del modelo de dispersión-advección que haya sido resuelto numéricamente, y que además permita calcular los otros coeficientes. El inconveniente de la calibración es, que resulta más costosa, debido a que es necesario un mayor número de puntos de muestreo y se requiere realizarlo para cada contaminante a estudiar.

**4.2.2. Modelo de transporte de contaminantes.** La forma más eficaz de enfrentar el problema de calidad de agua consiste en utilizar primero un modelo matemático de la hidráulica del río para la obtención de las alturas y las velocidades del agua en cualquier escenario hidrográfico de interés. Este modelo se debe basar en la resolución de las ecuaciones de Saint-Venant a partir de la batimetría conocida del tramo del río que se quiere estudiar y del caudal de agua entrante al mismo. La batimetría es un dato fijo que debe obtenerse mediante el Sistema de Información Geográfico (SIG), mientras que el caudal es un dato variable que dependerá del escenario que se quiera modelar. Al proceder de esta manera, los campos de velocidades y alturas del agua, datos necesarios

para la resolución de los modelos de dispersión, se obtienen directamente mediante simulación numérica, sin necesidad de efectuar mediciones en terreno para la operación del mismo.

El modelo de transporte de un contaminante se rige por la Ecuación (4-1); en base a ésta, el Grupo de Modelación Matemática de Calidad del Agua y Resolución Numérica (GMMCARN), de la Universidad de Concepción, (2001-2002) ha desarrollado un programa de calidad de agua para el Proyecto FONDEF D00I-1135; y se encuentra en modificación.

El modelo en dos dimensiones completa con las condiciones iniciales dadas por:

$$C(x, y, 0) = C_0(x, y) \quad 4-4$$

junto con las condiciones de frontera

$$\frac{\partial C}{\partial \eta}(x, y, t) = 0 \quad 4-5$$

en los bordes del río, mientras que aguas abajo y aguas arriba se impone

$$C(x, y, t) = C_1(x, y, t) \quad 4-6$$

es decir, la concentración ( C ) es una función conocida.

Como primera etapa en la resolución numérica de (4-1), se está considerando el modelo estacionario asociado, es decir

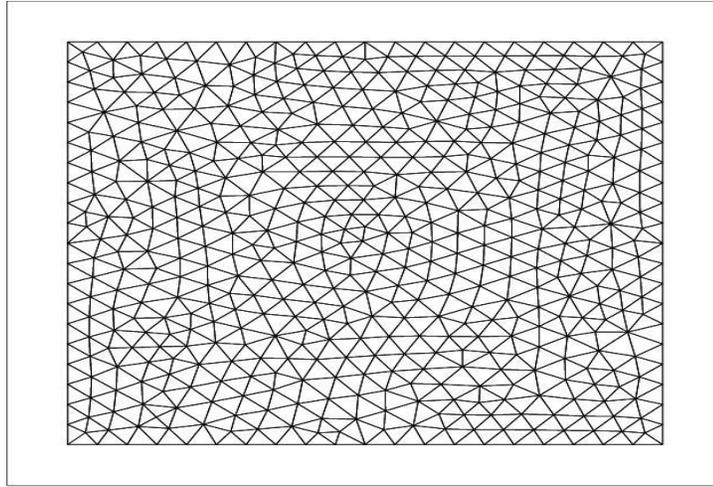
$$-\frac{\partial}{\partial x}(hE_x \frac{\partial C}{\partial x}) - \frac{\partial}{\partial y}(hE_y \frac{\partial C}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial x}(uhC) + \frac{\partial}{\partial y}(vhC) + kC = f \quad 4-7$$

donde:

h : profundidad

k : constante cinética de la reacción

El GMMCARN (2002) implementa un código experimental que resuelve la ecuación (4-7) por el método de los elementos finitos como lo indica la Figura 4.1.

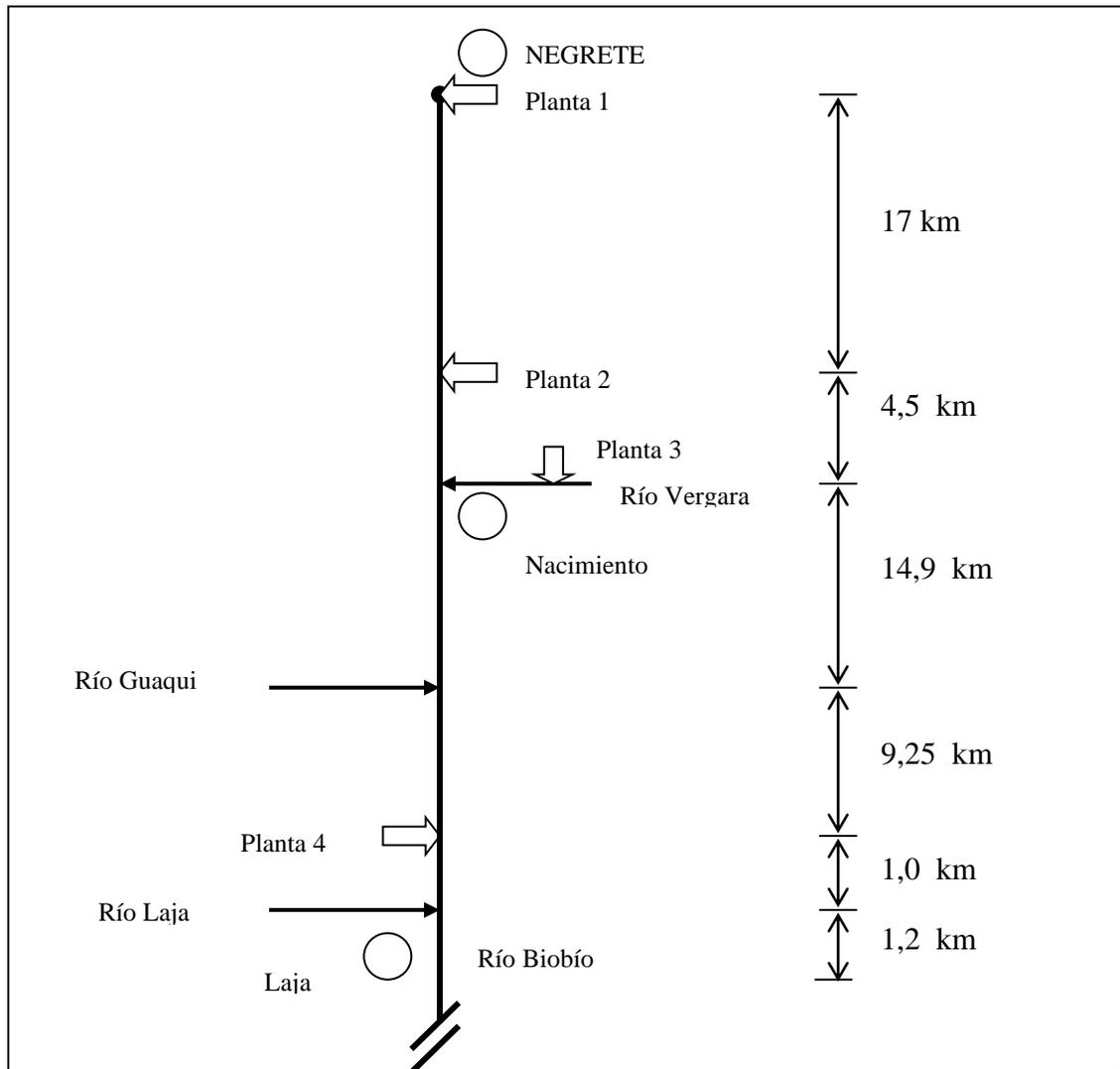


**Figura 4.1.** Malla de elementos finitos del dominio  $\Omega$ .

Este Programa supone los mecanismos de transporte, advección y dispersión en la dirección del flujo y transversal al mismo, el programa es bidimensional, asumiendo condiciones permanentes del flujo. Sin embargo, este permite ser modificado para condiciones dinámicas; además se pueden incluir entradas y salidas tales como ríos afluentes, descargas y extracciones.

El programa tiene la capacidad de simular contaminantes conservativos y no conservativos, para estos últimos se requieren las cinéticas de transferencia de masa y/o transformación de dichos contaminantes. Para el caso de estudio, río Biobío, en los capítulos 2 y 3, se presenta la discusión y estimación de las cinéticas (Domínguez et al. 2002; Domínguez et al. 2004) a considerar para los contaminantes (2,4,6-TCP y PCP) a modelar en este estudio.

**4.2.3. Caso de Estudio: Río Biobío.** El río Biobío es el segundo río más caudaloso de Chile, con un caudal medio mensual mínimo de 220 m<sup>3</sup>/s y un caudal medio mensual máximo de 2200 m<sup>3</sup>/s (de Fraja et al. 1993; López y Domínguez 2000). Este río provee de agua, a más de 2 millones de habitantes (González et al. 1999) de la octava región. El área comprendida entre Negrete y Laja (Figura 4.2.), es considerada una zona de gran potencialidad de desarrollo urbano, agrícola e industrial; y en ella es de interés la aplicación de herramientas de gestión de la calidad del agua, como lo son los modelos de calidad del agua (López 1999). En esta zona se encuentran la mayor parte de las industrias de celulosa y papel (González 1999; Videla et al. 2003), productoras de compuestos orgánicos clorados como lo son: 2,4,6-TCP y PCP, estos clorofenoles se han detectado en suelos, agua y sedimentos, y su presencia es peligrosa para la biota y también para el hombre debido a su elevada toxicidad y escasa susceptibilidad a las transformaciones biológicas normales (Hägglom 1990; Hicks et al. 1990; Parra et al. 1993; Wegman and van der Broek 1983; WHO 1987; WHO 1989). Como se observa en la Figura 4.2. el tramo tiene una longitud aproximada de 48 km. Debido a que un estudio de todo el tramo requiere una mayor asignación de recursos, del mismo se seleccionaron para un estudio más detallado los subtramos de Coihue y Laja.



**Figura 4.2.** Esquema de afluentes y descargas de industrias de celulosa y papel en el tramo del río Biobío entre Negrete y Laja (López y Domínguez 2000).

Coihue es parte del área de Santa Bárbara hasta el río Vergara, el cual corresponde a 40 km de la zona terminal del sector de ritrón (Angulo 1993). En esta zona el río tiene menor pendiente que la anterior, los sectores de remansos y rápidos se suceden de manera más espaciada y los bolones del fondo son de tamaño menor. En esta zona, gran parte de

la vegetación ribereña ha sido reemplazada por plantaciones forestales y áreas agrícolas, por lo cual es una zona más asoleada que la anterior. Este tramo del Biobío recibe dos rítrones afluentes, correspondientes a los ríos Duqueco y Bureo (Parra et al. 1998).

Laja, corresponde a parte del área del río Vergara hasta Santa Juana, de 80 km, que incluye la parte alta del sector potamal del río Biobío (Angulo 1993). En este sector el lecho del río se expande considerablemente y pierde pendiente, por lo cual es un sector muy asoleado y la sedimentación se incrementa, por lo cual el fondo de bolones es reemplazado por extensos bancos de arena. En esta zona el flujo deja de ser turbulento como en el tramo anterior, pasando a ser laminar. Este tramo recibe a los principales tributarios del Biobío, correspondientes a los ríos Laja y Vergara. También recibe los aportes de la subcuenca del río Guaqui (Parra et al. 1998).

Como se ha descrito, se eligieron los subtramos de Coihue y Laja, debido a que muestran características distintas del río Biobío en el tramo de Negrete a Laja (final de la zona de rítrón e inicio de la zona de potamón, respectivamente). Por lo cual, se utilizan dos metodologías distintas para determinar los coeficientes de la ecuación dispersión- advección, como se describe a continuación.

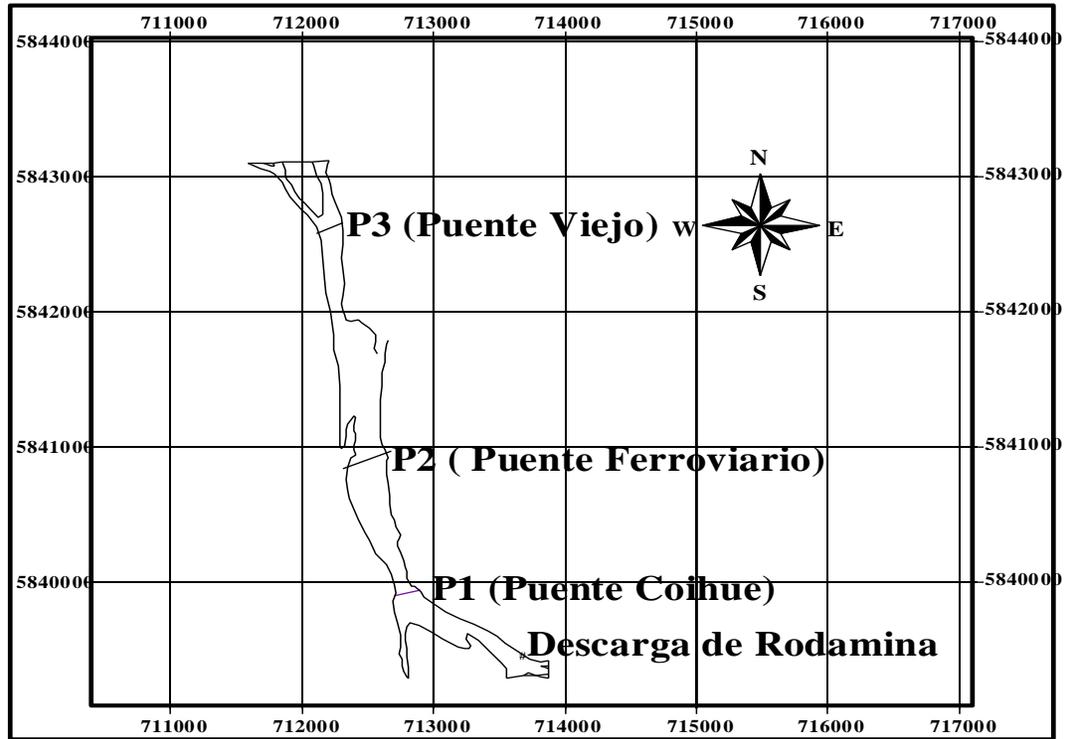
**4.2.3.1. Determinación de la dispersión transversal en Coihue.** En el caso del subtramo de Coihue solo se determinará la dispersión transversal, ya que en esta investigación se supone una situación crítica de descarga industrial, continua, por lo tanto los gradientes de concentración temporal son pequeños y la dispersión longitudinal se considera despreciable. Para lograr estimaciones confiables de dispersión, en la modelación, usualmente es necesario realizar pruebas en terreno para cuantificar los coeficientes

(Boxall and Guymer 2001; Boxall et al. 2002), en este caso para  $E_y$ ; se evalúa mediante una prueba exploratoria de descarga continua de rodamina wt, el 4 de abril de 2001.

Previo a la planificación de la experimentación, se efectuaron varias visitas al subtramo, con el objeto de tener georeferenciados los puntos de interés para las prueba, por medio de un GPS Trimble, modelo Geoexplorer; y además medir la velocidad en algunos cortes transversales por la metodología de Maidment (1993). También, se requería obtener un tiempo de viaje (aproximado) de las partículas y una idea del orden de magnitud del caudal de rodamina a inyectar, aunque lo más recomendable era ensayar con un modelo bidimensional, el tiempo en que se alcanzaba el flujo permanente en el subtramo, sin embargo para esa fecha no se contaba con dicha herramienta.

La inyección del 4 de abril de 2001, se realiza en el lado derecho del subtramo, con tres estaciones de control en la longitudinal, las cuales a su vez contienen 10 puntos de muestreo equidistante en el corte transversal (Figura 4.3.).

La velocidad promedio del tramo se calculo según Maidment (1993), en las tres secciones transversales de medición y el promedio de las tres fue 0,39 m/s. El caudal del río Biobío a la altura de puente Coihue, a las 11:45, era de 140 m<sup>3</sup>/s. La forma del lecho era muy irregular, precisamente por la ubicación de las columnas del puente. El área promedio era de 545 m<sup>2</sup> y la profundidad promedio era de 2,2 m.



**Figura 4.3.** Ubicación de las estaciones de control en el subtramo de Coihue.

- **Inyección.** La inyección de rodamina wt se realizó desde un tanque elevado de 10 litros, a 1,5 m del suelo, a través de tubos plásticos con el extremo final extendido justo debajo de la superficie de agua a 5 m de la orilla. El tubo fue posicionado de forma tal, de evitar que el trazador fuese llevado aguas arriba de la circulación en el punto de inyección. Fue posible verificar esta situación, observando la pluma de tinta desde el punto de inyección y pocos metros aguas abajo.

