



MECANISMOS DE AUTODEPURACIÓN DE CLOROFENOLES EN RÍOS

Domínguez, V.M.¹. Ing. Civil egresada de la Universidad Tecnológica de Panamá (UTP), MSc. Ing. Sanitaria, y Dr. en Cs. Ambiental por la Universidad de Concepción, Chile. Se desempeña como catedrática en la Facultad de Ingeniería Civil de la UTP. Laboró en el Ministerio de Salud como Directora de Saneamiento Ambiental, y tiene 11 años como consultora e investigadora en Cs. ambientales.



Franco, N.A.¹
López, A.²
Vidal, G.²

¹Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Tecnológica de Panamá, Campus Víctor Levi Sasso- Decanato de Ing. Civil. Panama-Panamá. Panamá. Panamá. Apartado postal: 0816-04293. Panamá. Teléfono: (507)224-6283. Tele/fax(507)2246766. Informar a viccelda.dominguez@utp.ac.pa

²Centro de Ciencias Ambientales EULA-Chile, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción-Chile.

RESUMEN. El objetivo de esta investigación es determinar los mecanismos de autodepuración de PCP y 2,4,6-TCP en el río Biobío entre Negrete y Laja, considerando, dos subtramos con características hidrodinámicas y físico-químicas distintas y condiciones críticas de descarga. Los subtramos de Coihue y Laja, con características de un río en rítrón y potamón (respectivamente). Se investigaron básicamente como mecanismos de transformación la biodegradación y fotólisis, mientras que como mecanismos de transferencia de masa la adsorción/desorción 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) de la Universidad de Concepción y el método de análisis de cambio de momentos.

Concluyendo, los mecanismos de autodepuración en el subtramo estudiado (Laja), son en orden de importancia: biodegradación, fotólisis, volatilización y adsorción al sedimento. La dispersión transversal en el subtramo de Coihue es 1,11 m²/s.

Aplicando las constantes cinéticas y de transporte evaluadas en laboratorio, terreno y teóricamente al programa de calidad de agua (GMMCARN, 2002) para descargas críticas de rodamina (20 µg/L de 2,4,6-TCP y 40 µg/L de 2,4,6-TCP) con un caudal mínimo (7Q₁₀), en los subtramos estudiados se obtuvieron los siguientes resultados:

- Se cumple con el valor guía para el 2,4,6-TCP de la OMS (10 µg/L).
- En el caso del PCP, el valor recomendado es 0,5 µg/L (CONAMA, 1997) no se cumple tomando en cuenta la capacidad de dilución del río solamente. Tomando en cuenta el poder autodepurativo del río se cumple con la clase 3 (0,7 µg/L).
- En los escenarios planteados para las zonas adyacentes a la de mezcla, tanto para el PCP como el 2,4,6-TCP, no cumplen con ninguno de los criterios (OMS, CONAMA).

➤

PALABRAS CLAVE. Autodepuración, biodegradación, fotólisis, adsorción, volatilización.

INTRODUCCIÓN. En la cuenca del río Biobío (Octava Región-Chile) y en el área marina adyacente se concentra aproximadamente un 50% de las plantaciones forestales de la República de Chile, un 90% de la producción 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 este trabajo es investigar los mecanismos de autodepuración de PCP y 2,4,6-TCP en el río Biobío entre Negrete y Laja, considerando, dos subtramos con características hidrodinámicas y físico-químicas distintas y condiciones críticas de descarga.

METODOLOGÍA. 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 (Domínguez et al., 2002; Domínguez et al., 2004). 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 trazador rodamina), 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) de la Universidad de Concepción de Chile, y también se utilizó el método de análisis de cambio de momentos, para la determinación de la dispersión transversal. Para determinar cual es el parámetro más sensible del programa de calidad de agua, se realizaron análisis de sensibilidad simples y combinados.

RESULTADOS. 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 concentraciones de 2,4,6-TCP hasta 260 mg/L de 2,4,6-TCP (Figura 1). 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 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 un valor para el PCP y 2,4,6-TCP de $1,6 \cdot 10^{-6}$ 1/s cada uno.

