



Universidad de Concepción  
Facultad de Ciencias Ambientales  
Ingeniería Ambiental



# OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA CON UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> PARA TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE CELULOSA

Habilitación presentada para optar al título de Ingeniera Ambiental

**Francisca Solange Sanzana Rodríguez.**

**Profesora Guía:** Dra. Ana Carolina Baeza.

**Profesor Co-Guía:** Dr. Roberto Urrutia.

**Concepción, Chile 2024.**

## “OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA CON UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE CELULOSA”

**Profesor Guía: Dra. Carolina Baeza Freer**

**Profesor Co-Guía: Dr. Roberto Urrutia Pérez**

**Profesor Comisión: Dra. Patricia González Sánchez**



Roberto Urrutia P.



**CONCEPTO: APROBADO CON DISTINCIÓN MÁXIMA**

Conceptos que se indica en el Título

- ✓ Aprobado por Unanimidad : (En Escala de 4,0 a 4,9)
- ✓ Aprobado con Distinción (En Escala de 5,0 a 5,6)
- ✓ Aprobado con Distinción Máxima ( En Escala de 5,7 a 7,0)

**Concepción, marzo 2024**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar me gustaría agradecer a mis profesores, Carolina Baeza y Roberto Urrutia, por todo su apoyo, paciencia y disposición que fueron fundamentales para la realización de este trabajo.

A los trabajadores del laboratorio y tíos del aseo, por su muy buena disposición y amabilidad.

A mis amigos, que me han acompañado incondicionalmente, dándome la motivación, alegría y confianza necesaria a lo largo de este camino. Me siento agradecida de poder continuar a su lado y compartir nuestros logros.

Y por último, mi mayor agradecimiento va dirigido hacia mi mamá. Gracias por tu apoyo, por tu amor y tus consejos. Gracias por estar siempre a mi lado. Gracias por convertirme en la persona que soy hoy en día. Esta tesis te la dedico con todo mi amor y gratitud.

Cada uno de ustedes ha contribuido no solo a mi desarrollo como profesional, sino también a mi crecimiento como persona, muchas gracias.

## ÍNDICE

<b>1. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>1</b>
1.1. Escasez Hídrica.....	1
1.2. Reúso de aguas residuales.....	3
1.3. Industria de Celulosa.....	5
1.5. Optimización de variables de proceso.....	15
<b>1.6. Prueba de Germinación.....</b>	<b>17</b>
<b>2. HIPÓTESIS.....</b>	<b>19</b>
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>19</b>
3.1. Objetivo General.....	19
3.2. Objetivos Específicos.....	19
<b>4. METODOLOGÍA.....</b>	<b>20</b>
4.1. Enfoque Experimental.....	20
4.2. Caracterización del agua residual de celulosa.....	22
4.3. Cinética de Reacción.....	23
4.4. Experimentos de optimización de variables: Diseño Factorial.....	24
4.5. Metodología de Superficie de Respuesta.....	25
4.6. Prueba de germinación.....	26
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>29</b>
5.1. Cinética de Reacción.....	29
5.2. Caracterización de aguas residuales de celulosa.....	31
5.3. Diseño Factorial.....	31
5.4. Optimización del diseño factorial.....	33
5.5. Prueba de germinación.....	41
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>45</b>
<b>7. CONTRIBUCIÓN A LOS ODS.....</b>	<b>47</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>48</b>
<b>9. ANEXOS.....</b>	<b>55</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°1. Parámetros de las aguas residuales de la industria de celulosa Kraft.....	11
Tabla N°2. Potenciales de reducción de oxidantes.....	12
Tabla N°3. POA clasificados en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.....	13
Tabla N°4. Autores que han utilizado el sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con efluentes de celulosa.....	15
Tabla N°5. Diseños más utilizados para modelos de primer y segundo orden.....	17
Tabla N°6. Cantidad de Aguas Residuales para cada una de etapas del proyecto.....	20
Tabla N°7. Métodos utilizados para la medición de parámetros de las aguas residuales de celulosa.....	22
Tabla N°8. Factores y variable de respuesta del POA.....	24
Tabla N°9. Factores con sus respectivos niveles del POA.....	24
Tabla N°10. Diseño Factorial para el POA.....	25
Tabla N°11. Porcentaje de Remoción de DQO a partir de la cinética de reacción.....	29
Tabla N°12. Análisis de las aguas residuales de celulosa.....	31
Tabla N°13. Resultados de Diseño Factorial.....	32
Tabla N°14. Ajuste de datos para un modelo cuadrático.....	33
Tabla N°15. Análisis de varianza para un modelo cuadrático para la remoción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	34
Tabla N°16. Ajuste de datos para un modelo lineal más el término cuadrático del peróxido de hidrógeno.....	35
Tabla N°17. Análisis de varianza para un modelo lineal más término cuadrático del peróxido de hidrógeno para la remoción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	36
Tabla N°18. Resultado de la remoción de las variables estudiadas después del tratamiento óptimo.....	40
Tabla N°19. Cantidad de semillas germinadas.....	41
Tabla N°20. Test de Dunn.....	42
Tabla N°21. Índices de Fitotoxicidad.....	43

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°1. Parámetro global de estrés hídrico por provincia/estado/región.....	2
Figura N°2. Déficit o superávit pluviométrico promedio para los períodos 1966-1969 y 2010-2014.....	3
Figura N°3. Diagrama de Reutilización de aguas residuales luego del tratamiento avanzado (terciario) a nivel mundial.....	4
Figura N°4. Mapa de distribución de plantas productoras de celulosa en Chile desde la región del Maule hasta la región de los Ríos.....	6
Figura N°5. Proceso productivo celulosa.....	9
Figura N°6. Sistema de reacción experimental de oxidación avanzada por UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	21
Figura N°7. Curva de calibración para la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	23
Figura N°8. Cinética de reacción.....	30
Figura N°9. Diagrama de Pareto para el porcentaje de remoción de DQO.....	37
Figura N°10. Gráfico de superficie de respuesta.....	38
Figura N°11. Gráfico de contorno.....	38
Figura N°12. Longitud de raíces de trigo.....	43

## RESUMEN

Considerando el contexto actual de escasez hídrica que enfrenta la zona centro- sur de Chile y su repercusión en la disponibilidad de agua de riego para solventar la demanda de los procesos agrícolas, es necesario implementar alternativas sostenibles que contribuyan al abastecimiento de dicha demanda y generen una fuente adicional del recurso hídrico tales como es el reúso de aguas residuales.