- **Mediciones de Concentración.** En la planificación de la prueba, una incógnita importante era la distancia longitudinal y el tiempo requerido para llegar a la longitud de cruce; la longitud de cruce, es la distancia entre el punto de inyección del compuesto y el punto donde el compuesto alcanza la rivera contraria. Para resolver esta pregunta, lo indicado era aplicar un modelo bidimensional al río con la información de características

hidráulicas del tramo y los datos de velocidad obtenidos en visitas previas y de la base de datos; sin embargo no se contaba con el modelo bidimensional en esos momentos y se procedió a calcular manualmente la longitud de cruce de la Ecuación (4-8) (Fischer et al. 1979). Para encontrar el tiempo de viaje de la partícula se aplicó la Ecuación (4-10), sin embargo este no es el mismo tiempo requerido para alcanzar el estado de flujo permanente. La Ecuación (4-11), se utilizó para calcular la descarga de rodamina a inyectar (Fischer et al. 1979).

La Figura 4.3., muestra el punto de la inyección (Descarga de rodamina), tomado como el punto de referencia (0 m), la primera sección de control ubicada a 900 m aguas abajo del punto de inyección (P1), la segunda sección a 1900 m del punto de inyección (P2) y la tercera a 3600 m del punto de inyección (P3).

$$L = \frac{0,4\bar{u}b^2}{E_y} \quad 4-8$$

donde:

L : longitud de mezcla o de cruce

b : ancho de la sección transversal

Entonces sí:

$$\bar{u} = \frac{L}{T} \quad 4-9$$

$$T = \frac{L}{\bar{u}} \quad 4-10$$

donde:

T : Tiempo de viaje de la partícula

$$C_{\max} = \frac{M}{uh} \frac{1}{\sqrt{\frac{4\pi E_y x}{\bar{u}}}} \quad 4-11$$

donde:

$\dot{M}$ : Es la masa de contaminante o rodamina a descargar por unidad de tiempo

$C_{\max}$  : Concentración máxima esperada

Las mediciones de concentración fueron realizadas desde dos botes sodiac, los cuales se mantuvieron aproximadamente estacionarios en el río.

Las mediciones de velocidad fueron realizadas en P1 desde el Puente Coihue, y en P2 y P3, desde los botes sodiac, con un correntómetro de hélice marca Gurby modelo 1100.

Las concentraciones fueron medidas con un fluorómetro de muestra discreta, Turner Design, modelo 10-005R, que fue calibrado antes de iniciar las mediciones, y se tomó como blanco el agua del río; las unidades de medida en  $\mu\text{g/l}$ . Cuando las lecturas en un punto dado, de la sección transversal, producían la misma concentración o se traslapaban, indicaba que se encontraba en flujo permanente.

Las mediciones fueron tomadas desplazándose de altas a bajas concentraciones. En cada sitio, el tiempo permitía deshacerse de las muestras antes de tomar la próxima muestra.

Las concentraciones fluctuaban ampliamente de un punto a otro, especialmente en los primeros 2,0 km aguas abajo del punto de inyección, en donde todavía no se había logrado la longitud de cruce.

- **Análisis de cambio de momentos.** La aplicación del método para determinar la dispersión transversal por medio del ensayo de descarga continua de rodamina, se realizó de la siguiente forma. Posterior a la recolección de los datos de campo se procedió a calcular la varianza de las distribuciones de concentraciones y flujos, en una hoja de cálculo (Excel). Se graficó la varianza de la distribución de los flujos versus la distancia

longitudinal y, de la pendiente de la línea, de la Ecuación (4-3) modificada, se obtuvo el coeficiente de dispersión transversal.

**4.2.3.2. Determinación de los coeficientes del programa GMMCARN (2002) en los subtramos de Coihue y Laja.**

- **Suposiciones del modelo.** Las características del cauce y flujo del río, largo y ancho representativo, en relación a su profundidad promedio específicamente en el tramo de Negrete a Laja, permiten considerarlo en un plano bidimensional. En el caso particular de este estudio, se considera importante el enfoque bidimensional debido a que los contaminantes 2,4,6-TCP y PCP, en pequeñas concentraciones, pueden ser deletéreos para la salud humana y la vida acuática (CONAMA 2001; WHO 1987; WHO 1989). Además el ancho del río, sobre todo en el sector de Laja, donde puede alcanzar un ancho de 1 kilómetro, junto a las características de Potamón del río, puede hacer variar representativamente las concentraciones mínimas y máximas de dichos contaminantes, frente a determinadas situaciones hidrodinámicas y de descarga.

El modelo permite que los subtramos posean distinta morfometría, y éstos tendrán la forma que le suministre las coordenadas geográficas según el SIG.

Los subtramos pueden ser considerados con características hidrodinámicas e hidráulicas distintas.

La velocidad se considera representativa en dirección del flujo, y debe ser rotada a un plano cartesiano con coordenadas x,y, las cuales se consideran uniformes en los subtramos divididos.

Se considerará dispersión transversal y longitudinal, con el objeto de determinar la variación de las concentraciones de los contaminantes en ambas direcciones, como se indicó anteriormente.

De acuerdo a los capítulos anteriores, se demostró que en el subtramo de Laja actúan las cinéticas de transferencia de masa y degradación de los contaminantes estudiados, las cuales son: biodegradación-solo para el 2,4,6-TCP (Domínguez et al. 2002), fotólisis (Chapra 1997), adsorción (Domínguez et al. 2004) y volatilización (González 1994). Por ello, se considerará la suma de todas las cinéticas, según el contaminante y las características del subtramo. Para el caso de Coihue se simulará el escenario de un contaminante conservativo, debido a que los procesos como la biodegradación y adsorción son despreciables por las características del subtramo, fondo de bolones (Cisternas 1993).

**- Idealización del tramo de estudio.** La situación más parecida a la realidad es la simulación del sistema hidrológico Biobío y afluentes, considerando los ríos afluentes, un determinado tramo antes de su desembocadura en el Biobío. Sin embargo, esta alternativa requiere una gran cantidad de información de cada uno de los afluentes importantes que llegan al curso principal, de los cuales no se llevan registros (Angulo 1993). Por consiguiente, el modelo permite la simplificación de esta situación, asumiendo que los ríos tributarios pueden ser simulados como descargas concentradas, pero introduciéndolos con sus respectivas velocidades en forma vectorial, realizando un balance de masa en las confluencias, en el que la suma de las velocidades, es un vector resultante de velocidad, de esta manera son trasladadas al eje cartesiano.

El procedimiento a seguir para transformar la velocidad longitudinal en los subtramos, a coordenadas (x,y), es el de Rotación Plana de un ángulo (Ecuación 4-12), asumiendo que la velocidad representativa (u) se encuentra en dirección del flujo (x), y que la velocidad transversal al mismo (v), es despreciable (Holley and Abraham 1972).

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\text{sen}\theta \\ \text{sen}\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_x \\ u_y \end{bmatrix} \quad 4-12$$

donde:

$u_x$ : Coordenadas de u en la dirección x

$u_y$ : Coordenadas de u en la dirección y

$\theta$ : Dirección del vector u

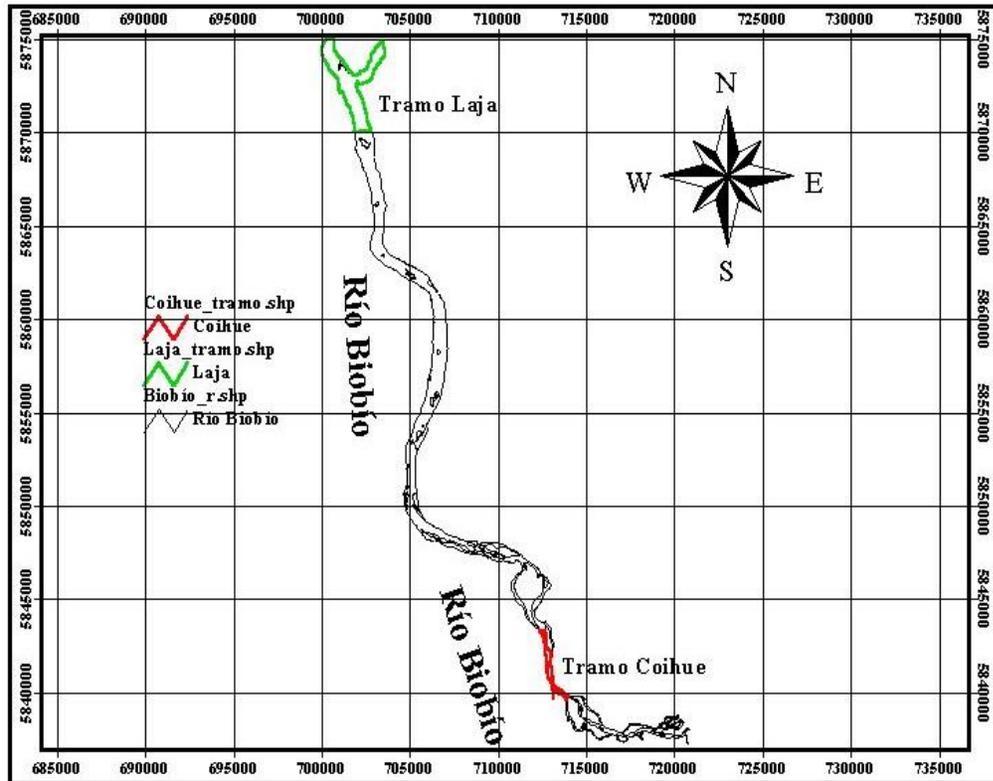
Las dispersiones  $E_x$ ,  $E_y$ , se calculan matemáticamente, el procedimiento a seguir para los cálculos de la dispersión en coordenadas geográficas (x,y) es un Cambio de Bases Standard mediante multiplicación por la matriz traspuesta (Grossman 1992), donde  $E_x$ , es la dispersión en la coordenada x (tomando como eje x la dirección del flujo).  $E_y$ , es la dispersión en la coordenada y (tomando como eje y la dirección transversal al flujo).

- **Metodología a seguir para la aplicación del programa.** Para la aplicación del programa, se debió realizar una descripción de las propiedades geométricas, y la identificación de las condiciones de borde e interrelaciones entre las distintas partes del sistema.

Procedimiento:

- El tramo se digitalizó aplicando el procedimiento del Instituto de Búsqueda de Sistemas Ambientales (Environmental Systems Research Institute 1997) mediante el programa ArcView 3.2, utilizando como mapa fuente, la carta 1:25000 del río

Biobío de Negrete a Laja, con sus respectivas coordenada en unidades UTM. En la Figura 4.4. se muestra el mapa digitalizado.



**Figura 4.4.** Río Biobío, tramo de Negrete a Laja (digitalizado). El subtramo marcado en rojo es Coihue y el subtramo marcado en verde es Laja.

- Los puntos de referencia (donde se idealiza la descarga de contaminante) se tomaron en 2 subtramos específicos:
  - Coihue 900 m aguas arriba del Puente Coihue (Figura 4.5.a.)
  - Laja 2700 m aguas arriba de la confluencia con el río Laja (Figura 4.5.b.)
- El subtramo del río se idealiza, aproximándolo según sus características geométricas a formas de rectángulos y trapecios, utilizando como herramienta sus coordenadas (base de datos)

- La base de datos se exporta de Arc View a Excel, y de Excel a FORTRAN
- En FORTRAN se le asigna un nombre a la malla y se divide en nodos y elementos; por el método de elementos finitos (como la malla que se presentó en la Figura 4.1).

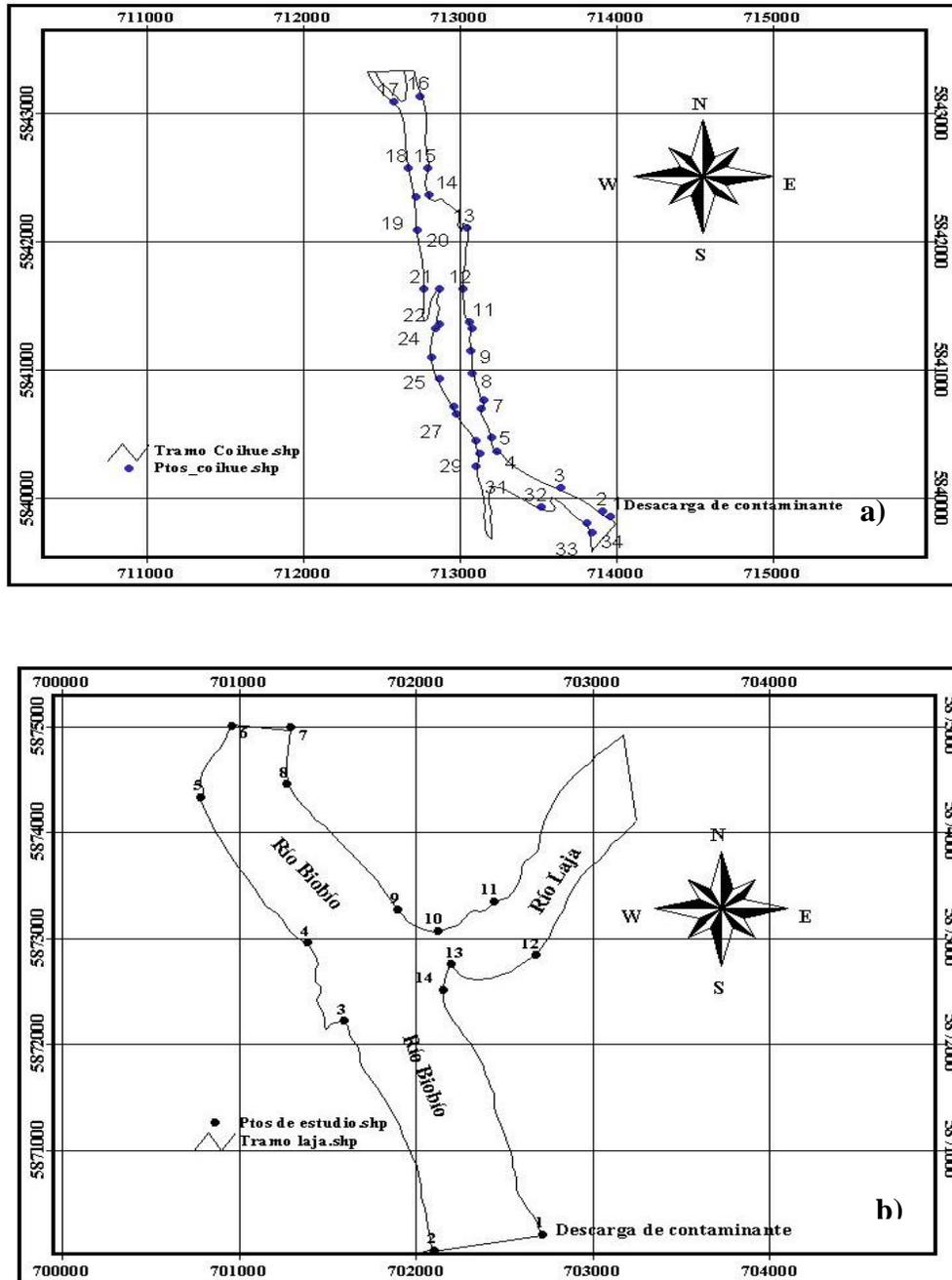


Figura 4.5. Representación del sistema del río Biobío, en los subtramos de: a) Coihue y b) Laja.