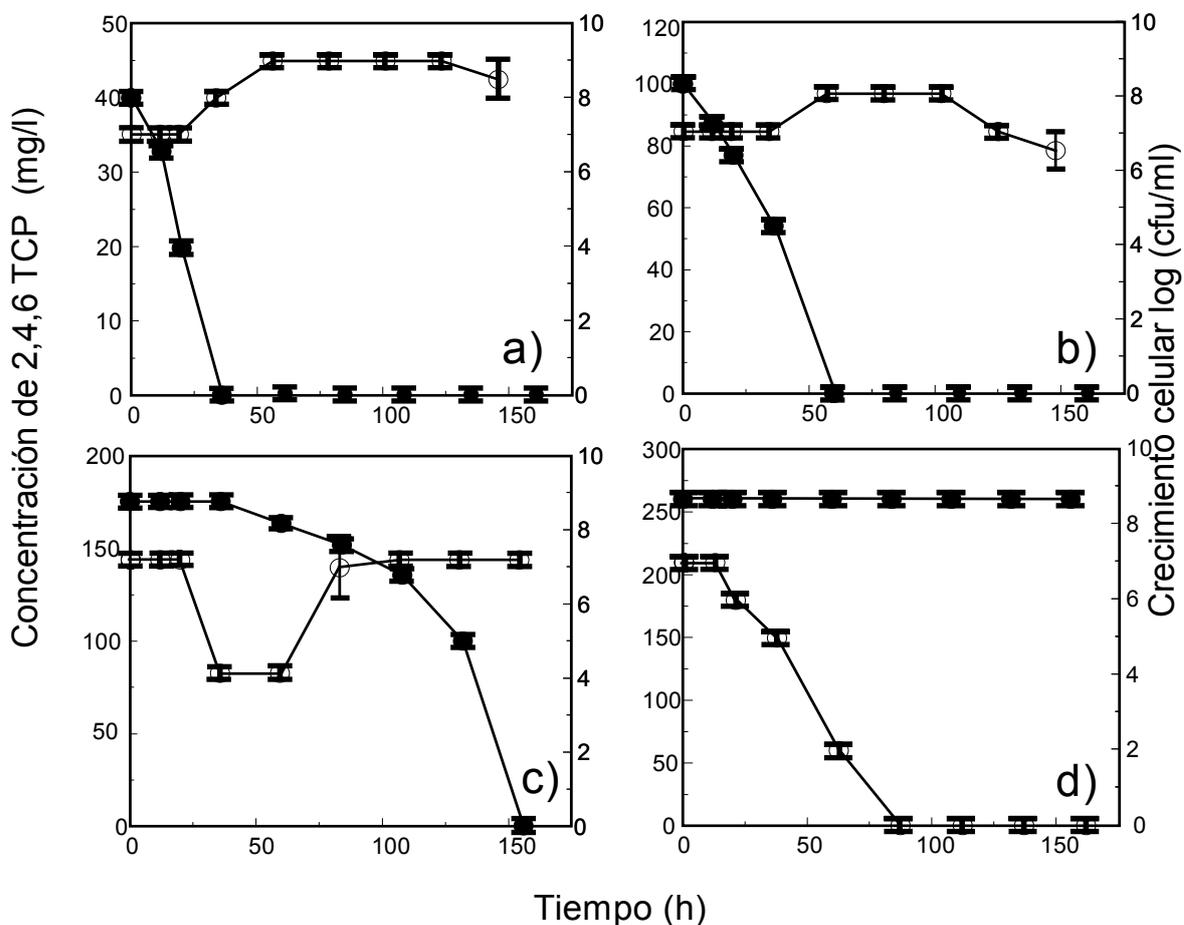


Figura 1. Degradación de 2,4,6-TCP en MM (●) y crecimiento bacteriano (○). Concentración inicial de 2,4,6-TCP en cada ensayo: a) 40 mg/L b) 100 mg/L, c) 175 mg/L y d) 260 mg/L.