En esta investigación se buscó optimizar variables de interés de un proceso de oxidación avanzada con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para el tratamiento de aguas residuales de celulosa y evaluar su uso potencial en riego agrícola. Para esto, se utilizaron aguas residuales de celulosa con tratamiento secundario previo que fue caracterizado al inicio y al final mediante la medición de DBO, DQO, pH y AOX. Además, se realizó una cinética de reacción para determinar la duración del tratamiento identificando un tiempo adecuado de 210 minutos.

Posteriormente, se aplicó una Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) para determinar las condiciones óptimas del tratamiento obteniendo así una concentración de 2,37 g/L de peróxido de hidrógeno y un pH 7 obteniendo como resultado una remoción de DQO del 74%.

El efluente optimizado fue evaluado mediante una prueba de germinación, los resultados obtenidos indican que este efluente no afectó a la germinación de las semillas, sin embargo, sí afectó significativamente a la elongación de las raíces, por lo tanto, no se sugiere utilizar este tratamiento para el riego agrícola en etapas de desarrollo temprano de las plántulas, no obstante se recomienda seguir investigando el uso del agua potable para el crecimiento temprano de las plántulas y el efluente optimizado en etapas posteriores del crecimiento de la planta.

# **1. MARCO TEÓRICO**

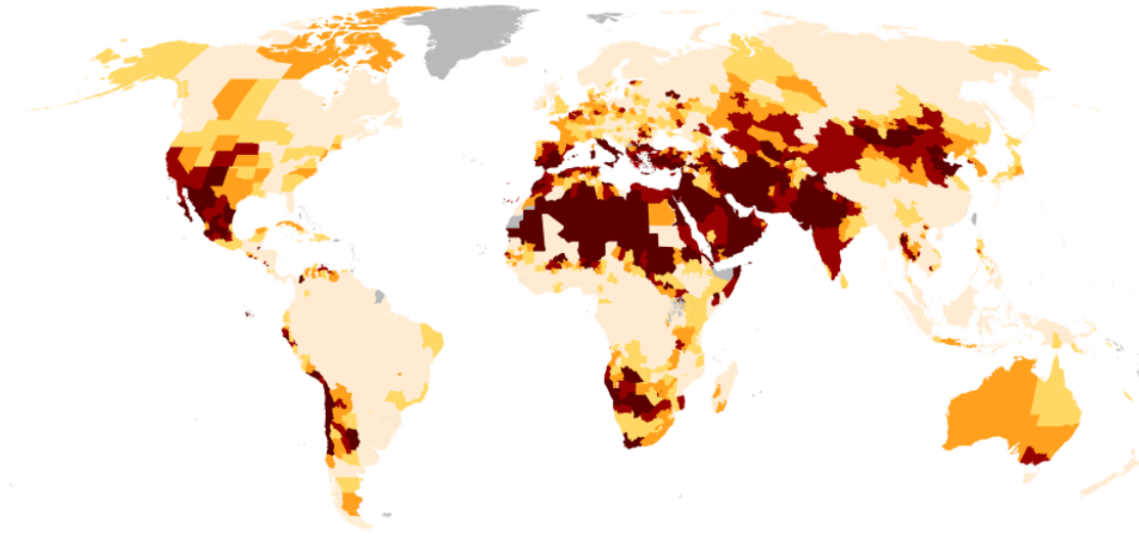
## **1.1. Escasez Hídrica**

El planeta presenta una gran cantidad de agua, sin embargo, solo una parte de ella puede ser utilizada para el consumo humano (Rey, 2010). El aumento de la población mundial, el desarrollo económico y los cambios en patrones de consumo han provocado un aumento en la demanda de agua disminuyendo su disponibilidad (Naciones Unidas, 2021). Esto sumado a los efectos del cambio climático que por su parte provocan una alteración en la disponibilidad de los recursos hídricos, crean un escenario complejo y de creciente incertidumbre para la población mundial (CNID, 2016; Aquae, 2021; BCN, 2021).

Se estima que la demanda mundial de agua será más del 160% del volumen total de agua dulce disponible en el mundo para el año 2030, principalmente causado debido que las demandas de producción de alimentos, agua y energía aumentarán un 35%, 40% y 50% respectivamente de aquí a 2030 como consecuencia del crecimiento demográfico, el desarrollo económico, la mejora de los niveles de vida, la contaminación y el cambio climático (Fito & Van Hulle, 2020).

Según el Instituto Mundial de Recursos para el año 2019, dentro de los 20 países que presentan un mayor riesgo hídrico a nivel mundial, Chile se encuentra dentro de la categoría de “estrés hídrico alto” con el puesto número 18 y a un puesto de estar dentro de la categoría de “riesgo extremo” en donde se encuentran países de Medio Oriente, India, Pakistán y Botswana (WWAP, 2017). De hecho, en el año 2015 este mismo instituto señaló a través de un estudio que Chile es uno de los países que presenta una alta probabilidad de enfrentar una reducción en el suministro de agua provocado por las alzas de las temperaturas en conjunto con el cambio de patrones de lluvias (Maddocks, Young & Reig, 2015).