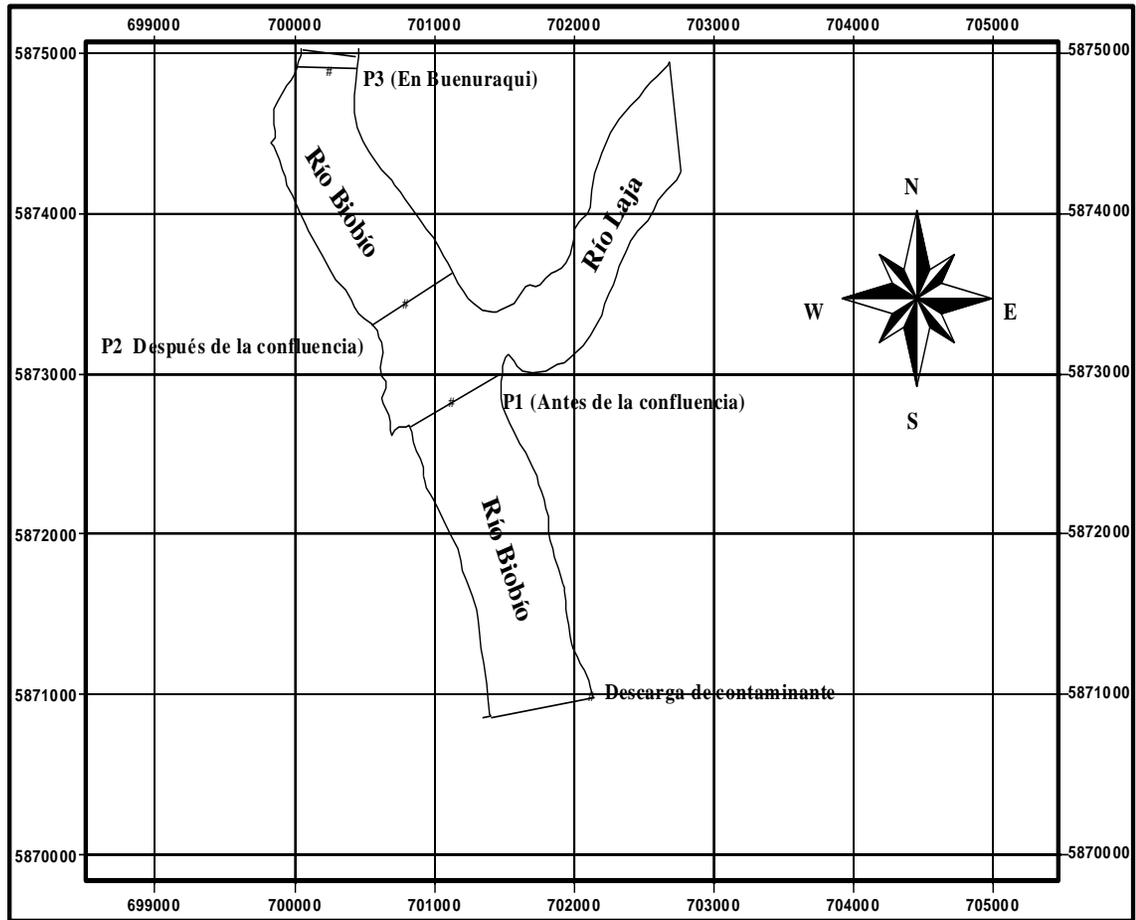
**- Ajuste del programa bidimensional GMMCARN (2002).**

- **Coihue.** Para la estimación de los coeficientes del programa de calidad de agua del GMMCARN (2002), se realizaron 86 ejecuciones del modelo, las primeras 30 definiendo el vector velocidad  $u$  (en la longitudinal del río) en sus componentes  $x$  y  $y$  con respecto al eje de coordenadas geográficas. Posteriormente se realizaron 21 ejecuciones del modelo transformando las dispersiones longitudinales y transversales a coordenadas geográficas y estas ejecuciones, fueron utilizadas también para el análisis de sensibilidad individual y combinado del modelo. Posterior al análisis de sensibilidad se refinó la búsqueda, ya que los valores resultaban estar dentro de ciertos rangos, muy parecidos a los encontrados por el método de momentos. El programa requería que se introdujera la concentración diluida instantánea en el punto (a manera de una celda) de descarga. Por esta razón se ensayaron varias concentraciones diluidas, finalmente se trabajó con concentraciones diluidas en celdas que representaban entre el 2,5 al 5 % del caudal (inicialmente se realizaron simulaciones exploratorias entre celdas que representaban del 1 al 10% del caudal), estos representaban valores de 130 y 66 ppb respectivamente; el número de ejecuciones fueron 35.
- **Laja.** Para determinar los coeficientes de dispersión-advención es recomendable la realización de pruebas con trazadores (*i.e.*: rodamina) y/o la medición de los contaminantes de interés en terreno para calibrar el modelo de calidad de aguas. Sin embargo, los excesivos costos de una campaña para calibrar el modelo en esta área, indicaban que era inviable con los recursos

disponibles. El gran ancho del río en esta área y las características de potamón, e incluso los antecedentes del programa de monitoreo del río Biobío, indicaban que la dispersión transversal, era mínima en este subtramo por lo que no se justificaba una campaña de descarga continua, pero sí era recomendable una campaña para recolectar datos, para la calibración de los contaminantes a estudiar.

De manera que el objetivo en Laja, fue investigar el comportamiento de los coeficientes de transporte y específicamente, la repercusión de las cinéticas de transferencia de masa y degradación sobre el transporte y destino del 2,4,6-TCP, PCP e IF . Por otro lado así se simularía, si bajo los escenarios más críticos de descarga e hidrodinámicos, el río tiene la capacidad de diluir y/o autodepurar los contaminantes mencionados, de manera de cumplir con la norma de calidad de aguas propuesta. Para ello lo más indicado era realizar un análisis de sensibilidad, el cual será descrito posteriormente.

- **Velocidad (u).** Para el cálculo de velocidades en las secciones transversales, se ubicaron tres secciones de control. La Figura 4.6. muestra las secciones de control: 1 (P1, Río Bibío 0,10 km antes de la confluencia con el río Laja), 2 (P2, Río Biobío 0,350 km después de la confluencia con el río Laja ), 3 (Río Biobío en Buenuraqui, 2,6 km después de la confluencia con el Río Laja) y el punto de descarga del contaminante, 2,7 km, del lado derecho, antes de la confluencia con el Río Laja.



**Figura 4.6.** Ubicación de las estaciones de control en el subtramo de Laja.

- **Velocidad mínima.** Para definir el escenario hidrológico se utilizó el caudal mínimo semanal que ocurre en promedio una vez cada 10 años, 7Q10 (Singh and Stall 1974; Thomann and Mueller 1987). López y Domínguez (2000), para estimar el 7Q10, tomaron los datos de caudales medios diarios en las estaciones de la Dirección General de Aguas de Ministerio de Obras Públicas de Chile, que se encuentran en el tramo de estudio. A los datos se les ajustaron distribuciones

lognormales de dos y tres parámetros. En los afluentes en que no se contaba con estaciones se utilizó la información entregada en Angulo (1993). Los caudales para el escenario hidrológico se encuentran en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2.** Escenario hidrológico para el río Biobío y sus afluentes.

Tramo del río	7Q10 (m <sup>3</sup> /s)	Fuentes
Biobío en Coihue	68(a)	López y Domínguez (2000)
Vergara	19	Angulo (1993)
Huaqui	12	Angulo (1993)
Tavoleo	9	Angulo (1993)
Biobío antes de la confluencia con río Laja	108(c)	Este estudio
Laja	22(b)	López y Domínguez (2000)
Biobío después de la confluencia con el río Laja	130(c)	Este estudio

a) distribución lognormal de dos parámetros (b) distribución lognormal de tres parámetros, (c) por el criterio de continuidad (Mays 1996).

En ausencia de una curva de descarga para el subtramo de Laja, que permitiera despejar la altura y subsecuentemente la velocidad. El área promedio de la sección transversal se estimó utilizando los perfiles realizados por Higesá (1992) en época de estiaje. De manera que con la información de caudal y área se estimó la velocidad según la Ecuación (4-13).

$$Q = \bar{u}A$$

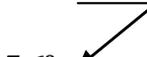
donde:

Q: caudal

A: área de la sección transversal

En la Tabla 4.3. se pueden observar las velocidades mínimas de estiaje consideradas para el subsiguiente análisis de sensibilidad (Box et al. 1989; Montgomery and Runger 1996).

**Tabla 4.3.** Velocidades mínimas y sus direcciones en los subtramos del río para el análisis de sensibilidad.

Tramo del río	Velocidad (m/s)	Dirección
Biobío en Coihue	0,234	35° 
Biobío antes de la confluencia con río Laja	0,239	70,9° 
Río Laja	0,165	17,6° 
Biobío después de la confluencia con el río Laja	0,294	36,7° 
Biobío en Buenuraqui	0,294	 76,5°

- **Velocidad Máxima.** En la Tabla 4.4. se observan las velocidades máximas para el análisis de sensibilidad en el período de estiaje (Angulo 1993).

**Tabla 4.4.** Velocidades máximas y sus direcciones en los subtramos del río para el análisis de sensibilidad.

Tramo del río	Velocidad (m/s)	Dirección
Río Biobío en Coihue	0,63	35° 
Río Biobío antes de la confluencia con río Laja	0,51	70,9° 
Río Laja	0,32	17,6° 
Río Biobío después de la confluencia con el río Laja	0,61	 76,5°

- **Dispersión Longitudinal (E<sub>x</sub>).** En la Tabla 4.6. se muestran las dispersiones longitudinales máximas para el análisis de sensibilidad en el período de estiaje (Angulo 1993). Sin embargo el escenario más crítico a asumir es antes de la mezcla completa en la transversal, cuando hay una descarga continua. Fischer (1967), demostró que en

estos casos  $E_x$  tiende a ser despreciable, por lo cual se asumió un valor mínimo de dispersión longitudinal de  $0 \text{ m}^2/\text{s}$ , para todos los subtramos.

- **Dispersión Transversal ( $E_y$ ).** Las características geométricas del subtramo de Laja, permiten suponer un canal recto. Por lo tanto la dispersión transversal en estos canales rectos se puede representar según la Ecuación (4-14) (Boxall and Guymer 2001; Boxall and Guymer 2003; Fischer et al. 1979) como:

$$E_y = 0,13h\sqrt{ghS} \quad 4-14$$

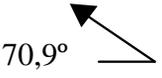
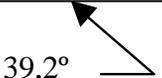
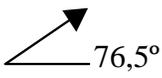
donde:

g : aceleración debido a la gravedad ( $9,81 \text{ m/s}^2$ )

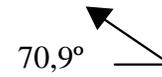
S : pendiente del canal (m/m)

La  $E_y$  mínima se diferencia de la máxima, básicamente, por la profundidad promedio del flujo en los subtramos. Por lo que se consideró como mínima profundidad promedio de estiaje en este subtramo, la observada en los perfiles elaborados por Higesá (1992); 1,4 metros y como profundidad máxima promedio de estiaje 2,5 m (Angulo 1993). La pendiente del tramo es 0,0005 (Angulo 1993; Vargas 2000).

**Tabla 4.5.** Dispersión longitudinal y transversal, mínima, en el tramo de Laja.

Tramo del río	$E_x$ (m <sup>2</sup> /s)	$E_y$ (m <sup>2</sup> /s)	Dirección
Biobío antes de la confluencia con río Laja	0	0,018	70,9° 
Biobío después de la confluencia con el río Laja	0	0,018	39,2° 
Río Biobío en Buenuraqui	0	0,018	 76,5°

**Tabla 4.6.** Dispersión longitudinal y transversal, máxima, en el tramo de Laja.

Tramo del río	$E_x$ (m <sup>2</sup> /s)	$E_y$ (m <sup>2</sup> /s)	Dirección
Biobío antes de la confluencia con río Laja	85	0,083	70,9° 
Biobío después de la confluencia con el río Laja	85	0,083	39,2° 
Río Biobío en Buenuraqui	85	0,180	 76,5°

**4.2.3.3. Análisis de sensibilidad.** Después del cálculo de los coeficientes (parámetros), el próximo paso en la aplicación de la metodología para el análisis de sensibilidad (Box et al. 1989; Montgomery and Runger 1996) es la simulación del caso base. La simulación fue desarrollada para todos los parámetros asignados en su valor promedio de la Tabla 4.7. Las variables que se utilizaron en Coihue para los análisis de sensibilidad fueron 3: concentración máxima ( $C_{\max}$ ), concentración mínima ( $C_{\min}$ ), mezcla en la sección transversal ( $C_{\min}/C_{\max}$ ). La variable utilizada en Laja fue la  $C_{\max}$ . Los valores asignados se presentan en las Tablas 4.8. y 4.9.

**Tabla 4.7.** Valores de los parámetros para el programa de calidad de agua en Coihue.

	$E_x$ (m <sup>2</sup> /s)	$E_y$ (m <sup>2</sup> /s)	$u$ (m/s)
<b>No. de datos</b>	21	21	21
<b>Valor Mínimo</b>	0	0,15	0,23
<b>Valor 25 %</b>	6,3	0,8	0,33
<b>Valor Promedio</b>	12,5	1,6	0,43
<b>Valor 75 %</b>	18,8	2,3	0,53
<b>Valor Máximo</b>	25	3	0,63

**Tabla 4.8.** Valores de los parámetros para el programa de calidad de agua en Laja  
(antes de la confluencia con el río Laja).

	$E_x$ (m <sup>2</sup> /s)	$E_y$ (m <sup>2</sup> /s)	$u$ (m/s)	$k$ (1/s)
<b>No. de datos</b>	21	21	21	21
<b>Valor Mínimo</b>	0	0,018	0,239	0
<b>Valor 25 %</b>	21,25	0,034	0,307	$1,055 \cdot 10^{-5}$
<b>Valor Promedio</b>	42,5	0,051	0,374	$2,110 \cdot 10^{-5}$
<b>Valor 75 %</b>	63,75	0,067	0,442	$3,160 \cdot 10^{-5}$
<b>Valor Máximo</b>	85	0,083	0,51	$4,200 \cdot 10^{-5}$

**Tabla 4.9.** Valores de los parámetros para el programa de calidad de agua en Laja  
(después de la confluencia con el río Laja).

	$E_x$ (m <sup>2</sup> /s)	$E_y$ (m <sup>2</sup> /s)	$u$ (m/s)	$k$ (1/s)
<b>No. de datos</b>	21	21	21	21
<b>Valor Mínimo</b>	0	0,018	0,294	0
<b>Valor 25 %</b>	21,25	0,059	0,373	$1,173 \cdot 10^{-5}$
<b>Valor Promedio</b>	42,5	0,099	0,452	$2,347 \cdot 10^{-5}$
<b>Valor 75 %</b>	63,75	0,140	0,530	$3,520 \cdot 10^{-5}$
<b>Valor Máximo</b>	85	0,18	0,609	$4,694 \cdot 10^{-5}$

- **Análisis de sensibilidad individual.** Las simulaciones del modelo fueron desarrolladas sistemáticamente variando un parámetro a la vez. Cada parámetro fue variado desde su valor promedio a sus valores de 25 y 75 percentiles, y a sus valores máximos y mínimos,

mientras que los otros valores se mantuvieron constantes en el promedio. En el caso del subtramo de Coihue para  $k = 3$  parámetros de incerteza,  $4k = 12$  simulaciones fueron desarrolladas en este análisis. Para El caso de Laja se realizaron 16 ( $4k$ ) simulaciones.

- **Análisis de sensibilidad combinado  $2^k$** . El análisis de sensibilidad individual del programa de calidad de agua GMMCARN (2002) para los parámetros provee información valiosa, pero está incompleta. La aproximación de variar un parámetro a la vez es irrealista, ya que asume que no hay interacción entre los parámetros. El método combinado es más completo, ya que hay una incerteza simultánea en todos los parámetros.

En la Tabla 4.10. se representa el diseño factorial a través de las combinaciones para el análisis de sensibilidad combinado de los valores máximos y mínimos de cada parámetro en Coihue. Un total de  $2^3 = 8$  simulaciones fueron desarrolladas, cada una corresponde a una de las 8 posibles combinaciones de los parámetros.

**Tabla 4.10.** Combinación de los valores de los parámetros para el análisis de sensibilidad  $2^3$  en Coihue.

Simulación	$E_x$ (m <sup>2</sup> /s)	$E_y$ (m <sup>2</sup> /s)	u (m/s)	Interacción
rio_68n	+	-	-	$E_x$
rio_68o	+	+	-	$E_x E_y$
rio_68p	+	-	+	$E_x u$
rio_68q	-	+	-	$E_y$
rio_68r	-	+	+	$E_y u$
rio_68s	-	-	+	u
rio_68t	+	+	+	$E_x E_y u$
rio_68u	-	-	-	

(+) Valor Máximo , (-) Valor Mínimo de los parámetros

En la Tabla 4.11. se presentan las combinaciones para el análisis de sensibilidad combinado de los valores máximos y mínimos de cada parámetro en Laja un total de  $2^4 = 16$  simulaciones fueron desarrolladas, cada una corresponde a una de las 16 posibles combinaciones de los parámetros.