El sedimento del subtramo Laja del río Biobío, presenta baja adsorción e irreversibilidad debido principalmente a su granulometría, arena gruesa (escala de Wentworth), mínimo porcentaje de finos (0,12), bajo contenido de carbono orgánico (0,22 %) y pH cercano a 7. La constante cinética de adsorción del 2,4,6-TCP y PCP (Figura 2) $2,9 \cdot 10^{-7}$ 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 transversal y advección (Tabla 1), se aplicó la condición de caudal más crítica (7Q10) para predecir la calidad del agua, de acuerdo al programa GMMCARN(2002).

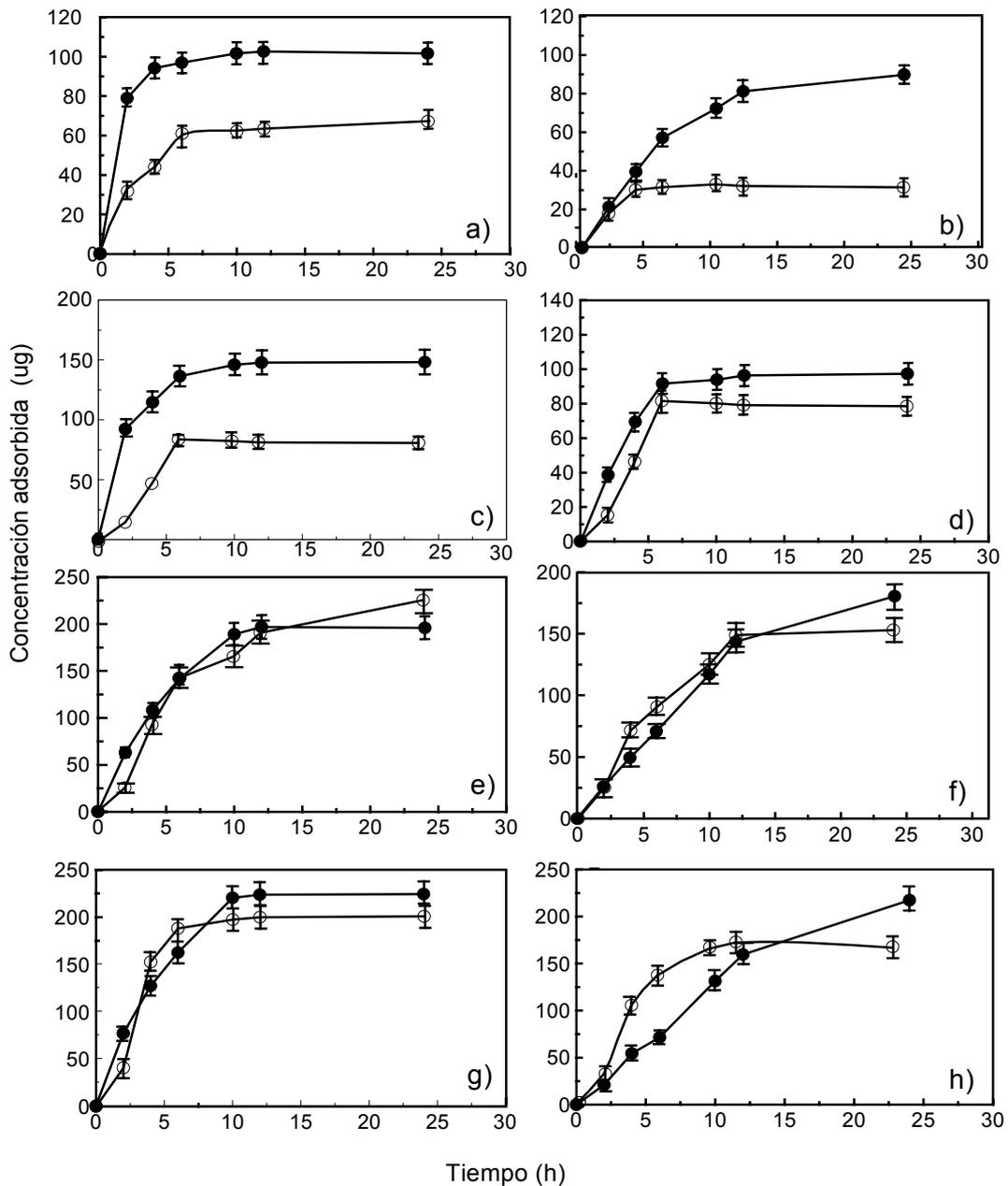


Figura 2. Cinética de adsorción del PCP (O) y 2,4,6-TCP (●) a: a) concentración inicial de 5 mg/L, SS = 0,2; b) concentración inicial de 5 mg/L, SS = 0,042; c) concentración inicial de 10 mg/L, SS= 0,2; d) concentración inicial 10 mg/L, SS = 0,042; e) concentración inicial de 20 mg/L, SS = 0,2; f) concentración 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.

Como se puede observar en la Tabla 1, el río Biobío en el sector de Coihue presenta un significativo valor de dispersión transversal ($1,1 \text{ m}^2/\text{s}$) que concuerda con la 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 influye la resistencia del flujo.

Tabla 1. 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^2/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	Yotzukura and Sayre (1976)
Río Biobío sector de 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

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 probablemente está 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; 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 menor que el 2,4,6-TCP.



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 y PCP (efluente de proceso ECF, sin tratamiento antes de la descarga al río), en condiciones hidrológicas promedio en estiaje, se concluye que 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 *in situ* para los contaminantes específicos. Este estudio ayudado a comprender los procesos que pueden ocurrir en un volumen de control para autodepurar las aguas de un río, se recomienda complementar este tipo de estudios con la calibración y validación para el compuesto que se esté investigando. Por otra parte es necesario 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.