## Parámetro global de estrés hídrico por provincia/estado/región

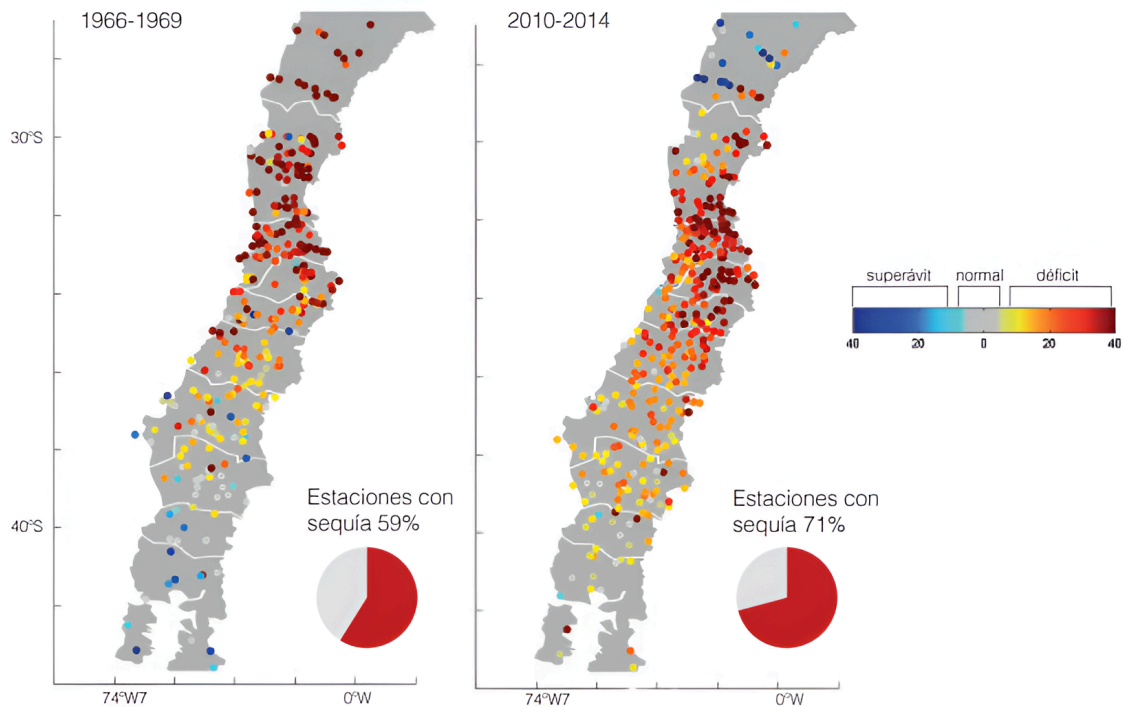


**Figura N°1:** Parámetro global de estrés hídrico por provincia/estado/región.

**Fuente:** Hofste, R.W., Reig, P. & Schleifer, L. (2019)

El riesgo hídrico en Chile se ha visto reflejado en el déficit de precipitaciones, principalmente en la zona central del país entre la región de Coquimbo y la región de la Araucanía, donde en el año 2021, se presentó un déficit de precipitaciones de un 43%, siendo uno de los años más secos en los últimos 60 años a nivel nacional. Esta disminución en las precipitaciones que viene afectando a Chile desde el año 2010, ha traído consigo una mega sequía que afecta a la disponibilidad de agua, vegetación e incendios forestales (Garreaud et al., 2017; Garreaud et al., 2020 Dirección Meteorológica de Chile, 2021; Dirección Meteorológica de Chile, 2022).

El panorama detallado anteriormente puede ser visualizado en la figura N°2, donde se evidencia un aumento desde 59% al 71% del porcentaje de estaciones que presentan déficit pluviométrico en la zona central de Chile para los periodos de 1966-1969 y 2010-2014 respectivamente.



**Figura N° 2:** Déficit o superávit pluviométrico promedio (expresado en porcentaje) para los períodos 1966-1969 y 2010-2014.

**Fuente:** CR<sup>2</sup>, 2016.

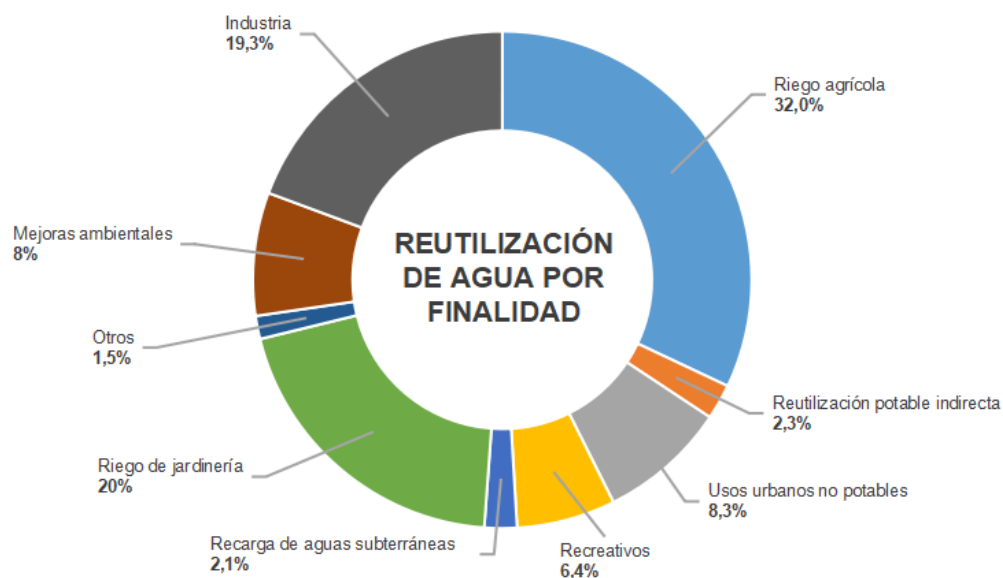
Considerando que entre los años 2010 y 2020, la combinación de baja disponibilidad hídrica y mayores tasas de uso de agua elevaron severamente el nivel de estrés hídrico de la zona central y la relevancia de la zona en temas de producción agrícola, es fundamental estar conscientes que el cambio climático impactará aún más en este sector, influyendo en la calidad y cantidad de agua disponible para riego. Por lo que es necesario encontrar nuevas fuentes de agua para mantener la producción agrícola y garantizar el suministro de agua potable para todo el país (Vera-Puerto et al., 2022).

## 1.2. Reúso de aguas residuales

La escasez hídrica a nivel mundial ha impulsado a la búsqueda de alternativas sostenibles que permitan realizar un uso eficiente de los recursos hídricos, destacando aquellas que permitan generar una nueva fuente del recurso. Algunas alternativas que destacan son la captación de aguas lluvias, trasvase de agua desde cuencas, desalinización de agua de mar y el reúso de aguas residuales tratadas (FCh, 2016; Sagastume et al., 2023).

El reúso de aguas residuales consiste en la valorización de estas mediante sistemas de tratamiento. Este proceso tiene como objetivo obtener un agua residual con la calidad necesaria que permita darle un uso posterior, asegurando la remoción de contaminantes y microorganismos presentes en las aguas residuales. La calidad de las aguas residuales tratadas dependerá directamente del uso que se le quiera dar, el cuál estará limitado por el cumplimiento de los requisitos mínimos de calidad establecidos. De esta manera, el reúso de las aguas residuales se convierte en una solución efectiva que permite complementar las fuentes de agua convencionales promoviendo un uso eficiente del recurso hídrico (FCh, 2016).