**Tabla 4.11.** Combinación de los valores de los parámetros para el análisis de sensibilidad  $2^4$  en Laja.

<b>Simulación</b>	<b><math>E_x</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b><math>E_y</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b>u (m/s)</b>	<b>k (1/s)</b>	<b>Interacción</b>
1	+	+	+	+	$E_x E_y u k$
2	+	+	+	-	$E_x E_y u$
3	+	+	-	-	$E_x E_y$
4	+	-	-	-	$E_x$
5	-	-	-	-	
6	-	+	+	+	$E_y u k$
7	-	-	+	+	$u k$
8	-	-	-	+	$k$
9	-	+	-	-	$E_y$
10	-	-	+	-	$u$
11	-	+	-	+	$E_y k$
12	+	-	+	-	$E_x u$
13	+	-	+	+	$E_x u k$
14	-	+	+	-	$E_y u$
15	+	-	-	+	$E_x k$
16	+	+	-	+	$E_x E_y k$

### **4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **4.3.1. Modelación Coihue.**

##### **4.3.1.1. *Sensibilidad individual de los parámetros, a lo largo de la longitudinal del río.***

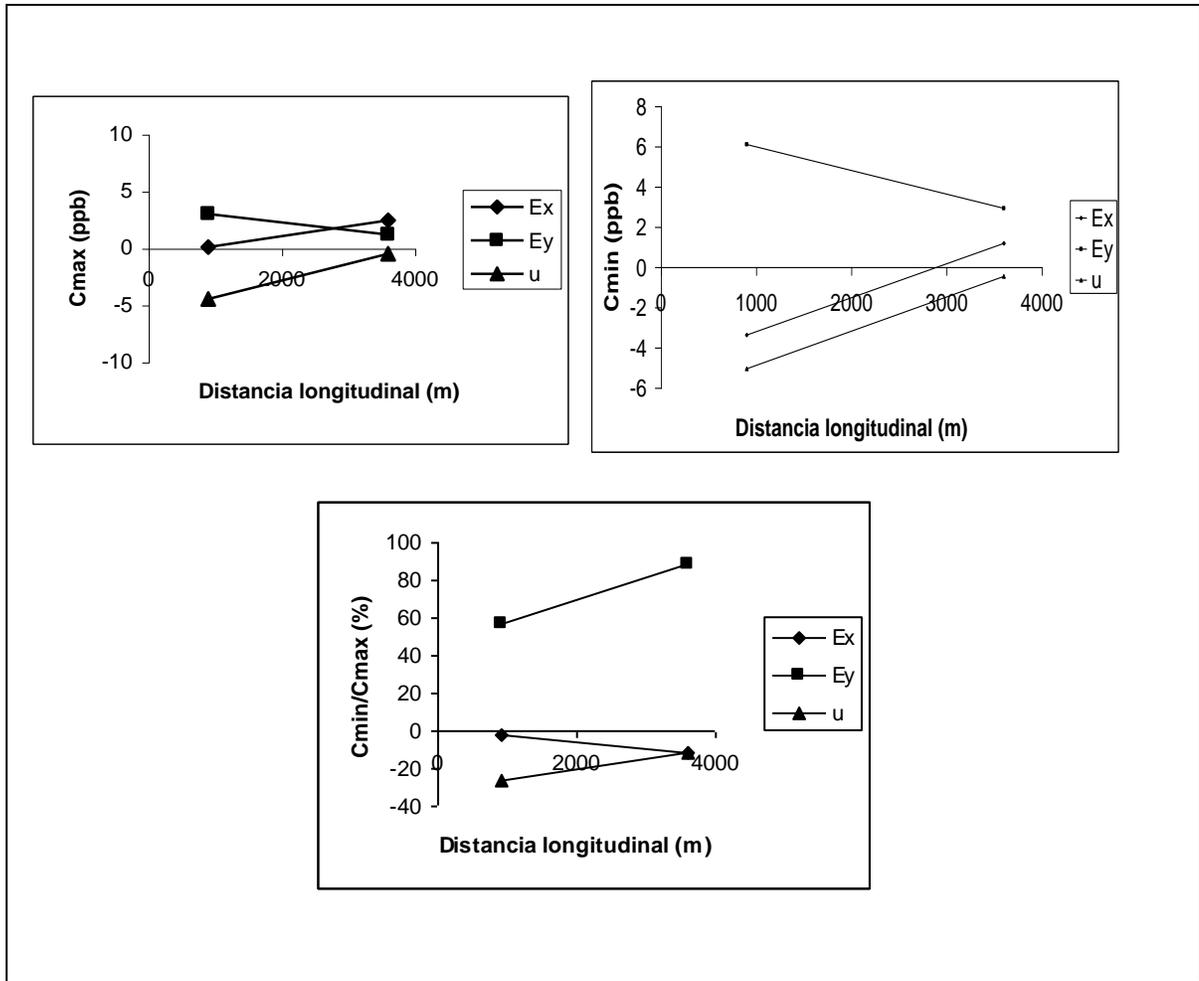
Según la metodología sección 4.2. se diseñó primeramente un análisis de sensibilidad individual, para tener una primera aproximación de la sensibilidad de las variables de  $C_{\max}$ ,  $C_{\min}$ ,  $C_{\min}/C_{\max}$  a los parámetros de:  $E_y$ ,  $E_x$  y  $u$ , a lo largo de la distancia longitudinal del subtramo de Coihue. Los datos de entrada fueron concentración inicial en la celda de descarga de rodamina (900 m aguas arriba de Puente Coihue) 68  $\mu\text{g/l}$  (dato del ensayo exploratorio de rodamina) y en la Tabla 4.7. se presentan los datos de  $E_x$ ,  $E_y$  y  $u$ . Los resultados de las ejecuciones (los datos no se muestran) del programa de calidad de agua GMMCARN (2002) fueron utilizados para realizar el análisis de sensibilidad. La Figura 4.7. muestra la sensibilidad de la  $C_{\max}$ ,  $C_{\min}$ ,  $C_{\min}/C_{\max}$ , a los parámetros  $E_y$ ,  $E_x$  y  $u$ , a lo largo de la distancia longitudinal. La Figura 4.7.a., muestra claramente el efecto de  $E_y$  sobre la  $C_{\max}$  que va disminuyendo a medida que aumenta la distancia longitudinal, mientras que  $E_x$ , tiende a aumentar y la  $u$  tiene un efecto de disminuir la  $C_{\max}$ ; sin embargo a medida que se avanza longitudinalmente este efecto tiende a decrecer.

Tendencias similares a la  $C_{\max}$  se pueden observar en la  $C_{\min}$ . Estos resultados indican que la dispersión transversal está contribuyendo en gran medida a la mezcla completa en la transversal, lo cual se puede corroborar en la Figura 4.7.c., cuando  $E_y$  ejerce un efecto de 88,8 % sobre la relación  $C_{\min}/C_{\max}$ , en P3. El efecto casi despreciable que ejerce  $E_x$  sobre la concentración al inicio del tramo (Figura 4.7.a) va aumentando al llegar a los 3600 m. Este fenómeno fue explicado por Fischer (1967) al demostrar que el período de Taylor (cuando el modelo Ficksiano es válido) comienza una vez que el trazador ha

llegado a mezcla completa en la transversal, por consiguiente la dispersión longitudinal no debe ser evaluada en este período ya que es prácticamente despreciable (Lau and Khrishnappan 1981; Boxall et al. 2003; Boxall and Guymmer 2003).

El efecto representativo de la velocidad (-4,45 unidades) sobre las  $C_{\max}$  y  $C_{\min}$  (Figuras 4.7.a. y b.), lo explican claramente Fischer et al. (1979) y Rutherford (1994). Al indicar que en esta zona domina el fenómeno advectivo, antes de que ocurra el equilibrio entre la velocidad y la difusión turbulenta.

También en las Figura 4.7.a y b. se puede observar la relación inversa entre la dispersión longitudinal y transversal, lo cual es acorde con Fischer et al. (1979). Además de indicar que en descargas continuas, los gradientes de concentración temporal son pequeños, por lo que el fenómeno de mezcla predominante, es el transversal (Boxall and Guymmer 2003). En descargas que varían temporalmente, la mezcla longitudinal es importante a largo plazo, es decir, una vez que el contaminante ha llegado a mezcla completa en la sección transversal (Boxall et al. 2003), por eso se explica el incremento de  $E_x$  al aproximarse a la zona de mezcla completa.



**Figura 4.7.** Análisis de sensibilidad de las variables  $C_{max}$ ,  $C_{min}$ ,  $C_{min}/C_{max}$  a los parámetros  $E_y$ ,  $E_x$  y  $u$ , a lo largo de la distancia longitudinal (subtramo Coihue).

**4.3.1.2. Análisis de sensibilidad combinado e importancia de la dispersión transversal en la mezcla completa.**

Se define que existe una mezcla completa, cuando la variación de concentraciones ( $1 - C_{min}/C_{max}$ ) es igual o menor al 2 % (Boxall and Guymer 2001).

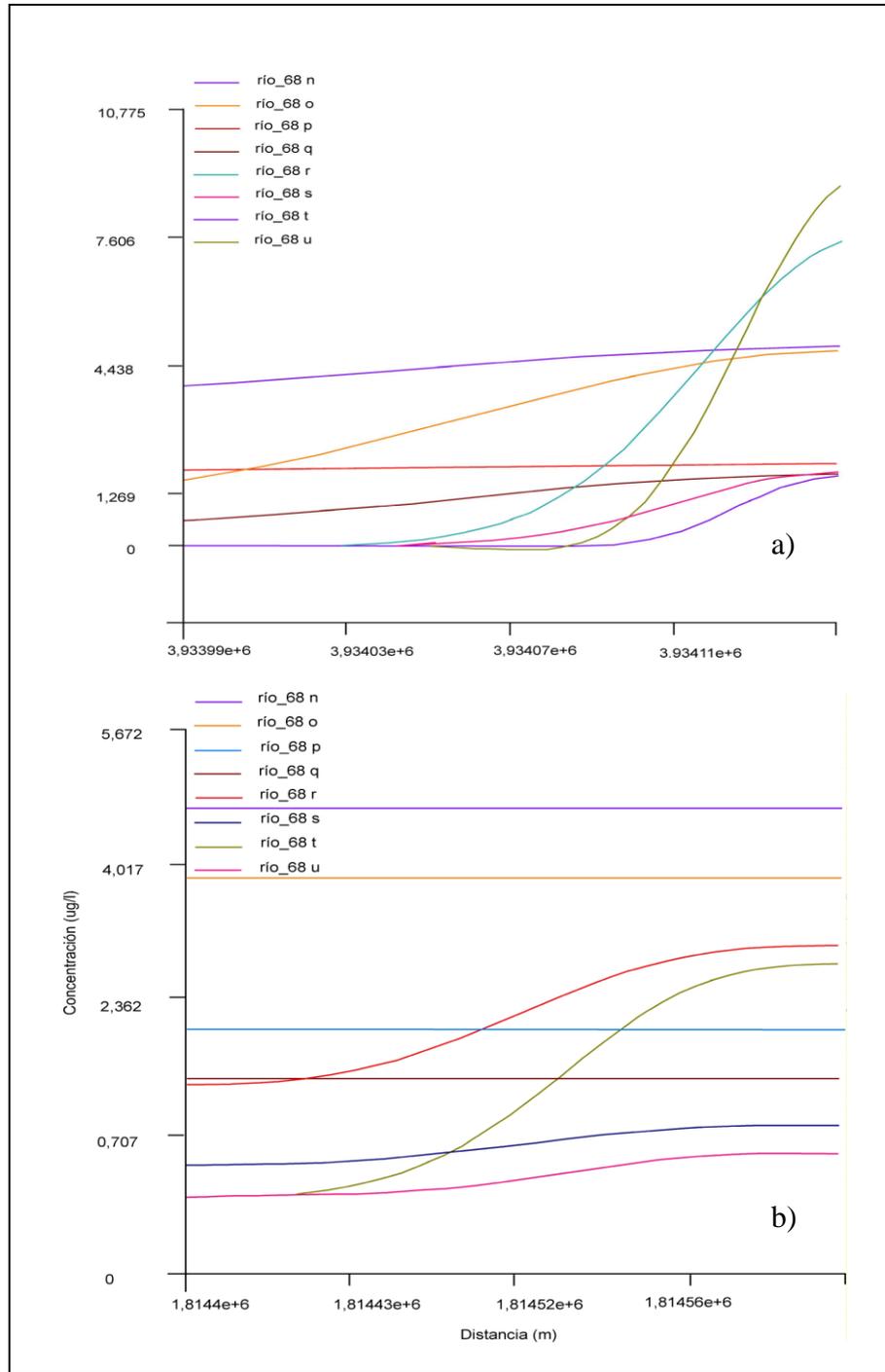
Para las ejecuciones del programa de calidad de aguas se asume como dato de entrada una concentración en el punto de descarga (900 m aguas arriba de Puente Coihue) equivalente a  $68 \mu\text{g/l}$ . En la Tabla 4.12. se presentan los otros datos de entrada para los

escenarios simulados en el programa GMMCARN (2002). Utilizando los resultados de estas ejecuciones se realiza el análisis de sensibilidad combinado.

Con el objeto de investigar los efectos de la combinación de los parámetros, especialmente la  $E_y$ , sobre la mezcla transversal, se analizaron los resultados de:  $C_{\max}$ ,  $C_{\min}$ , en P1 y P3, y se calculó la relación  $C_{\min}/C_{\max}$

**Tabla. 4.12.** Datos de entrada para cada uno de los escenarios simulados en el subtramo de Coihue.

<b>Simulación</b>	<b><math>E_x</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b><math>E_y</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b>u (m/s)</b>
río_68n	25	0,15	0,23
río_68o	25	3	0,23
río_68p	25	0,15	0,63
río_68q	0	3	0,23
río_68r	0	3	0,63
río_68s	0	0,15	0,63
río_68t	25	3	0,63
río_68u	0	0,15	0,23



**Figura 4.8.** Comportamiento simulado de las descargas de rodamina en los cortes transversales: a) P1 y b) P3, del subtramo de Coihue.

En la Tabla 4.13. se presentan las lecturas de las  $C_{\max}$  y  $C_{\min}$ , que se observan en la Figura 4.8. y corresponden a los resultados de las simulaciones del Programa GMMCARN (2002) en P1 y P3, de acuerdo a los datos de entrada suministrados por la Tabla 4.12. y la concentración en el punto de descarga equivalente a 68 ppb.

**Tabla 4.13.** Resultado de las simulaciones de descarga de rodamina en P1 y P3 del subtramo de Coihue.

<b>Simulación</b>	<b>Interacción</b>	<b><math>C_{\max}</math> (P1)</b>	<b><math>C_{\max}</math> (P3)</b>	<b><math>C_{\min}</math> (P1)</b>	<b><math>C_{\min}</math> (P3)</b>
río_68n	$E_x$	7,774	3,097	0	0
río_68o	$E_x E_y$	5,006	4,726	3,932	4,726
río_68p	$E_x u$	9,191	2,903	0	0
río_68q	$E_y$	20,904	2,039	18,367	2,039
río_68r	$E_y u$	1,858	1,445	0,577	1,443
río_68s	$u$	1,824	0,545	0	0
río_68t	$E_x E_y u$	4,968	3,923	1,551	3,916
río_68u		1,971	0,875	0	0,387

En la Tabla 4.13. se puede observar que en todas las simulaciones en las que actúa e interactúa  $E_y$  en su máximo valor, incide directamente en un aumento de la concentración mínima; y por ende en un aumento en la mezcla transversal. Así se puede concluir que la acción de  $E_y$  por sí sola y las interacciones  $E_x E_y$ ,  $E_x E_y u$ , es alcanzar la mezcla completa ( $C_{\min}/C_{\max} = 100\%$ ), como se puede observar en las concentraciones simuladas de la sección de control P3. En el resto de las simulaciones en la sección de control P3, se

puede observar que al no actuar o interactuar  $E_y$ , la mezcla completa es nula ( $C_{\min}/C_{\max} = 0$ ).

Por otra parte es interesante el comportamiento de los parámetros cuando están todos en su valor mínimo ( $E_x = 0 \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $E_y = 0,15 \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $u = 0,23 \text{ m/s}$ ), la mezcla alcanza el 44,228 %; lo que significa que  $E_y$  tiene una sensibilidad representativa en relación a los demás, a pesar de encontrarse en su mínima expresión.

**Tabla 4.14.** Efectos calculados para el diseño factorial  $2^3$ . En el P3 en Coihue.

<b>Efecto</b>	<b><math>C_{\max}</math></b>	<b><math>C_{\min}</math></b>	<b><math>C_{\min}/C_{\max}</math></b>
Media	2,444	1,564	55,490
Efectos Principales			
$E_x$	2,436	1,193	-11,060
$E_y$	1,178	2,934	88,859
$u$	-0,480	-0,448	-11,141
Interacción de dos factores			
$E_x E_y$	0,146	1,387	11,052
$E_x u$	-0,018	0,043	11,052
$E_y u$	-0,218	-0,255	10,979
Interacción de tres factores			
$E_x E_y u$	-0,086	-0,150	-11,068

Corroborando lo encontrado en la Tabla 4.13., en la Tabla 4.14. se observan los efectos principales. Al aumentar  $E_y$  aumenta la concentración mínima en la transversal, y además la relación  $C_{\min}/C_{\max}$  en P1, este efecto principal es igual a 88,859 unidades, y

comparado con los demás resultados es el factor más importante y positivo en la mezcla transversal. Sin embargo la combinación de 2 o 3 factores comparados con 1 solo, no es representativa en la mezcla transversal. Bajo las condiciones de flujo continuo, los gradientes de concentración temporal son muy pequeños, lo cual simplifica el problema, por esta razón la interacción de la dispersión longitudinal con la transversal, no es representativa en la mezcla transversal. La dispersión longitudinal, por sí sola, es importante, especialmente cuando hay una variación temporal de la descarga del contaminante, y/o una vez que este ha llegado a una mezcla completa en la sección transversal (Boxall et al. 2003; Boxall and Guymer 2003).