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES. 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 µg/L). Sin embargo, en la zona adyacente a la mezcla (lugar de descarga de la industria de celulosa kraft blanqueada) esto no ocurre. Más aún, para el caso del PCP en ninguna de las secciones simuladas, se cumpliría 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, sólo 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.

AGRADECIMIENTOS A LOS PROYECTOS: ID-147 DEL AÑO 2000 DE LA SECRETARÍA NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LA REPÚBLICA DE PANAMÁ (SENACYT) Y PROYECTO 200.091.028-1.0 DE LA DIRECCIÓN DE INVESTIGACIONES DE LA UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN DE LA REPÚBLICA DE CHILE.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Boxall JB, Guymer I, Marion A (2003) Transverse mixing in sinuous natural open channel flows. *J Hydraul Res* 41:153-165.
2. Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA) (1997). Proyecto: Instructivo de calidad para la protección de las aguas continentales superficiales. Santiago, Chile.
3. Demetracopoulos AC (1994) Computation transverse mixing in streams. *J Environ Eng.* 120:699-706.
4. 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.
5. Domínguez VM, Vidal G, Martínez M (2004) Sorptive behavior of chlorophenols on river volcanic sediment. *Bull Environ Contam Toxicol* 73:519-526.
6. Grupo de Modelación Matemática y Resolución Numérica (GMMCARN) (2002) Programa de Calidad de Agua. Departamento de Ingeniería Matemática, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
7. Holley ER, Siemons J, Abraham G (1972) Some aspects of analyzing transverse diffusion in rivers. *J Hydraul Res* 10:27-57.



8. Lau YL, Krishnappan BG (1981) Modeling transverse mixing in natural streams. J Hydraul Div, Am Soc Civ Eng 107: 209 –226.
9. Mackay JR (1970) Lateral mixing of the Liard and Mackenzie rivers downstream from their confluence. Can J Earth Sci 7:111-124.
10. Yotzukura 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.
11. Yotzukura N, Sayre WW (1976) Transverse Mixing in Natural Channels. Water Resour Res 12: 695-704.