Dentro de los distintos usos que se les pueden dar a las aguas residuales que han pasado por un proceso de tratamiento, destacan principalmente el uso industrial (19,3%), riego de jardinería (20,0%) y, de manera predominante, el uso agrícola (32,0%) (FCh, 2016).



**Figura N°3:** Diagrama de Reutilización de aguas residuales luego del tratamiento avanzado (terciario) a nivel mundial.

**Fuente:** WWAP, 2017.

Se debe de reconocer que las aguas residuales, dependiendo de su origen, están cargadas de contaminantes como materia orgánica, sólidos en suspensión, nutrientes, metales pesados, contaminantes emergentes, hidrocarburos, microorganismos patógenos, entre otros

(Ungureanu et al., 2020). Sin embargo, en los países desarrollados y en vías de desarrollo, el considerar el reúso de aguas residuales como un recurso hídrico alternativo es una tendencia creciente de interés público. De hecho, algunas regiones que presentan escasez de agua tales como países mediterráneos y otras regiones áridas y semiáridas, ya se ha iniciado el reúso de aguas residuales tratadas (Donoso & Rivera, 2020; Fito & Van Hulle, 2020).

El reúso de aguas residuales puede brindar múltiples beneficios. Sin embargo, para implementarlo se deben presentar políticas públicas que apoyen y permitan la implementación del reúso de aguas residuales en diversos sectores, teniendo en consideración el marco regulatorio, el financiamiento para la implementación de este tipo de proyectos y minimizando el riesgo a la salud de la población (Donoso & Rivera, 2020).

#### 1.2.1. Reúso de aguas residuales en la agricultura.

En el caso de la agricultura, el reúso de las aguas residuales resulta en una fuente adicional de recursos para riego, contribuyendo a disminuir el intenso consumo de los recursos hídricos que conlleva las producciones agrícolas que representa alrededor del 70 % (FCh, 2016; BCN 2021; FAO, 2017; Donoso & Rivera, 2020). De hecho, países como España, Australia e Israel, priorizan el riego agrícola como uno de los usos principales de las aguas residuales tratadas (BCN, 2023).

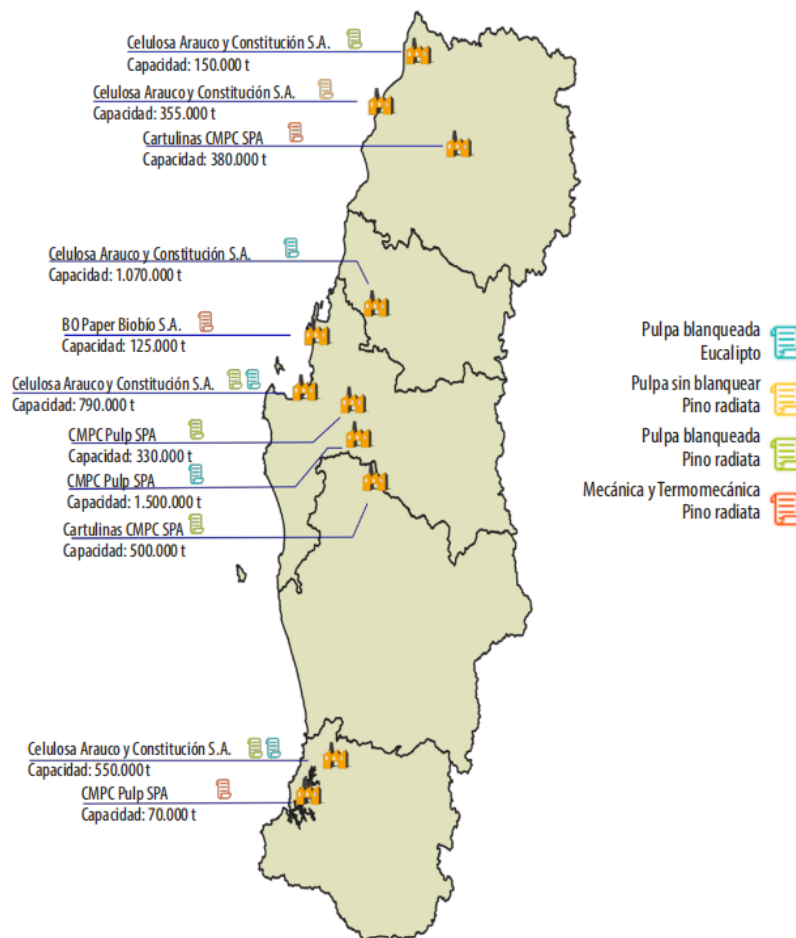
Se considera que el reúso de aguas residuales para este sector trae consigo varios beneficios, ya que los nutrientes que presentan las aguas residuales, tales como el potasio, nitrógeno y fósforo pueden llegar a tener un impacto positivo en el crecimiento del cultivo logrando reducir la cantidad de fertilizantes químicos a utilizar. Sin embargo, el riesgo a la salud de la población por la presencia de patógenos y contaminantes tóxicos, la percepción pública y los costos de inversión son grandes desafíos a superar para el reúso de aguas residuales (Fito & Van Hulle, 2020; Ungureanu et al., 2020; Dimane & Hammoudani, 2021; Ofori et al., 2021).

### 1.3. Industria de Celulosa

La industria de la pulpa y papel es considerada como una de las industrias más importantes a nivel mundial (Bajpai, 2015). Esta industria consiste en la elaboración de celulosa a partir

de la madera proveniente del raleo, trozos de madera no aprovechables y astillas provenientes de la industria del aserrío (Zaror, 2002; Gutierrez, 2015).

La industria de celulosa marca una fuerte presencia en la economía del país generando ingresos por \$2.814 millones de dólares en exportaciones de pulpa en el año 2022, posicionándose como el sexto país con las mayores exportaciones de celulosa a nivel mundial (INFOR, 2023; Statista, 2023). Actualmente, el país cuenta con 11 plantas para la elaboración de celulosa concentradas en su mayor parte en la zona centro-sur de Chile tal y como se puede visualizar en la figura N°4.



**Figura N°4:** Mapa de distribución de plantas productoras de celulosa en Chile desde la región del Maule hasta la región de los Ríos.