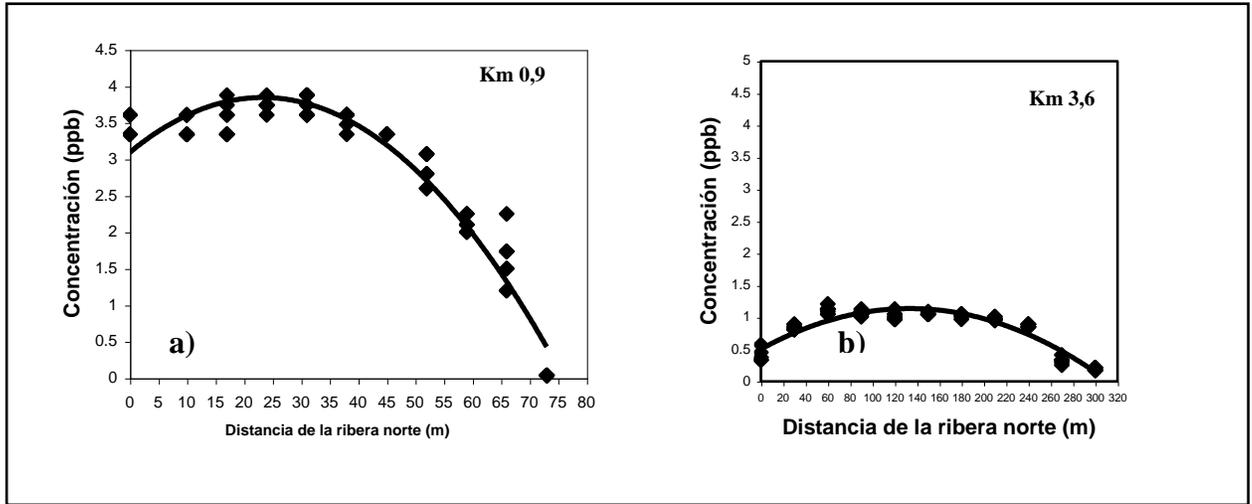
#### ***4.3.1.3. Estimación de variables de transporte en campo y por el método de Análisis de momentos.***

- ***Determinación de  $E_y$  por el método de Análisis de momentos.*** En la campaña exploratoria de descarga continua de rodamina; la velocidad y profundidad promedio del subtramo resultaron 0,37 m/s y 2,19 m, respectivamente; esta última es similar a la encontrada por Angulo (1993) en la calibración del modelo QUAL2E, sin embargo la velocidad encontrada por esta autora es de 0,63 m/s, y esto debido a que los escenarios de caudal eran distintos.

- ***Mediciones de Concentración.*** En la Figura 4.9. se muestran las mediciones de concentración en las secciones transversales P1 y P3; del P2 se tomaron los datos, pero no se muestran. El trazo continuo en la Figura 4.9., indica la unión de los puntos promediados, los cuales se supone son las concentraciones en estado estacionario.

Para el escenario considerado de 141,85 m<sup>3</sup>/s, caudal de estiaje, y una descarga de rodamina de 0,416 ml/s, y concentración de 1097,73 g/l, se observó que el río posee una

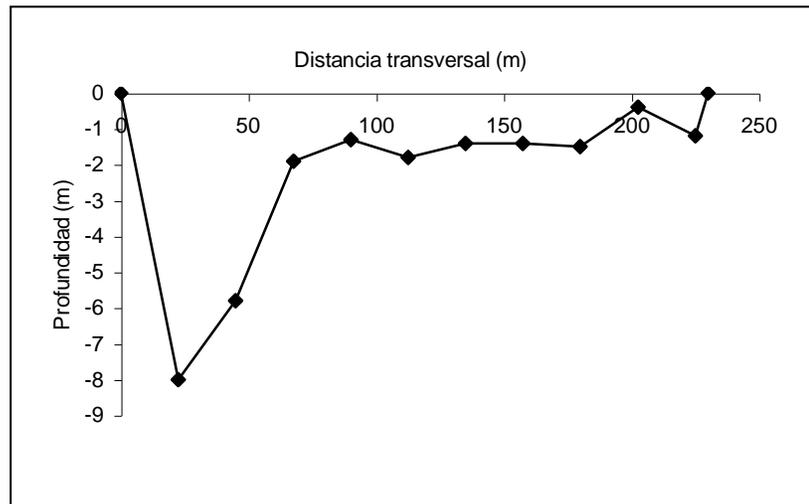
buena capacidad de dilución, ya que la  $C_{\max}$  en P1 y P3 era; 3,6 y 1,1  $\mu\text{g/l}$ , respectivamente. Y esto se debe a que Coihue posee, características de un río en rítrón. Por lo que en Coihue los fenómenos dominantes son los de transporte, tales como la dispersión transversal, como se demostró en los análisis de sensibilidad.



**Figura 4.9.** Mediciones de concentración en el río Biobío a: a) 0,9 km b) 3,6 km de la inyección.

Las mediciones fueron tomadas moviéndose en tramos de la sección transversal del río de altas concentraciones a bajas concentraciones. En la Figura 4.9.a., se puede observar que la diferencia entre concentraciones máximas y mínimas, fluctuaban ampliamente, especialmente en los primeros 2 km aguas abajo del punto de inyección. A medida que el trazador se dispersaba en la sección transversal del río, las diferencias eran menores (Figura 4.9.b.) en estaciones aguas abajo, estos resultados coinciden con el análisis de Boxall and Guymer (2001), que demuestra que a medida que avanza la pluma la relación  $C_{\min}/C_{\max}$ , tiende a 1 es decir la mezcla está completa en un 100%. En el caso del P3,

eliminando los valores de los bordes, se llega a una relación  $C_{\min}/C_{\max}$  de 0,75 (75 %), faltando un 23% para completar la mezcla, ya que según estos autores se puede considerar mezcla completa en la transversal, cuando la relación es igual a 0,98 es decir un 98% . En los primeros 700 metros la trayectoria de la rodamina se comportó como la de una línea recta de aproximadamente 20 m de ancho, al aproximarse al P1 se observó un abrupto ensanchamiento de la pluma debido presumiblemente, a la curva antes de llegar al puente Coihue, al perfil irregular de la sección transversal en el puente (Figura 4.10.) y a los abruptos cambios de ancho del canal, similar a los estudios realizados en canales de Boxall et al. (2003).



**Figura 4.10.** Perfil de profundidad del río Biobío, corte transversal en Puente Coihue.

- **Análisis de cambio de momentos.** Los resultados del análisis de cambios de momentos se resumen en la Tabla 4.15. Los valores de la varianza, para los perfiles de concentración, se pueden observar en la Figura 4.11. La varianza en función de la distancia, muestra una línea no muy definida ( $R^2 = 0,939$ ), y esto puede deberse a

distintos factores: insuficiente cantidad de puntos, choque en la rivera, movimientos de masa debido a la forma del canal, y/o errores en la medición en la pluma (Boxall et al. 2003). Guymer (1998), también sugiere que los cálculos de varianza son muy sensibles a la precisión con los cuales los perfiles de concentración fueron medidos, particularmente al nivel de ruido en los bordes de la pluma.

**Tabla 4.15.** Resultado de las variables por el método de momentos.

Descripción del punto	$x^a$ (km)	$y^b$ (m)	$\sigma_c^2$ <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> )	$\sigma_f^2$ <sup>d</sup> (m <sup>2</sup> )
Inyección	0	110	0	0
Puente Coihue (P1)	0,9	225	673,6	540,6
Puente Ferroviario (P2)	1,9	250	N.D.	N.D.
Puente Viejo (P3)	3,6	300	15400	20664

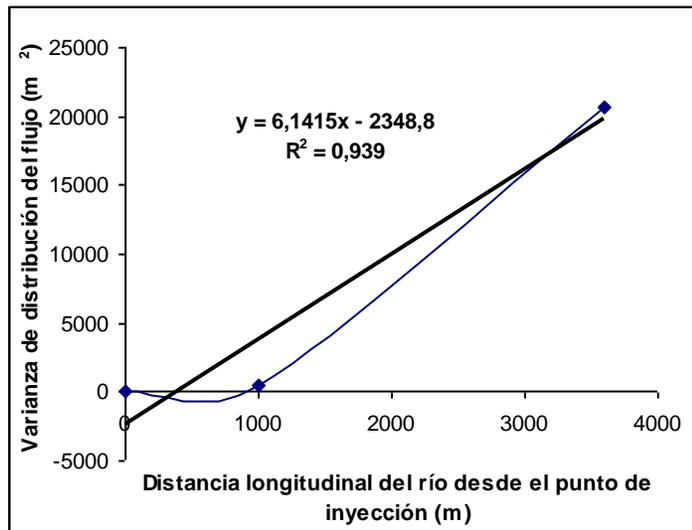
<sup>a</sup> kilómetro de río.

<sup>b</sup> ancho del río.

<sup>c</sup> varianza de la distribución de concentraciones.

<sup>d</sup> varianza de la distribución del flujo.

N.D.: No determinado



**Figura 4.11.** Análisis de cambio de momentos para el Río Biobío, sector Coihue.

De la Ecuación (4-3), se obtiene un  $E_y$  de 1,1 m<sup>2</sup>/s. Como se puede observar en la Tabla 4.16., este significativo valor de dispersión transversal concuerda con las afirmación: teórica de autores tales como: Holley et al. (1972), Lau and Krishnappan (1981) y Boxall et al. (2003); los cuales sugieren que entre los factores que mayormente afectan la magnitud de la dispersión se encuentran; las variaciones en la forma de la sección transversal, y que estas variaciones deben tener relación con el cambio de velocidad producto de la fricción del fondo. Además la presencia de curvas, también influencia la resistencia del flujo. Cuando hay una o varias curvas fuertes (como el caso de Yotzokura and Sayre 1976), como se observa en la Tabla 4.16., la predicción sobreestima el cálculo de la velocidad del fondo. Esta zona de Coihue, también representa la zona final de ritrón del río, y por estas características, la mezcla en todas las direcciones es mayor. Por otro lado este resultado es el de una prueba exploratoria, en la que se cuenta con una insuficiente cantidad de secciones de control; y de acuerdo con Boxall and Guymer (2001) y Boxall and Guymer (2003), la insuficiente cantidad de puntos en la realización de la prueba y pequeños errores de la medición de la pluma, pueden con llevar a grandes errores en los cálculos de la varianza por lo que la aplicación del método puede con llevar a inexactitudes. Por lo que en este caso, presumiblemente, se pudo haber sobreestimado la magnitud de la dispersión transversal.

**Tabla 4.16.** Mediciones experimentales de dispersión transversal en canales abiertos con curvas e irregularidades de sección.

Canal	Geometría	Ancho Promedio b (m)	Profundidad promedio del flujo h (m)	Velocidad		Coeficiente de dispersión transversal $E_y$ (m <sup>2</sup> /s)	Referencia
				Media $\bar{u}$ (m/s)	del fondo $u^*$ (m/s)		
Río Missouri cerca de Blair Nebraska	Río con meandros	200	2,70	1,75	0,074	0,12	Yotsukura et al. (1970)
Río Mackenzie desde el fuerte Simpson hasta el Río Norman	Recto, con pequeñas curvaturas; numerosas islas y barreras de arena	1240	6,70	1,77	0,152	0,67	Mackay (1970)
Río Missouri cerca de la estación nuclear de Cooper, Nebraska	El tramo incluye una curva de 90° y otra de 180°	234	4,00	1,98	0,085	1,1	Yotzokura and Sayre (1976)
Río Biobío de sector Coihue	Tres cambios de dirección de 40°, 20° y 20°. Y cambios en la sección transversal	220	2,20	0,37	0,208	1,1	Este estudio
Grand River	N.E.	59,2	0,50	0,35	0,069	0,009	Lau and Krishnappan (1981)
Grand River	N.E.	59,2	0,50	0,35	0,069	0,01	Demetracopulos (1994)

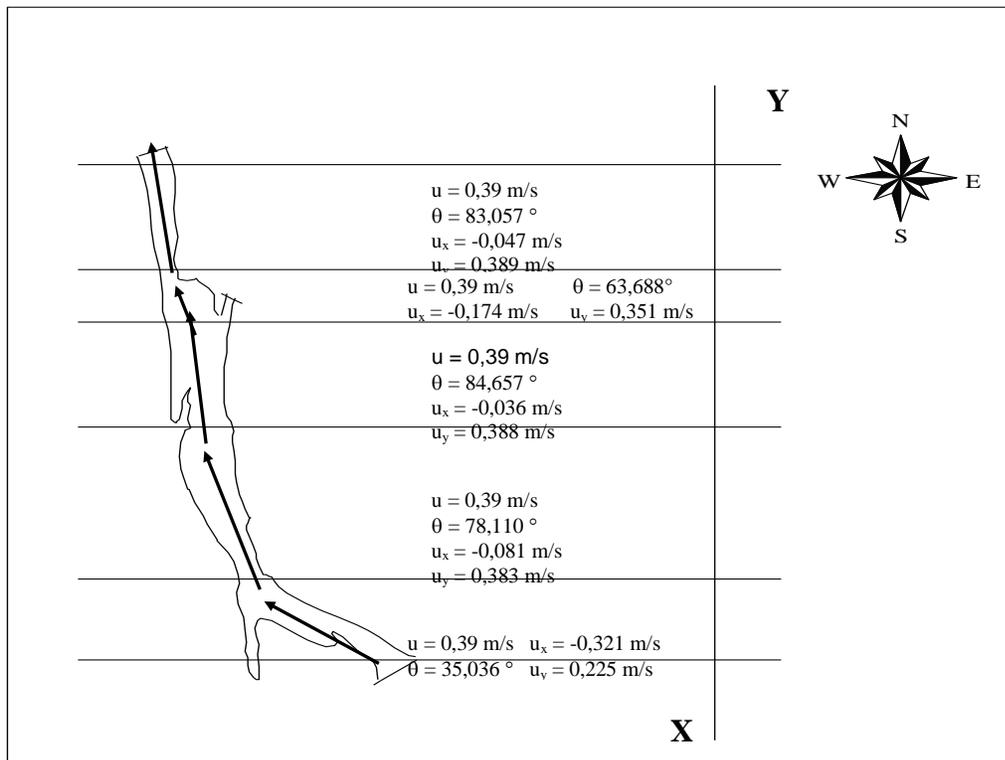
N.E. : No evaluada

**4.3.1.4. Determinación de parámetros en Coihue, por medio de la modelación.** El objetivo de esta sección es estimar los parámetros del programa GMMCARN (2002) utilizando los resultados de concentraciones en las secciones transversales del subtramo de Coihue (prueba exploratoria de descarga continua de rodamina) y utilizando como datos de entrada al modelo las de las aproximaciones encontradas en el análisis de sensibilidad, valores que resultaban estar dentro del rango de  $E_x = 0$  m<sup>2</sup>/s,  $E_y$  entre 0,15 y 1,575 m<sup>2</sup>/s y  $u$  entre 0,33 y 0,43 m/s. Las coordenadas (x, y) del vector velocidad, calculadas según la dirección del vector velocidad en cada uno de los transeptos estudiados del subtramo de Coihue, se presentan en la Figura 4.12. Por otra parte, se varió la concentración en el punto de descarga, considerando una dilución entre 1 y 10% del caudal; el número de ejecuciones fueron 35. En la Tabla 4.17. se presentan los datos

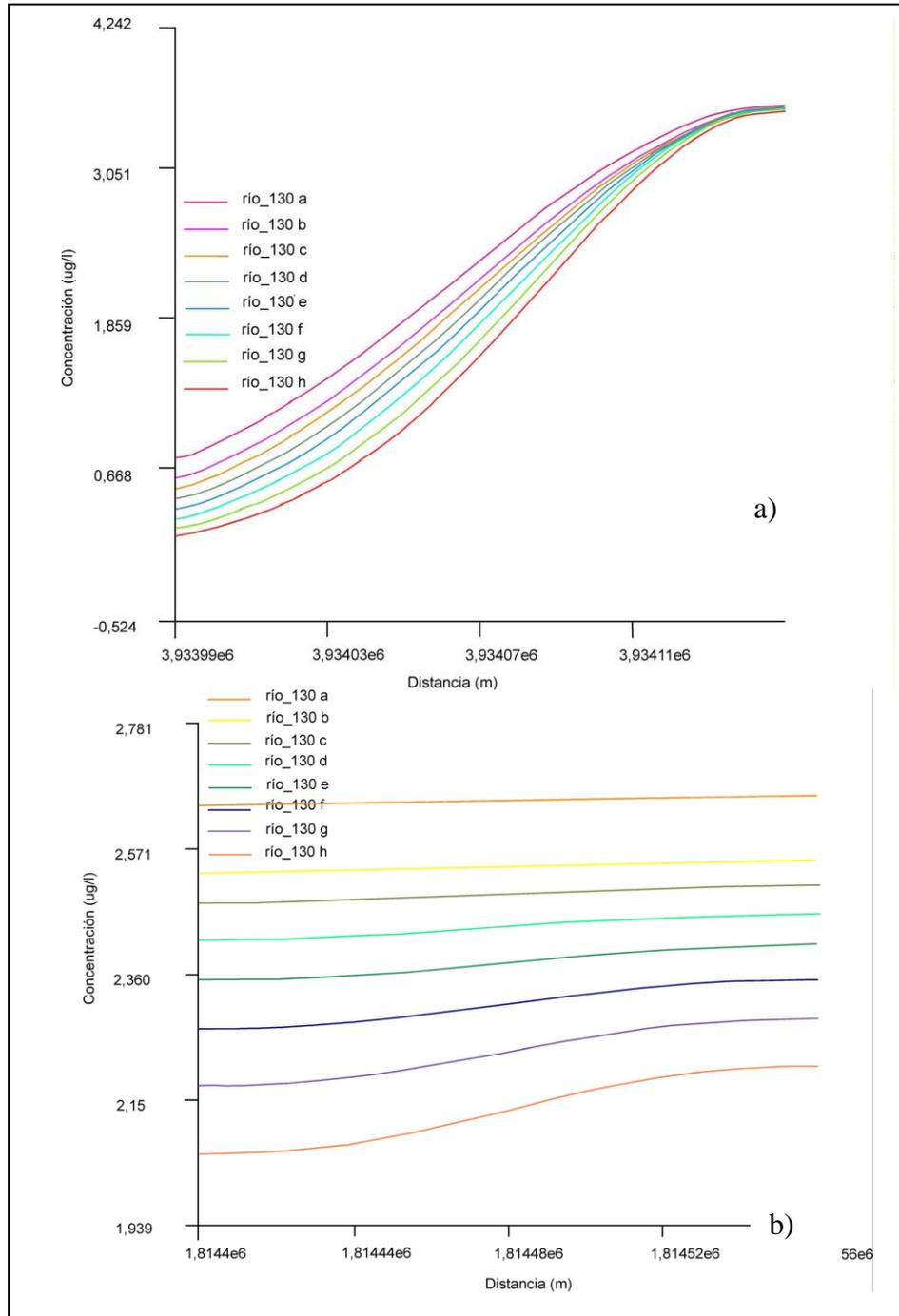
de entrada de las ejecuciones que arrojaron los mejores resultados en el Puente Coihue (Figura 4.13.a.), con una concentración en el punto de descarga correspondiente a 130  $\mu\text{g/l}$ .

**Tabla 4.17.** Datos de entrada para cada uno de los escenarios simulados en el subtramo de Coihue, para el ajuste del Programa GMMCARN (2002), en P1 y P3.

Simulación	$E_x$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$E_y$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$u$ (m/s)
rio_130a	0	0,9	0,4
rio_130b	0	1,0	0,4
rio_130c	0	1,1	0,4
rio_130d	0	1,2	0,4
rio_130e	0	1,3	0,4
rio_130f	0	1,4	0,4
rio_130g	0	1,2	0,3
rio_130h	0	1,2	0,6



**Figura 4.12.** Coordenadas del vector velocidad en sus componente x-y.



**Figura 4.13.** Concentraciones de rodamina en la sección transversal del río, en los puntos de: a) P1 y b) P3.

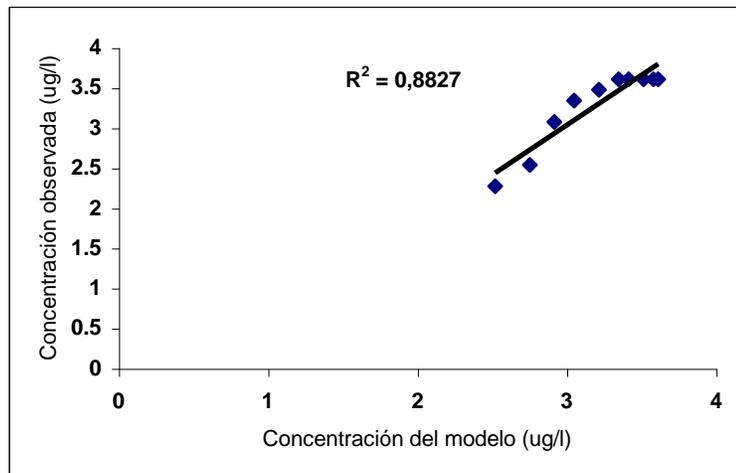
Como se mencionó en el párrafo anterior, el objetivo de las distintas ejecuciones, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.13., era el de encontrar los parámetros que se ajustaran a las concentraciones encontradas durante el ensayo exploratorio de rodamina,

en los cortes transversales P1 y P3. La simulación río\_130c fue la que mejores resultados arrojó, por lo tanto corresponden a los parámetros:  $E_x = 0 \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $E_y = 1,1 \text{ m}^2/\text{s}$  u  $u = 0,4 \text{ m/s}$ . Los mismos coinciden con: Lau and Krishnappan (1981); Boxall et al. (2003); Boxall and Guymer (2003); los cuales como se mencionaron en el análisis de sensibilidad, han demostrado que la  $E_x$  tiende a ser despreciable en descargas continuas.  $E_y$  resultó con un valor muy cercano al del método Análisis de cambio de momentos (Holley et al. 1972; Holley and Abraham 1973), utilizados en la evaluación de datos de campo ( $1,1 \text{ m}^2/\text{s}$ ) y la velocidad promedio del flujo,  $0,4 \text{ m/s}$ .

El ajuste de los parámetros se realizó en el corte transversal de las secciones de control P1 y P3, utilizando los criterios estadísticos de  $\chi^2$  (Tabla 4.18.), t-test y mínimos cuadrados (Figura 4.14.); en la sección P1 el  $\chi^2 = 0,132$  es menor que  $\chi^2_o$  (1,73), por lo que el ajuste en el P1 cumple con el criterio de bondad de ajuste del  $\chi^2$  para un  $\alpha = 0,995$ . El último corte (P3) no cumple con los criterios de bondad, por lo que se puede concluir que el error puede deberse a las causas que se detectaron por el método de análisis de cambio de momentos (insuficiente cantidad de secciones de control, insuficiente cantidad de puntos en la realización de la prueba y pequeños errores de la medición de la pluma). En cuanto al  $R^2$  es mayor de 0,85 (0,88); por consiguiente en la sección P1, cumple con el criterio de regresión lineal de mínimos cuadrados.

**Tabla 4.18.** Criterio Estadístico del chi-cuadrado (Montgomery and Runger 1996) para el ajuste del modelo de transporte.

Distancia (m)	Conc. (ppb)	Est. Conc. en el río (ppb)	$di$	$di^2$	$x^2$
0	3,613	3,608	-0,005	$2,82 \times 10^{-5}$	$7,804 \times 10^{-6}$
10	3,580	3,608	0,028	0,001	0,0002
17	3,514	3,608	0,094	0,009	0,003
24	3,415	3,608	0,193	0,037	0,011
31	3,348	3,608	0,259	0,067	0,020
38	3,216	3,474	0,258	0,007	0,021
45	3,051	3,341	0,290	0,084	0,028
52	2,918	3,073	0,155	0,024	0,008
59	2,753	2,539	-0,214	0,046	0,017
66	2,521	2,272	-0,249	0,062	0,025
$\Sigma$			<b>0,810</b>	<b>0,397</b>	<b>0,132</b>



**Figura 4.14.** Criterio de mínimos cuadrados para el ajuste del modelo en P1.

**4.3.2. Modelación Laja.** El objetivo de esta sección es determinar el comportamiento de la  $C_{\max}$  de 2,4,6-TCP y PCP bajo los distintos rangos de los parámetros, incluyendo las cinéticas de transformación y degradación. Además, se determina la importancia que tiene la cinética de biodegradación, dentro de las otras cinéticas de transporte y transformación de clorofenoles, el poder de dilución y autodepuración, y el cumplimiento de las normas de calidad de agua, bajo los escenarios más críticos de descarga de 2,4,6-TCP y PCP e hidrológicos propuestos.

**4.3.2.1. Análisis de sensibilidad combinado.** En el caso del subtramo de Laja, la  $C_{\max}$  fue la variable utilizada para determinar la sensibilidad de cada uno de los parámetros del modelo de calidad de agua. Laja posee características de un río en potamón, además su geometría con pocas variantes y gran ancho (hasta 1 km), hacen que el comportamiento de una descarga continua, sea el de una línea recta con bajo coeficiente de dispersión transversal (Fischer et al. 1979; Rutherford 1994), razón por la cual las variables:  $C_{\min}$  y la relación  $C_{\min}/C_{\max}$  no fueron investigadas.

La metodología supone una concentración en el punto de descarga equivalente a 40  $\mu\text{g/l}$  de 2,4,6-TCP y 20  $\mu\text{g/l}$  de PCP, que son las concentraciones más críticas de descargas, en el caso de que no hubiese tratamiento de efluentes, ni dilución en la celda de descarga por ser el caudal más crítico 7Q10 (en estas condiciones el caudal del río en esta celda sería nulo), también se tomaron para los cálculos los perfiles de HIGESA (1992). En la Tabla 4.19. se presentan los datos de entrada (los cálculos de estos valores se presentaron en la sección 4.2) para los escenarios simulados en el programa GMMCARN (2002).

**Tabla. 4.19.** Datos de entrada para cada uno de los escenarios simulados en el subtramo de Laja (P1).

<b>Simulación</b>	<b><math>E_x</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b><math>E_y</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b>u (m/s)</b>	<b>k (1/s)</b>	<b>Interacción</b>
1	85	0,083	0,51	$4,694 \cdot 10^{-5}$	$E_x E_y u k$
2	85	0,083	0,51	0	$E_x E_y u$
3	85	0,083	0,294	0	$E_x E_y$
4	85	0,018	0,294	0	$E_x$
5	0	0,018	0,294	0	
6	0	0,083	0,51	$4,694 \cdot 10^{-5}$	$E_y u k$
7	0	0,018	0,51	$4,694 \cdot 10^{-5}$	$u k$
8	0	0,018	0,294	$4,694 \cdot 10^{-5}$	$k$
9	0	0,083	0,294	0	$E_y$
10	0	0,018	0,51	0	$u$
11	0	0,083	0,294	$4,694 \cdot 10^{-5}$	$E_y k$
12	85	0,018	0,51	0	$E_x u$
13	85	0,018	0,51	$4,694 \cdot 10^{-5}$	$E_x u k$
14	0	0,083	0,51	0	$E_y u$
15	85	0,018	0,294	$4,694 \cdot 10^{-5}$	$E_x k$
16	85	0,083	0,294	$4,694 \cdot 10^{-5}$	$E_x E_y k$

---

Utilizando los resultados de estas ejecuciones (los datos no se muestran) se realiza el análisis de sensibilidad combinado.

**Tabla 4.20.** Efectos calculados para el diseño factorial 2<sup>4</sup>. En el P1 en Laja.

<b>Efecto</b>	<b>C<sub>max</sub> 2,4,6-TCP</b>	<b>C<sub>max</sub> PCP</b>
Media	2,045	1,168
Efectos Principales		
$E_x$	0,102	0,025
$E_y$	-0,556	-0,378
$u$	0,541	0,175
$k$	-0,811	-0,086
Interacción de dos factores		
$E_x E_y$	-0,016	-0,016
$E_x u$	0,186	0,095
$E_x k$	-0,135	-0,036
$E_y u$	0,078	0,046
$E_y k$	0,089	0,020
$uk$	0,099	0,028
Interacción de tres factores		
$E_x E_y u$	-0,017	-0,041
$E_x E_y k$	-0,018	0,027
$E_y uk$	-0,097	0,004
$E_x uk$	-0,113	0,024
Interacción de cuatro factores		
$E_x E_y uk$	-0,032	-0,008

En la Tabla 4.20. se presentan los efectos producto del análisis de sensibilidad combinado, para cada parámetro e interacciones. En cuanto al comportamiento de las cinéticas, se puede observar que la cinética (k) causa un efecto de disminución de concentración, además de ser el fenómeno que más repercute sobre la  $C_{max}$  en el caso específico del 2,4,6-TCP (-0,811). Este efecto de k sobre el PCP, no se observa, y esto se debe a que el valor total de k es un orden de magnitud mayor en el 2,4,6-TCP en relación a los otros contaminantes, como se puede observar en la Tabla 4.21., debido a su cinética de biodegradación (Domínguez et al. 2002). El microcosmo no presentó la habilidad de biodegradar PCP en ensayos a nivel laboratorio.

En cuanto al comportamiento de los fenómenos de transporte, en el 2,4,6-TCP  $E_y$  (-0,556) ejerce un efecto menor y también de disminución;  $u$  tiene un comportamiento similar a  $E_y$ , pero contrario (0,541). En el caso de  $E_x$  por sí sola se puede observar un efecto casi despreciable sobre la  $C_{max}$  (0,102). La importancia de los efectos principales, tiende a ser mayor que la de las interacciones de dos factores, que a su vez tiende a ser mayor que la de las interacciones de tres factores, y así sucesivamente. Todo lo anterior, indica que no existe interacción entre los distintos parámetros.

**Tabla 4.21.** Cinéticas de reacción de 2,4,6-TCP y PCP

Contaminante	Cinética	Ecuación (1/s)	Procedencia
2,4,6-TCP	Volatilización	$2,150 \cdot 10^{-6} C_d$	Teórico
PCP	Volatilización	$2,000 \cdot 10^{-6} C_d$	Teórico
2,4,6-TCP	Adsorción	$2,914 \cdot 10^{-7} C_d$	Laboratorio
PCP	Adsorción	$4,287 \cdot 10^{-7} C_d$	Laboratorio
2,4,6-TCP	Biodegradación	$4,220 \cdot 10^{-5} C_d$	Laboratorio
PCP	Biodegradación	N.O.	Laboratorio
2,4,6-TCP	Fotólisis	$1,635 \cdot 10^{-6} C_d$	Teórico
PCP	Fotólisis	$1,635 \cdot 10^{-6} C_d$	Teórico
2,4,6-TCP	Todas	$4,620 \cdot 10^{-5} C_d$	Laboratorio/teórico
PCP	Todas	$4,136 \cdot 10^{-6} C_d$	Laboratorio/teórico

N.O.: No se observó.

Laboratorio/teórico: Suma de todas las cinéticas, por la que se considera la suma de los cálculos teóricos y de laboratorios, correspondientes.

Por lo anteriormente explicado, en el PCP (Tabla 4.20.) se registra una pronunciada caída del efecto causado por  $k$ , el cual es  $-0,086$ , mientras que  $E_y$  ejerce el mayor efecto sobre la  $C_{\max}$  de  $-0,377$ . Los efectos causados por  $E_x$  y  $u$  se mantienen con un comportamiento similar, al observado por estos mismos parámetros con el 2,4,6-TCP. Sin embargo, en esta zona el fenómeno de transporte, que teóricamente debe reducir principalmente la concentración de los contaminantes es la advección, desde que Taylor (1954) estudió la dispersión longitudinal en tuberías y demostró que la Teoría Fickiana es solamente válida, en períodos lo suficientemente largos después de la inyección, de manera que sea establecido un equilibrio entre la velocidad producida por el rozamiento en el fondo y la difusión turbulenta (Fischer et al. 1979; Rutherford 1994). Este atípico comportamiento de  $u$  (advección) en el análisis de sensibilidad, puede deberse, a que en esta zona, llamada: la zona advectiva, antes de que se establezca el equilibrio, se requieren la utilización de un modelo más complejo o modificaciones al utilizado. Por otra parte, Fischer (1967) demostró que el periodo de Taylor (cuando el modelo Fickiano es válido), zona dispersiva, inicia una vez que el trazador o contaminante ha tenido la oportunidad de mezclarse completamente en la sección transversal del canal; lo que en este subtramo de Laja, no se observó en las simulaciones del modelo, ni siquiera se llegó a la longitud de cruce.