**Fuente:** INFOR, 2021.

La alta producción de pulpa en el país trae consigo un uso intensivo de los recursos hídricos que luego aparecen en forma de efluente (Ahmed et al., 2009). Se estima que esta industria genera en promedio 100.000 metros cúbicos por día de aguas residuales de celulosa (Guzmán, 2012). La fuerte presencia de esta industria en el país en conjunto con la generación de grandes cantidades de aguas residuales permiten que este pueda ser visto como una nueva fuente de agua no convencional a través de su tratamiento y reuso en diversos sectores industriales y agrícolas.

### 1.3.1. Proceso productivo de la Industria de Celulosa en Chile.

Actualmente, la materia prima utilizada para este proceso productivo se basa en plantaciones forestales de especies exóticas, principalmente de pino (*Pino radiata*) y eucalipto (*Eucalyptus globulus*), la madera de estas especies se caracteriza por su composición que presenta alto contenido de lignina, hemicelulosa y celulosa (Zaror, 2002). Para el caso del pino, su composición corresponde de un 43% de celulosa de fibra larga y 29% de lignina, por el otro lado, el eucalipto se compone por un 43% de celulosa de fibra corta y 23% de lignina (Zaror, 2002; Carvallo, 2022).

El proceso productivo de la industria de celulosa en Chile utiliza en su mayor parte el proceso tipo “kraft” para la producción de celulosa. Este proceso comienza con la extracción de la materia prima, que es descortezada y astillada en chips pequeños de madera, luego estos chips son clasificados mediante un sistema de clasificación de astillas (harneros) para que las astillas presenten el tamaño uniforme necesario para la etapa posterior, los residuos generados mediante esta etapa son enviados a la caldera de poder (Zaror, 2002; Hernández, 2015).

Una vez obtenido los chips de madera comienza la etapa de digestión o también conocida como etapa de cocción. En esta, se ingresa a un digestor continuo las astillas previamente clasificadas y licor blanco, solución de hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S) para dar comienzo al proceso de cocción a condiciones de alta temperatura y presión, logrando así, separar gran parte de la lignina que se encontraba unida a las fibras de celulosa (pulpa). A partir del proceso anterior, se genera un residuo líquido conocido como licor negro, este consiste en una mezcla de licor blanco remanente en conjunto con la lignina disuelta, este residuo es llevado a un Sistema de recuperación de reactivos y energía. Dentro

de este sistema de recuperación, el licor negro pasa a un Área de Evaporadores que busca aumentar la concentración del licor negro, posteriormente, el licor negro es enviado a una Caldera Recuperadora para ser quemado obteniendo produciendo vapor y energía eléctrica y por otro lado, se genera licor verde, el cual es una mezcla de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y sulfuro sodico ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), que pasa por un proceso de caustificación, en donde se adiciona cal ( $\text{CaO}$ ) para lograr la recuperación del licor blanco el cual es reutilizado en el proceso de digestión (Zaror, 2002; Celulosa Arauco y Constitución S.A., 2009; Hernández, 2015).

La pulpa obtenida en la etapa de digestión deben someterse a un proceso de lavado y filtrado para remover los químicos y la lignina remanente en las fibras de celulosa. Debido a que durante la etapa de digestión no se logra remover parte de la lignina de las fibras de celulosa la cual es responsable de la coloración café de la pulpa, esta es sometida a un proceso de Deslignificación con Oxígeno, donde mediante un tratamiento con oxígeno puro, se logra remover hasta el 50% de la lignina remanente. (Zaror, 2002).

Ocurrido lo anterior, la pulpa que aún contiene lignina, pasa por un proceso de blanqueo para remover la lignina remanente y así obtener una pulpa con un color apto para ser comercializado. Es importante destacar que actualmente esta etapa es un proceso libre de cloro elemental por lo que se utiliza como agentes oxidantes dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en etapas sucesivas que incluye lavados intermedios. Los residuos líquidos generados mediante esta etapa son llevados a una planta de tratamiento (Zaror 2002; Hernández, 2015; Carvallo 2022; Araya, 2023).

A continuación, la pulpa obtenida se le da a un proceso de secado para eliminar el exceso de agua obteniendo así la pasta seca (celulosa) es cortada en láminas para su posterior enfardado y embalaje (Zaror, 2002; Celulosa Arauco y Constitución S.A., 2009).

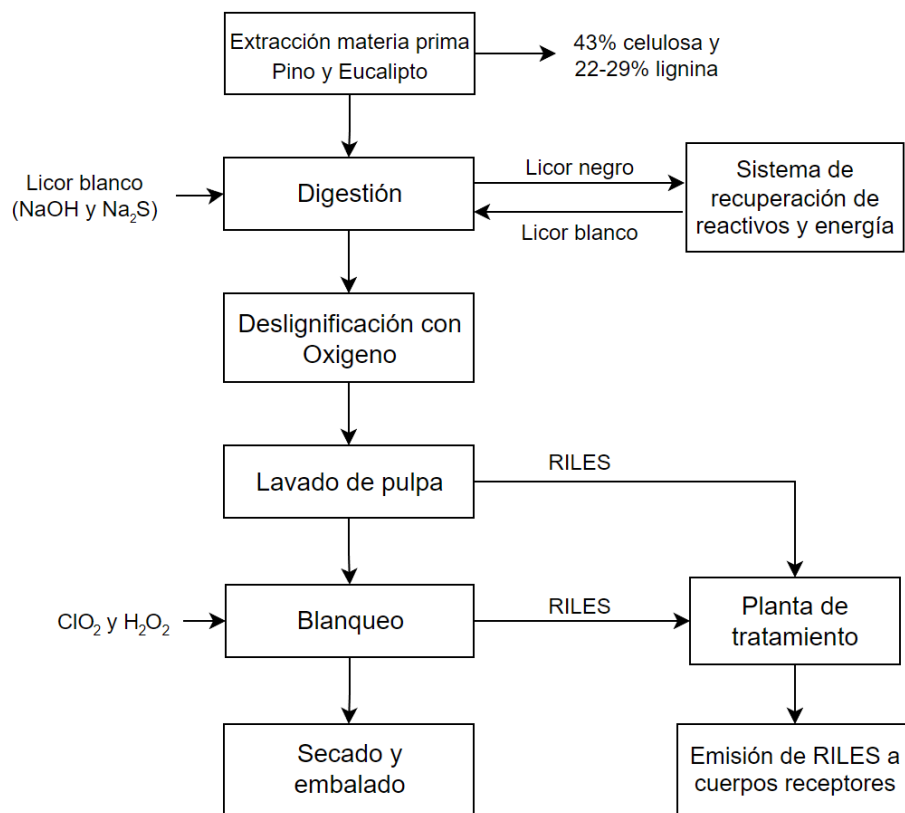
### 1.3.2. Aguas residuales de la Industria Celulosa

Las aguas residuales provenientes de la Industria Celulosa se caracterizan por presentar un color oscuro que contiene una gran concentración de compuestos orgánicos (Ahmed et al., 2009).

Esta gran variedad de compuestos orgánicos es generada principalmente durante las etapas de lavado y blanqueo (Diez et al., 2002; Kansal et al., 2008; Ahmed et al., 2009; Kumar et al.,

2011; Hermosilla et al., 2015; Hernández, 2015). Dentro de los principales compuestos se encuentran la hemicelulosa, compuestos derivados del cloro, ácidos resínicos, lignina y sus compuestos derivados, ácidos grasos, entre otros compuestos; obteniendo así aguas residuales que presentan altos valores de Demanda Química de Oxígeno (DQO) de alrededor de 1000 mg O<sub>2</sub>/L, color intenso, alta presencia de sólidos suspendidos, presencia de Compuestos Orgánicos Halogenados (AOX) y una alta concentración de nutrientes (Peralta-Zamora et al., 2004; Ahmed et al., 2009; Neves et al., 2020). Este tipo de compuestos son considerados peligrosos para el medio ambiente debido a su toxicidad y su lenta degradación (Ahmed et al., 2009).

En la figura N°5, se puede observar el proceso productivo de la industria de celulosa.



**Figura N°5:** Proceso productivo celulosa.

**Fuente:** Modificado de Laura Hernández, 2015.

### 1.3.2.1. Tratamiento de las aguas residuales de celulosa.

Parte de los compuestos orgánicos producidos durante el proceso de fabricación de celulosa son removidos durante tratamientos convencionales que son aplicados dentro de la industria.

Estos tratamientos consisten en un conjunto de operaciones físicas, biológicas y químicas con la finalidad de remover la mayor cantidad de contaminantes presentes en las aguas residuales de celulosa previo a su vertido en cuerpos de agua de modo que estas aguas residuales tratadas cumplan con lo establecido en la legislación vigente (Reyes-Prado, 2020).

Dentro de los tratamientos convencionales se encuentran (Rojas, 2002; Ahmed et al., 2009; Baeza, 2018; Nieto & Huarman, 2019; Reyes-Prado, 2020):

#### **a) Tratamiento primario**

Los tratamientos primarios consisten en la remoción de materiales flotantes y sedimentables presentes en las aguas residuales mediante procesos físicos. Durante esta etapa, se utilizan tratamientos tales como la sedimentación, flotación y el cribado para remover sólidos, que por su tamaño, podrían disminuir la eficiencia de los tratamientos posteriores.

#### **b) Tratamiento secundario**

Se encarga principalmente de degradar la materia orgánica disuelta y/o en suspensión presente en las aguas residuales mediante procesos biológicos. Este tratamiento permite reducir considerablemente los valores de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) logrando remover hasta un 80% y 90% respectivamente para la posterior descarga al medio ambiente o tratamiento de las aguas residuales dependiendo de los valores establecidos en la legislación vigente.

Dentro de los tratamientos más comunes se encuentran los tratamientos con lodos activados, lagunas de estabilización en condiciones aeróbicas y anaeróbicas y filtros biológicos, utilizando microorganismos o la ausencia de oxígeno para lograr descomponer la materia orgánica presente.

### c) Tratamiento terciario

O también llamados tratamientos avanzados son tratamientos físicos, químicos o biológicos que tienen como objetivo transformar compuestos tóxicos y/o recalcitrantes presentes en las aguas residuales a compuestos inocuos. Algunas de las tecnologías de tratamiento terciario incluye la filtración por membrana, adsorción utilizando carbón activado y procesos de oxidación avanzada.

En la tabla N°1, se presentan los parámetros de las aguas residuales previa y posteriormente a un tratamiento primario, se puede observar que los tratamientos convencionales reducen significativamente los valores de algunos parámetros tales como DBO<sub>5</sub>, DQO, AOX, entre otros.

**Tabla N°1:** Parámetros de las aguas residuales de la industria de celulosa Kraft.

Parámetros	Sin tratamiento secundario		Con tratamiento secundario	
	Valor	Rango	Promedio	
pH	-	7,1 - 8,0	7,3	
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	1124 - 1738	-	279,8	
DBO <sub>5</sub>	-	-	3,7	
AOX	12	0,558 - 3,8	2,7	
Cloruros	-	260,4 - 457	368,6	
<b>Índice de Biodegradabilidad</b>	-	<b>0,013 &lt; 0,2</b>	-	

**Fuente:** Hernández, L., 2015 y Celulosa Arauco S.A, 2022.

Si bien los tratamientos convencionales son bastante efectivos para reducir considerablemente los parámetros de las aguas residuales de celulosa, es importante destacar que el índice de biodegradabilidad es bastante bajo posterior al tratamiento, ya que al ser menor que 0,2; el agua residual es poco biodegradable o no biodegradable, indicando que los tratamientos convencionales no son suficientes para degradar los compuestos recalcitrantes presentes en las aguas residuales, por lo que resulta necesario incorporar un

tratamiento terciario para degradar estos compuestos y así poder reusar las aguas residuales en un contexto de escasez hídrica (Delafuent-García et al., 1995; Catalkaya & Kargi, 2008; Hermosilla, 2015; Neves et al., 2020).

#### 1.4. Proceso de Oxidación Avanzada (POA)

Uno de los tratamientos más atractivos que se ha desarrollado a través de los años para mejorar la eficiencia en el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes tóxicos y no biodegradables son los procesos de oxidación avanzada, también abreviado POA (Mounteer et al., 2007; Ahmed et al., 2009; Fito & Van Hulle, 2020).