**4.3.2.2. Importancia de la cinética de biodegradación.** Al analizar los dos tipos de comportamiento arrojados por el análisis de sensibilidad del 2,4,6-TCP, y PCP, se puede observar que la cinética de biodegradación del 2,4,6-TCP provoca una sensibilidad muy

grande del modelo a las cinéticas; sin embargo al no haber observado cinética de biodegradación en el PCP, se puede concluir que los efectos sobre la concentración máxima de estos clorofenoles causadas por las cinéticas de adsorción, volatilización y fotólisis son despreciables en comparación a los fenómenos de transporte: dispersión transversal y advección, como veremos a continuación.

**4.3.2.3. Determinación de la capacidad autodepurativa.** Se define la capacidad autodepurativa (C.A.) de un cuerpo receptor como, el poder que tiene el cuerpo de degradar o transformar sustancias, debido a los procesos naturales (*i.e.* cinéticas de: biodegradación, adsorción, fotólisis, volatilización, hidrólisis y otras) que ocurren en él (Chapra 1997; Moneris and Doménech 1999; Schnoor 1996).

Para el caso del 2,4,6-TCP, de acuerdo a su comportamiento debido a sus características intrínsecas y las del ambiente donde es descargado se estudiaron las siguientes cinéticas de autodepuración: adsorción evaluada en laboratorio (Domínguez et al. 2004), volatilización evaluada teóricamente; otros mecanismos de transformación o degradación como: biodegradación evaluado en laboratorio (Domínguez et al. 2002), y fotólisis evaluado teóricamente. El valor de la cinética total, como se observó en la Tabla 4.21., es de  $4,620 \cdot 10^{-5}/s$ .

En el caso del PCP las cinéticas de autodepuración se evaluaron de la misma forma que en el 2,4,6-TCP (Capítulos 2 y 3), sin embargo las bacterias autóctonas de Laja, no fueron capaces de degradar el compuesto, por lo cual no se obtuvo cinética de biodegradación. El valor de cinética total de  $4,136 \cdot 10^{-6}/s$  (Tabla 4.21.).

En las Tablas 4.22., 4.23. y 4.24., se presentan la capacidad de dilución y autodepuración de 2,4,6-TCP, en el subtramo de Laja en las secciones de control: P1, P2, P3. Con el

objeto de comparar los resultados de los dos fenómenos, y además compararlos con la futura norma de calidad de agua chilena en el cuerpo receptor. En los escenarios se asumen como datos de entrada, una descarga continua con concentración ( $C_{des}$ ) de 40  $\mu\text{g/l}$  (descarga de una industria de celulosa y papel con proceso ECF, sin tratamiento de aguas) valores promedios para:  $E_x$ ,  $E_y$ ,  $u$ ; y valores de  $k$  equivalentes a: mínimo, 25, 75 y máximo percentil (la determinación de estos valores se presentó en la metodología).

**Tabla 4.22.** Capacidad de dilución y autodepuración de 2,4,6-TCP en el subtramo Laja (P1).

Valor $k$ (1s)	$C_{des}$ (ppb)	$C_{max}$ (ppb)	<b>Capacidad de Dilución (%)</b>	Capacidad de autodepuración y dilución (%)	<b>Capacidad de autodepuración (%)</b>
0	40	2,43	<b>93,92</b>	93,92	<b>0</b>
$1,06 \cdot 10^{-5}$	40	2,16	<b>93,92</b>	94,6	<b>0,68</b>
$2,35 \cdot 10^{-5}$	40	1,93	<b>93,92</b>	95,18	<b>1,25</b>
$3,17 \cdot 10^{-5}$	40	1,76	<b>93,92</b>	95,6	<b>1,68</b>
$4,69 \cdot 10^{-5}$	40	1,61	<b>93,92</b>	95,98	<b>2,05</b>

**Tabla 4.23.** Capacidad de dilución y autodepuración de 2,4,6-TCP en el subtramo Laja (P2).

Valor k (1/s)	C <sub>des</sub> (ppb)	C <sub>max</sub> (ppb)	Capacidad de dilución (%)	Capacidad de autodepuración y dilución (%)	Capacidad de autodepuración (%)
0	40	2,08	<b>94,8</b>	94,8	<b>0</b>
1,06·10 <sup>-5</sup>	40	1,57	<b>94,8</b>	96,08	<b>1,28</b>
2,35·10 <sup>-5</sup>	40	1,32	<b>94,8</b>	96,7	<b>1,9</b>
3,17·10 <sup>-5</sup>	40	1,13	<b>94,8</b>	97,18	<b>2,38</b>
4,69·10 <sup>-5</sup>	40	0,99	<b>94,8</b>	97,53	<b>2,73</b>

**Tabla 4.24.** Capacidad de dilución y autodepuración de 2,4,6-TCP en el subtramo Laja (P3).

Valor k (1/s)	C <sub>des</sub> (ppb)	C <sub>max</sub> (ppb)	Capacidad de Dilución (%)	Capacidad de autodepuración y dilución (%)	Capacidad de autodepuración n (%)
0	40	1,8	<b>95,5</b>	95,5	<b>0</b>
1,06·10 <sup>-5</sup>	40	1,17	<b>95,5</b>	97,08	<b>1,58</b>
2,35·10 <sup>-5</sup>	40	0,94	<b>95,5</b>	97,65	<b>2,15</b>
3,17·10 <sup>-5</sup>	40	0,78	<b>95,5</b>	98,05	<b>2,55</b>
4,69·10 <sup>-5</sup>	40	0,66	<b>95,5</b>	98,35	<b>2,85</b>

En las Tablas: 4.25., 4.26., y 4.27., se presentan la capacidad de dilución y autodepuración del PCP, en el subtramo de Laja en las secciones de control: P1, P2, P3. Con el objeto de comparar los resultados de los dos fenómenos, y además compararlos con la futura norma de calidad de agua chilena (CONAMA 1997) en el cuerpo receptor.

En los escenarios se asumen como datos de entrada, una descarga continua de 20 µg/l (descarga de una industria de celulosa y papel con proceso ECF, sin tratamiento de aguas residuales) valores promedios para:  $E_x$ ,  $E_y$ ,  $u$ ; y valores de  $k$  equivalentes a: mínimo, 25, 75 y máximo percentil (la determinación de estos valores se presentó en la metodología).

**Tabla 4.25.** Capacidad de dilución y autodepuración de PCP en el subtramo Laja (P1).

Valor $k$ (1/s)	$C_{des}$ (ppb)	$C_{max}$ (ppb)	<b>Capacidad de Dilución (%)</b>	Capacidad de autodepuración y dilución (%)	<b>Capacidad de autodepuración (%)</b>
0	20	1,2	<b>94</b>	94	<b>0</b>
$1,18 \cdot 10^{-6}$	20	1,17	<b>94</b>	94,15	<b>0,15</b>
$2,36 \cdot 10^{-6}$	20	1,15	<b>94</b>	94,25	<b>0,25</b>
$3,2 \cdot 10^{-6}$	20	1,14	<b>94</b>	94,3	<b>0,3</b>
$4,74 \cdot 10^{-6}$	20	1,13	<b>94</b>	94,35	<b>0,35</b>

**Tabla 4.26.** Capacidad de dilución y autodepuración de PCPen en el subtramo Laja (P2).

Valor k (1/s)	C <sub>des</sub> (ppb)	C <sub>max</sub> (ppb)	Capacidad de Dilución (%)	Capacidad de autodepuración y dilución (%)	Capacidad de autodepuración (%)
0	20	1,1	<b>94,5</b>	94,5	<b>0</b>
1,18·10 <sup>-6</sup>	20	1,01	<b>94,5</b>	94,95	<b>0,45</b>
2,36·10 <sup>-6</sup>	20	0,98	<b>94,5</b>	95,1	<b>0,6</b>
3,20·10 <sup>-6</sup>	20	0,94	<b>94,5</b>	95,3	<b>0,8</b>
4,74·10 <sup>-6</sup>	20	0,91	<b>94,5</b>	95,45	<b>0,95</b>

**Tabla 4.27.** Capacidad de dilución y autodepuración de PCP en el subtramo Laja (P3).

Valor k (1/s)	C <sub>des</sub> (ppb)	C <sub>max</sub> (ppb)	Capacidad de Dilución (%)	Capacidad de autodepuración y dilución (%)	Capacidad de autodepuración (%)
0	20	1,07	<b>94,65</b>	94,65	<b>0</b>
1,18·10 <sup>-6</sup>	20	0,77	<b>94,65</b>	96,15	<b>1,5</b>
2,36·10 <sup>-6</sup>	20	0,73	<b>94,65</b>	96,35	<b>1,7</b>
3,2·10 <sup>-6</sup>	20	0,69	<b>94,65</b>	96,55	<b>1,9</b>
4,74·10 <sup>-6</sup>	20	0,65	<b>94,65</b>	96,75	<b>2,1</b>

En las Tablas 4.22., 4.23. y 4.24., se puede observar que para el escenario de descarga más crítico 40 µg/l de 2,4,6-TCP, en una descarga continua y flujo permanente, con la capacidad de dilución para ese escenario hidráulico (valores promedios) es suficiente para cumplir con el valor guía recomendado por la Organización Mundial de la Salud de 10 µg/l (Razavi-Shirazi and Veenstra 2000) para el agua de consumo humano.

En el caso del PCP (Tablas 4.25, 4.26 y 4.27), el valor recomendado por las futuras Normas secundarias de calidad ambiental (CONAMA 1997) para la protección de las aguas continentales superficiales, es 0,5  $\mu\text{g/l}$  para las clases 1 y 2; por lo que con la capacidad de dilución solamente no se cumpliría en ninguno de los transeptos con la norma; sin embargo incluyendo la capacidad de autodepuración del río en el último transecto de Laja, con un valor de 0,65  $\mu\text{g/l}$ , se cumple con la norma para la clase 3 (0,7  $\mu\text{g/l}$ ).

- **Escenario: Valor promedio de todos los parámetros de transporte y cinéticos.** El siguiente escenario consiste en asignar un valor promedio a todos los parámetros de transporte y cinéticos; y asumir una situación crítica de descarga continua de los contaminantes (sin sistemas de tratamiento): 20  $\mu\text{g/l}$  para el PCP, 40  $\mu\text{g/l}$  para el 2,4,6-TCP. Para estas condiciones la concentración máxima en el punto de mezcla en el río se presenta en la Tabla 4.28.

**Tabla 4.28.** Concentración máxima de 2,4,6-TCP y PCP en el punto de mezcla de la descarga de una industria de blanqueo de pulpa kraft en el río.

Coompuesto	Concentración Máxima ( $\mu\text{g/l}$ )	Capacidad de autodepuración y dilución (%)
2,4,6-TCP	26,14	34,63
PCP	12,94	35,3

Para este escenario todas las concentraciones están por encima de las normas antes mencionadas, en el caso del PCP, 2 órdenes de magnitud por encima de la norma. Sin embargo, como se observa en los escenarios anteriores, los fenómenos de transporte aumentan la capacidad de dilución en los cortes P1, P2 y P3, aproximadamente un 94 %.

Por lo que se puede predecir que como no existen otras industrias de celulosa kraft blanqueada, excepto una fabrica de papel, ubicada después de las tomas de agua de agua potable de la ciudad de Concepción, estos contaminantes cumplen con las futuras normas de calidad de agua, para consumo humano. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que estos escenarios han sido ejecutados sin calibración y validación. Por lo cual como recomiendan López (1999) y otros autores, una vez que el modelo es calibrado y validado, debe ser utilizado como una herramienta para predecir las concentraciones del contaminante bajo alternativas de tratamiento o planes o políticas de manejo.

**4.4. Conclusiones.** En los 3,6 km del subtramo de Coihue, el coeficiente más sensible del modelo de advección-dispersión, es la dispersión transversal.

Por otra parte el alto coeficiente de la dispersión transversal en el subtramo de Coihue,  $1,1 \text{ m}^2/\text{s}$ , se puede explicar por las variaciones en la sección transversal, los cambios de dirección o curvas del tramo y la zona de ritrón, a la que representa; sin embargo lo más probable es que la insuficiente cantidad de secciones de control y pequeños errores en la medición de concentraciones, hallan conducido a errores en la aplicación del método Análisis de cambio de momentos para el cálculo del coeficiente  $E_y$ . Fenómeno que ha sido observado en otros estudios similares.

Por otra parte, la estimación de parámetros por medio del programa GMMCARN (2002), coincidió con las estimaciones realizadas por el método de momento; sin embargo para la última sección de control las concentraciones en campo variaron un poco a las calculadas por el modelo. Este comportamiento se visualiza, que debe estar relacionado con los mismos problemas al aplicar el método de análisis de cambio de momentos. Esto quiere

decir, en el caso del ajuste de los coeficientes del modelo, que es necesario una mayor cantidad de puntos o secciones de control.

En el caso del subtramo de Laja (5,3 km de longitud), el mismo representa una zona advectiva; y esto se confirma por el comportamiento de la pluma en las simulaciones del programa, y características del flujo y el cauce. Esto sustenta el hecho de que en las simulaciones no se observa que el contaminante llegue a la longitud de cruce, menos a la mezcla completa.

La constante de biodegradación es el fenómeno cinético que mayormente repercute sobre la concentración máxima, en el caso específico del 2,4,6-TCP en Laja. Este efecto de las constantes cinéticas sobre la variable, no se observa en el caso del PCP, debido a que el valor de  $k$  es un orden de magnitud mayor en el 2,4,6-TCP en relación con el PCP.

En este estudio, la suma de los fenómenos cinéticos de adsorción, biodegradación, volatilización y fotólisis, son despreciables en comparación con los fenómenos de transporte: dispersión transversal y advección.

Para el caso de descargas críticas de 2,4,6-TCP, PCP (efluente de proceso ECF, sin tratamiento antes de la descarga al río), en condiciones hidrológicas promedio en estiaje: el PCP no cumpliría con las clases 1 y 2 de la futura norma de calidad de agua en cuerpos receptores. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que estos escenarios han sido ejecutados en una primera aproximación con datos de laboratorio, y sin calibración ni validación, para los contaminantes específicos *in situ*. La recomendación es calibrar y validar, y posteriormente hacer una gestión de efluentes por medio de la optimización de las descargas, del modelo para los contaminantes de interés, además de simular

escenarios en los que se consideren los efectos sinérgicos de los distintos contaminantes que se encuentran en la descargas de las industrias de blanqueo de celulosa y papel.

#### **4.5. Referencias.**

Angulo M ( 1993) Estimación de la Capacidad de Autodepuración del río Bio Bio (Chile) a través de la validación y aplicación del modelo QUAL2E, Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales. Universidad de Concepción, Concepción, Chile, p184.

Beltaos S (1980) Transverse mixing tests in natural streams. J Hydraul Div, Am Soc Civ Eng 106: 1607-1625.

Box GE, Hunter WG, Hunter JS (1989) Statistics for experiments. An introduction to design data analysis, and model building. John Wiley & Sons, New Jersey, U.S.A.

Boxall JB, Guymer I (2001) Estimating transverse mixing coefficients. Water & Maritime Engineering 148: 263-275.

Boxall JB, Guymer I, Marion A (2002) Locating outfalls on meandering channels to optimize transverse mixing. Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management 16: 194-198.

Boxall JB, Guymer I (2003) Analysis and prediction of transverse mixing coefficients in natural channels. J Hydraul Div, Am Soc Civ Eng 129:129-139.

Boxall JB, Guymer I, Marion A (2003) Transverse mixing in sinuous natural open channel flows. J Hydraul Res 41:153-165.

Cisternas M (1993) Descripción sedimentológica (granulometría) de segmentos del curso superior e inferior del río Biobío, Serie Monografías Científicas. Centro EULA, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA) (1997). Proyecto: Instructivo de calidad para la protección de las aguas continentales superficiales. Santiago, Chile.

Chapra SC (1997) Surface Water-Quality Modeling. The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, U.S.A.

de Fraja E, Munari S, Vismara R, Domenico Z, Blanco H, López A, Malpei F, Marco R (1993) Programa Interuniversitario de Investigación Científica Aplicada y Formación, Gestión de los Recursos Hídricos de la Cuenca del Río Biobío y del Área Marina Costera Adyacente, Propuesta de Ordenamiento, Saneamiento de la Cuenca Hidrográfica del Río Biobío y del Área Costera Adyacente. Centro EULA-Chile, Concepción, Chile.

Demetracopoulos AC (1994) Computation transverse mixing in streams. J Environ Eng 120:699-706.

Domínguez VM, Correa J, Vidal G, López A, Martínez M (2002) 2,4,6-Trichlorophenol Degradation by River Sediment Exposed to Bleached Kraft Mill Discharge. Bull Environ Contam Toxicol 69:463-470.

Domínguez VM, Vidal G, Martínez M (2004) Sorptive behavior of chlorophenols on river volcanic sediment. Bull Environ Contam Toxicol 73:519-526.