Los POA se definen como procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes mediante la generación y uso in situ del radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), el cual es un potente agente oxidante no selectivo y altamente reactivo capaz de transformar los compuestos orgánicos tóxicos y/o recalcitrantes en compuestos más simples con menor toxicidad y mayor biodegradabilidad a través de la ruptura de las estructuras orgánicas complejas que contienen las aguas residuales (Mounteer et al., 2007; Catalkaya & Kargi, 2007; Ahmed et al., 2009; Botelho et al., 2012; Silva et al., 2018; Nieto & Huaman, 2019; Neves et al., 2020). En la tabla N°2, se puede observar que el radical hidroxilo es el que presenta un mayor potencial de reducción después del fluoruro.

**Tabla N°2:** Potenciales de reducción de oxidantes.

Oxidante	Potencial normal de reducción, E°(V)
Fluoruro ( $\text{F}_2$ )	3,03
Radical Hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ )	2,80
Ozono ( $\text{O}_3$ )	2,07
Peróxido de Hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,78
Dióxido de Cloro	1,57
Cloruro	1,36

**Fuente:** *Extraído de Doménech et al., 2001.*

Los procesos de oxidación avanzada pueden ser clasificados de distintas maneras, dentro de ellas destaca la clasificación en procesos fotoquímicos o no fotoquímicos dependiendo de si existe participación de luz en el proceso, esta clasificación se presenta en la tabla N°3.

**Tabla N°3:** POA clasificados en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Ultravioleta de vacío	Ozonización
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ozonización con peróxido de hidrógeno O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
UV/O <sub>3</sub>	Procesos Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) y derivados
UV/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Oxidación electroquímica
Fotocatálisis solar	
Homogénea: Foto-Fenton y derivados	Radiólisis y tratamiento con haces de electrones
Heterogénea: Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub>	
	Plasma no térmico
	Oxidación en agua subcrítica y supercrítica
	Irradiaciones gamma
	Aceleradores de electrones

**Fuente:** Terán, M. C., 2016.

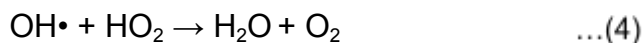
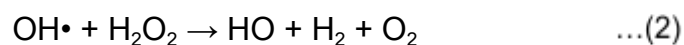
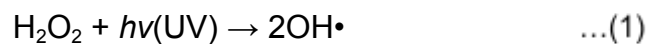
Según Catalkaya y Kargi (2008), los POA más prometedores para la desintoxicación de los contaminantes son Fenton, foto-Fenton, UV/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Distintos estudios realizados han demostrado que este tipo de tratamiento puede ser aplicado para lograr la mineralización completa o parcial de sustancias orgánicas presentes en las aguas residuales de celulosa, tales como la lignina y clorofenoles para incrementar la biodegradabilidad de estas aguas residuales (Mounteer, 2007; Ahmed et al., 2009; Fonseca et al., 2010; Hermosilla et al., 2015).

Es importante destacar, que la aplicación de los procesos de oxidación avanzada tiene que ser adaptado a cada caso particular considerando que la composición de las aguas residuales puede variar según el tratamiento utilizado en cada caso (Hermosilla et al., 2015).

#### 1.4.1. POA: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

El proceso de oxidación avanzada utilizando UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ha demostrado tener una alta eficiencia en la decoloración y mineralización de las aguas residuales que contienen una amplia variedad de compuestos orgánicos. La reacción con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comienza con la reacción de iniciación (Ecuación 1) en el cual se rompe una molécula de peróxido de hidrógeno mediante acción fotocatalítica para generar radicales hidroxilo (OH•), a partir de esto se genera una serie de reacciones químicas (Ecuaciones 2-4) hasta la mineralización completa de los compuestos orgánicos presentes o hasta un tiempo de reacción dado. La efectividad de este proceso va a depender de la cantidad de radicales hidroxilos que hayan logrado fotogenerarse a partir de las condiciones experimentales utilizadas, ya que se ha demostrado que estas influyen significativamente en la producción de radicales hidroxilos, por lo que variables como el pH, tiempos de reacción, concentración de peróxido de hidrógeno y las características del agua residual puede afectar a la generación de radicales hidroxilo según la literatura científica (Ahmed et al., 2009; Silva et al., 2018).



Además, este método ha demostrado tener algunas ventajas a comparación de otros POA, tales como la completa miscibilidad del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el agua, la alta disponibilidad del peróxido de hidrógeno en el mercado y bajos costos de inversión. Por otro lado, este mismo método presenta algunas barreras tales como la disminución en la eficiencia del tratamiento en aguas residuales que presenta alta turbiedad y también utilizar altas concentraciones de peróxido de hidrógeno puede llegar a provocar que el costo sea un limitante (Ahmed et al., 2009; Reyes-Prado et al., 2022).

En la tabla N°4 se resumen algunas referencias que han utilizado procesos de oxidación avanzadas en aguas residuales de celulosa en conjunto con sus condiciones experimentales y resultados obtenidos.

**Tabla N°4:** Referencias que han utilizado el sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con efluentes de celulosa.

		INICIAL			RESULTADOS			
	Efluente	Tiempo de rx* (min)	pH inicial	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (g/L)	% Remoción DQO	pH	Referencia
	Efluente pretratado de celulosa en Turquía	30	7,08	400	1,7	-	11	Catalkaya y Kargi, 2007.
Con tratamiento	Efluente de celulosa Kraft en Brasil	180	8,3	403	0,5	60%	-	Fonseca et al., 2010.
					0,9	70-80%		
	Efluente de fábrica de pulpa y papel en Brasil	90	7,97	194	0,2	85,40%	8	Carvalho Neves et al., 2020.
Sin tratamiento	Efluente de celulosa en Tunisia	180	11,25	680	0,7	~50%	11,25	Ahmed et al., 2009.
					2,1	~70-80%		
					0,7	~40%		
					2,1	~60%		

\*Rx: Reacción.

### 1.5. Optimización de variables de proceso

A medida que los sistemas se vuelven más complejos, en un contexto donde los recursos son cada vez más escasos y la demanda se encuentra constantemente en aumento se vuelve necesario optimizar estos sistemas y utilizar estos recursos de la mejor manera posible (López, J, 2013).

Los POA son tratamientos bastante eficientes para eliminar compuestos tóxicos y/o recalcitrantes, sin embargo, estos tratamientos pueden presentar una alta demanda de

energía eléctrica o, por otro lado, un uso excesivo de reactivos químicos para todos los POA (Torrades et al., 2003).