Environmental System Research Institute (ESRI) (1997) Understanding GIS. The ARC/INFO Method. John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A.

Fischer HB (1967) The mechanics of dispersion in natural streams. *J Hydraul Div, Am Soc Civ Eng* 93:187–215.

Fischer HB, List EJ, Imberger J, Koh RC, Brook NH (1979) *Mixing in inland and coastal waters*. Academic Press, Inc., San Diego, U.S.A.

González P, Espinoza F, Zaror C (1994) Mecanismos físico-químicos en la depuración natural de compuestos organoclorados disueltos en aguas superficiales. III Jornadas de Hidráulica F. J. Domínguez, Sociedad Chilena de Ingeniería Hidráulica, Santiago, Chile.

González P (1999) Desarrollo de un modelo conceptual para la toma de decisiones en gestión ambiental de la industria de pulpa química kraft blanca, Tesis para optar al grado de Doctora en Ciencias Ambientales. Universidad de Concepción, Concepción, Chile, p 276.

González P, Parra O, Zaror C (1999) Modelling wastewater discharges from the bleached kraft cellulose industry in the Bio Bio river basin (8th Region-Chile). *Latin American Applied Research* 29:21-26.

Grossman SI (1992) *Algebra lineal con aplicaciones*. McGraw-Hill, New York, U.S.A.

Guymer I (1998) Longitudinal dispersion in sinuous channel with changes in shape. *J Hydraul Div, Am Soc Civ Eng* 124:33-40.

Grupo de modelación matemática y resolución numérica (GMMCARN) (2002) Programa de Calidad de Agua. Departamento de Ingeniería Matemática, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Grupo de modelación matemática y resolución numérica (GMMCARN) (2002) Informe de avance del Proyecto FONDEF D00I-1135, en el lapso de Junio 1, 2001 – Mayo 31, 2002. Departamento de Ingeniería Matemática, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Hägglom M (1990) Mechanism of bacterial degradation and transformation of chlorinated monoaromatic compounds. *J Bas Microbiol* 30:115-141.

Hicks RJ, Stosky G, VanVorris P (1990) Review and evaluation of the effects of xenobiotics chemical on microorganisms in soil. *Adv Appl Microbiol* 35:195-253.

Higesá (1992) Morfología del río Biobío y afluentes. Planos de perfiles transversales y longitudinales. Centro EULA, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Holley ER, Siemons J, Abraham G (1972) Some aspects of analyzing transverse diffusion in rivers. *J Hydraul Res* 10:27-57.

Holley ER, Abraham G (1973) Field test on transverse mixing in rivers *J Hydraul Div, Am Soc Civ Eng* 99:2313-2331.

Lau YL, Krishnappan BG (1981) Modeling transverse mixing in natural streams. *J Hydraul Div, Am Soc Civ Eng* 107:209 –226.

López A (1999) Stochastic Water Quality Models, Solution, Calibration and Application. Ph.D. Dissertation, Cornell University, New Jersey, U.S.A. p 149.

López A, Domínguez VM (2000) Gestión de efluentes con modelo estocástico de Streeter-Phelps en un tramo del río Biobío, Chile. XIX Congreso Latinoamericano de Hidráulica, Córdoba, Argentina, Tomo 1: 95-104.

Maidment DR (1993) Handbook of hydrology. The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, U.S.A.

Mackay JR (1970) Lateral mixing of the Liard and Mackenzie rivers downstream from their confluence. *Can J Earth Sci* 7:111-124.

Mays LW (1996) Water resources handbook. Mc Graw-Hill, Inc., New York, U.S.A.

Monerris MM, Doménech PM (1999) Modelación de la calidad del agua. Servicio de Publicaciones, REPROVAL, S.L., Valencia, España.

Montgomery DC, Runger GC (1996) Probabilidad y Estadística, aplicada a la Ingeniería. Mc Graw-Hill, México D.F., México.

Parra O, Chuecas L, Campos H, Vighi M, Vismara R (1993) Caracterización física y química y evaluación de la calidad del agua del río Biobío (Chile central). En: Evaluación de la calidad del agua y ecología del sistema limnético y fluvial del río Biobío. Serie Monografías Científicas. Centro EULA. Vol. 12:15-160.

Parra O, Valdovinos C, Figueroa R, Acuña A (1998) Programa de monitoreo de la calidad del agua del río Biobío. Fase II: 1995-1997. Editorial Valverde, Chile, p 41.

Proyecto FONDEF (2002) Informe de avance D00I-1135. Facultad de Ingeniería Matemática, Universidad de Concepción, Chile.

Razavi-Shirazi F, Veenstra JN (2000) Development of a biological permeable barrier to remove 2,4,6-Trichlorophenol from groundwater using immobilized cells. *Water Environ Res* 72:460-468.

Rutherford JC (1994) River mixing. Wiley, Chichester, U.K.

Schnoor JL (1996) Environmental modeling, fate and transport of pollutants in water, air y soil. John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A.

Singh KP, Stall JB (1974) Hydrology of 7-day 10-Yr low flows. J Hydraul Div, Am Soc Civ Eng 100:1753 –1771.

Taylor GI (1954) The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe. Proceedings of the Royal Society of London, Ser. A, 233:446-468.

Thomann RV, Mueller JA (1987) Principles of Surface Water Quality Modeling and Control. Harper and Row, Publishers, New York, U.S.A.

Vargas JL (2000) Caracterización de la calidad del agua del río Biobío, entre las confluencias de los ríos Vergara y Laja y antecedentes para su modelación matemática, Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción. Concepción, Chile.

Videla S, Navarrete P, Vidal G (2003) Environmental issues of the Chilean Forest Industry. Seventh International Water Association Symposium on Forest Industry Wastewaters, Seattle (USA), June 1-4. PL20.

Wegman RC, van der Broek HH (1983) Chlorophenols in river sediment in the Netherlands. Water Res 17: 227-230.

World Health Organization (WHO) (1987) Pentachlorophenol. Environmental Transport, Distribution, and Transformation. Environmental Health Criteria 71:51-60.

World Health Organization (WHO) (1989) Chlorophenol other than Pentachlorophenol. Environmental Transport, Distribution, and Transformation. Environmental Health Criteria 93:55-69.

Yotzokura N, Fischer HB, Sayre WW (1970) Measurement of mixing characteristics of the Missouri river between Sioux city, Iowa and Plattsmouth, Nebraska.

U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 1899-G.

Yotzokura N, Sayre WW (1976) Transverse Mixing in Natural Channels. *Water Resour Res* 12: 695-704.

## **5. COMENTARIOS FINALES Y CONCLUSIONES**

### **5.1. Cinéticas de los mecanismos de autodepuración en el río**

Dentro de los mecanismos que dominan el proceso autodepurativo del PCP y el 2,4,6-TCP en el río Biobío, son en orden de importancia en los subtramos estudiados: la biodegradación, fotólisis, volatilización y adsorción al sedimento.

Se pudo determinar que en tramos donde hay una elevada carga ambiental de PCP y 2,4,6-TCP, debido a descargas de la industria de celulosa kraft blanqueada existen bacterias adaptadas que son capaces de degradar 2,4,6-TCP a elevadas concentraciones (hasta 260 mg 2,4,6-TCP/l). Considerando una cinética de inhibición (cinética de Andrews) se determinaron constantes para el consorcio bacteriano contenido el sedimento de 112 mg 2,4,6-TCP/l en el caso de la constante de saturación ( $K_s$ ), mientras que la constante de inhibición fue de 243,9 mg 2,4,6-TCP/l ( $K_i$ ). Del consorcio antes descrito, fue posible aislar un bacilo Gram negativo, con capacidad degradativa de 2,4,6-TCP. Sin embargo, estas mismas cepas no presentaron la habilidad para degradar PCP. Para efectos de modelación se consideró, como constante debido a la biodegradación de 2,4,6-TCP, el valor de  $4,2 \cdot 10^{-5}$  1/s. En el caso de la fotólisis, se consideró una constante de  $1,6 \cdot 10^{-6}$  1/s, calculada en condiciones de estiaje.

Dentro de los mecanismos de transferencia se evaluó la adsorción/desorción y la volatilización. El sedimento del subtramo estudiado del río Biobío, presenta una baja adsorción de PCP y 2,4,6-TCP e irreversibilidad del fenómeno controlado por la adsorción química a pH neutro. Considerando una adsorción de monocapa, de acuerdo a Freundlich, las constantes de adsorción dependen de la relación SS (relación clorofenol/sedimento), así, cuando la relación SS es de 0,2 el valor de las constantes

cinéticas de Freundlich  $K_f$  y  $1/n$ , tienen valores para el 2,4,6-TCP de 7,2 (l/kg) y 0,37, mientras que para el PCP son de 2,3 (l/kg) y 0,71. Sin embargo, para una relación de SS de 0,042 el valor de  $K_f$  y  $1/n$  son respectivamente: 4,9 (l/kg) y 0,44 para el 2,4,6-TCP y para el PCP, 0,8 (l/kg) y 0,97. Es decir, para mayor relaciones de SS, las velocidades iniciales de adsorción son más elevadas, mientras que comparativamente existe una mayor adsorción para el 2,4,6-TCP que para el PCP. De acuerdo a lo anteriormente indicado, las constantes cinéticas de adsorción calculadas como bases del 2,4,6-TCP y PCP fueron de  $2,9 \cdot 10^{-7}$  1/s y  $4,3 \cdot 10^{-7}$  1/s, respectivamente. Por otra parte, la cinética de volatilización calculada en condiciones críticas (época de estiaje: 20 °C y velocidad del agua de 0,5 m/s) fue de  $2 \cdot 10^{-6}$  1/s para el PCP y  $2,2 \cdot 10^{-6}$  1/s para el 2,4,6-TCP.

## **5.2. Subtramo de Coihue**

Debido a las características de rítrón en el subtramo de Coihue (fondo de bolones, flujo turbulento, altas velocidades de reaireación, zonas de elevada radiación solar, menor ancho de la sección transversal) las cinéticas de transformación y transferencia de masa, para el 2,4,6-TCP y PCP son despreciables, en relación al transporte debido a la advección y dispersión, lo que significa que estos contaminantes se distribuyen como conservativos. Específicamente, la adsorción-desorción al sedimento es mínima ( $\leq 10^{-7}$  1/s), debido al pH entre 6,7 y 7,2 de la columna de agua. Esto favorece la disociación del PCP y 2,4,6-TCP en el agua, aumentando la solubilidad y movilidad en la fase acuosa. Por otra parte, similar a la primera causa de mínima adsorción-desorción, la volatilización del 2,4,6-TCP y PCP, es despreciable en esta zona, debido al carácter iónico de estos compuestos en el río, lo cual implica un descenso en su habilidad de volatilizarse. Por otra parte, las altas velocidades del río en esta sección y los bajos valores de sólidos

suspendidos orgánicos, no favorecen el fenómeno de fotólisis. En cuanto a la biodegradación de estos compuestos en el río Biobío, se ha verificado en zonas donde existen una preexposición a estos compuestos, como por ejemplo en la rivera norte, 1000 m antes de la confluencia con el río Laja (en esta zona se ha verificado la acción degradativa, entre otras, de la cepa *Pseudomona paucimobilis* S37).

En la aplicación del programa GMMCARN (2002) en Coihue, en base al ensayo exploratorio con el trazador rodamina WT, se pudo comprobar que el coeficiente de advección-dispersión más sensible es la dispersión transversal ( $E_y$ ) y tiene un valor de 1,1 m<sup>2</sup>/s. Coihue, también representa la zona final de ritrón del río, y por estas características, la mezcla en todas la sección transversal es mayor (en ríos con meandros se ha comprobado que el coeficiente de  $E_y$  se encuentra en el rango de 0,30 a 1 y en ríos con curvas pronunciadas entre 1 y 3 ). Por lo anteriormente explicado, se concluye que el 2,4,6-TCP y el PCP en el subtramo de Coihue se transportan y distribuyen, por el mecanismo de advección-dispersión.

### **5.3. Subtramo de Laja**

El subtramo de Laja, posee características de un río en sección de potamón; el lecho del río se expande considerablemente y pierde pendiente (En Coihue la pendiente es de 0,002 m/m y en Laja 0,0005 m/m), el sector presenta mayor captación de radiación solar, la sedimentación se incrementa, el fondo es de arena y el flujo es laminar (en algunos sectores donde hay pozones, las velocidades son menores o iguales a 10 cm/s, lo que facilita la sedimentación). De acuerdo a las cinéticas de biodegradación del PCP y 2,4,6-TCP ( $4,2 \cdot 10^{-5}$  1/s) se puede concluir que estas bacterias participan en los procesos de autodepuración del 2,4,6-TCP en este tramo del río. En el caso del 2,4,6-TCP no se

encontró la constante de fotólisis cerca de la superficie. Sin embargo para el PCP, la fotólisis esta representada por un valor de  $1,635 \cdot 10^{-6}/s$ , un orden de magnitud menor que para la biodegradación. El bajo valor de la constante de fotólisis en invierno ( $2,21 \cdot 10^{-7}/s$ ) en relación con la época de verano, se puede explicar por los altos valores de sólidos suspendidos inorgánicos en época de invierno (96,1 % de los sólidos suspendidos totales en invierno y 26,5 % de los sólidos suspendidos totales en verano), que influyen directamente en una baja adsorción de la luz, y por lo tanto, el proceso de la cinética se ve ralentizado.

En cuanto a los mecanismos de transferencia de masa, empezando por la adsorción-desorción, en este subtramo de Laja, el contenido de finos es pequeño (0,12%) (escala de Wentworth) y el pH de la solución se encuentra entre 6,7 y 7,2, por lo cual la adsorción de clorofenoles, parece es un fenómeno irreversible controlado por la adsorción química. Además este bajo contenido de finos, bajo carbono orgánico ( $f_{oc} = 0,22 \%$ ) y pH tendiente a neutro, incide en valores muy bajos en la constante cinética de adsorción ( $K_s$ ); para el 2,4,6-TCP y PCP son  $2,914 \cdot 10^{-7} 1/s$  y  $4,287 \cdot 10^{-7} 1/s$ , respectivamente.

Por otra parte, la constante cinética de volatilización para el PCP, es de  $2,000 \cdot 10^{-6} 1/s$ . Este valor es el más representativo para el PCP y la segunda en orden de importancia para el 2,4,6-TCP ( $2,151 \cdot 10^{-6}/s$ ). Sin embargo, los resultados obtenidos en el análisis teórico de la cinética de volatilización, deben ser tomados con precaución, ya que fueron realizados en la zona de mezcla del subtramo Laja, para condiciones de descarga ácida, en las cuales el clorofenol se encuentra en estado no iónico y por lo tanto la cinética es mayor ( $>10^{-6}/s$ ).

En las distintas simulaciones del programa GMMCARN (2002), para todo el subtramo de

Laja, el comportamiento de una descarga de PCP o 2,4,6-TCP , es el de una línea paralela a la rivera, que no llega a la longitud de cruce en la zona de estudio.

Aunque el programa GMMCARN (2002) no fue calibrado, se realizaron algunas simulaciones para tener una primera aproximación al rango de valores esperados por una descarga de 20,40  $\mu\text{g/l}$  de PCP y 2,4,6-TCP, respectivamente; aplicando las cinéticas obtenidas en laboratorio y cálculos teóricos, al igual que los coeficientes de la ecuación de advección-dispersión determinados teóricamente; obteniendo los siguientes resultados:

- Para el escenario de descarga más crítico 40  $\mu\text{g}$  2,4,6-TCP/l, en una descarga continua y flujo permanente, se cumpliría con el valor guía recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para el agua de consumo humano (10  $\mu\text{g/l}$ ).
- En el caso del PCP, el valor recomendado por las futuras Normas secundarias de calidad ambiental (CONAMA 1997) para la protección de las aguas continentales superficiales, es 0,5  $\mu\text{g/l}$  para las clases 1 (Muy buena calidad: indica un agua apta para la protección y conservación de las comunidades acuáticas, para el riego irrestricto y para los usos comprendidos en las clases 2 y 3) y 2 (Buena calidad: indica un agua apta para el desarrollo de la acuicultura, de la pesca deportiva y recreativa, y para los usos comprendidos en la clase 3); por lo que con la capacidad de dilución solamente no se cumpliría en ninguno de los transeptos con la norma. Sin embargo, incluyendo la capacidad de autodepuración del río en el último transecto de Laja, con un valor de 0,65  $\mu\text{g}$  PCP/l, se cumple con la norma para la clase 3 (0,7  $\mu\text{g}$  PCP/l).

- En los escenarios planteados para las zonas de mezcla, tanto el 2,4,6-TCP como el PCP, no cumplen con ninguno de los criterios de la OMS, tampoco de CONAMA.