La optimización de parámetros de interés en un sistema de tratamiento permite buscar la mejor combinación de parámetros que permite satisfacer todas las restricciones de un problema. En términos generales, la optimización permite maximizar la eficiencia y la productividad del sistema y, por otro lado, minimizar los costos, tiempo y recursos (Calafiore, G. C. & Ghaoui, L., 2014; Reyes-Prado, 2020).

Existen diferentes técnicas matemáticas para optimizar sistemas, dentro de ellas destaca el Diseño de Experimentos (DOE), Optimización Bayesiana, Algoritmos de optimización estocástica y Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) (Del Castillo, E., 2007; Rustagi, J. S., 2014).

#### 1.5.1. Metodología de Superficie de Respuesta

La Metodología de Superficie Respuesta ha sido utilizada en los últimos años para optimizar efectivamente procesos que involucran el tratamiento de aguas residuales (Mondal et al., 2019). Algunos autores que han utilizado exitosamente esta metodología para la optimización de procesos son Reyes-Prado et al., 2022; Fonseca et al., 2010; Wang et al., 2011 y Jagaba et al., 2012.

En general, la metodología de superficie de respuesta se puede definir como un conjunto de técnicas estadísticas utilizadas en el diseño de experimentos que permite identificar las condiciones de operación óptimas de un proceso (Gutiérrez & De La Vara, 2008, Reyes-Prado et al., 2022).

Para lograr encontrar las condiciones óptimas del proceso, la MSR ajusta modelos matemáticos, generalmente modelos de primer y segundo orden, a los datos experimentales y así entender la relación entre las variables de entrada y la variable de respuesta que puede ser representada gráficamente (superficie de respuesta) (Gutiérrez & De La Vara, 2008; Reyes-Prado et al., 2022). El modelo polinomial de primer orden está dado por la ecuación 5.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad \dots(5)$$

y el modelo de segundo orden se representa por la ecuación 6.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \dots(6)$$

Donde, Y hace referencia a la variable de respuesta, x son las variables de entrada del proceso;  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  y  $\beta_j$  son los coeficientes del modelo y  $\varepsilon$  es el error.

A partir de la tabla N°5 se pueden visualizar algunos de los diseños más utilizados para cada modelo matemático.

**Tabla N° 5:** Diseños más utilizados para modelos de primer y segundo orden.

Modelo primer orden	Modelo segundo orden
Diseños factoriales $2^k$ y $2^{k-p}$	Diseños factoriales $3^k$ y $3^{k-p}$
Diseños factoriales fraccionados $2^{k-p}$	Diseño de Box-Behnken
Diseño de Plackett-Burman	Diseño de composición central

Fuente: *Gutiérrez & De La Vara, 2008.*

### 1.6. Prueba de Germinación

Las aguas residuales provenientes de la industria de celulosa son conocidas por causar diversos efectos tóxicos en organismos vivos y en el medio ambiente, es por esto, que ha sido necesario evaluar y mitigar su ecotoxicidad (Catalkaya & Kargi, 2007; Ahmed et al., 2009).

Para esto, se han desarrollado diversos métodos para la investigación del potencial efecto tóxico de los compuestos en el medio ambiente. Uno de los métodos que ha sido recomendado por agencias ambientales tales como la USEPA (1996), son las llamadas pruebas de germinación, estas pruebas utilizan semillas de plantas vasculares para así evaluar los efectos tóxicos de las aguas residuales durante las etapas iniciales del desarrollo de las plántulas, especialmente en relación al potencial de germinación de las semillas y

elongación de sus raíces. En general, las pruebas de germinación son consideradas como un instrumento fundamental para la agricultura por ser un método simple, rápido y económico que permite una toma de decisiones informada con respecto al uso de semillas y manejo de cultivos (Di Salvatore et al., 2008; Pan & Chu, 2016; Carvalho Neves et al., 2020).

Para la evaluación de la toxicidad utilizado la prueba de germinación en semillas, se ha desarrollado una variedad de índices de fitotoxicidad para lograr interpretar los resultados obtenidos en las pruebas. Dentro de ellos destacan los Índices de Germinación (IG), Índice de Germinación de Semillas (GS), Índice de Elongación de las Raíces (ER) y el Índice de Crecimiento Relativo (ICR). El uso que se le dé a cada uno de los índices va a depender directamente del objetivo de estudio (Carvalho Neves et al., 2020).

## **2. HIPÓTESIS**

A partir de la optimización de las variables de peróxido de hidrógeno y pH utilizando la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) con UV//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

La optimización de un tratamiento de aguas residuales de celulosa mediante el proceso de oxidación avanzada (POA) con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determina la condición de tratamiento para lograr su reúso en actividades agrícolas.

## **3. OBJETIVOS**

### **3.1. Objetivo General**

Evaluar las condiciones óptimas del POA con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria de celulosa determinan las condiciones de tratamiento para lograr su reúso en actividades agrícolas.

### **3.2. Objetivos Específicos**

- I. Determinar una cinética de reacción para establecer el tiempo de reacción del POA.
- II. Estimar las condiciones óptimas del POA con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de las variables concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH.
- III. Determinar los efectos del riego utilizando aguas residuales provenientes de la industria de celulosa tratados con un POA optimizado mediante una prueba de germinación.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Enfoque Experimental

#### 4.1.1. Obtención de muestras de efluente de celulosa

Las muestras del efluente de celulosa fueron obtenidas a partir de una planta de celulosa de la región del Ñuble que produce celulosa Kraft a través de un proceso Libre de Cloro Elemental (ECF), estas aguas residuales provienen después del tratamiento secundario.

Debido a la variabilidad de los parámetros de las aguas residuales de celulosa, se decidió utilizar una única muestra de agua residual de celulosa a lo largo de todo el proyecto de investigación. En la tabla N°6 se presentan los cálculos realizados para determinar la cantidad de agua residual de celulosa que se utilizó para llevar a cabo el proyecto de investigación.

**Tabla N°6:** Cantidad de Aguas Residuales para cada una de las etapas del proyecto.

<b>Etapa</b>	<b>CANTIDAD DE EFLUENTE (L)</b>	<b>TOTAL (L)</b>
Caracterización del efluente	5	5
Cinética de reacción	4,5	9
Diseño Experimental	4	72
Agua residual optimizada	4	12
Caracterización del efluente optimizado	5	5
Prueba de germinación	1	1
<b>TOTAL</b>	<b>-</b>	<b>104</b>

Fuente: *Elaboración propia.*

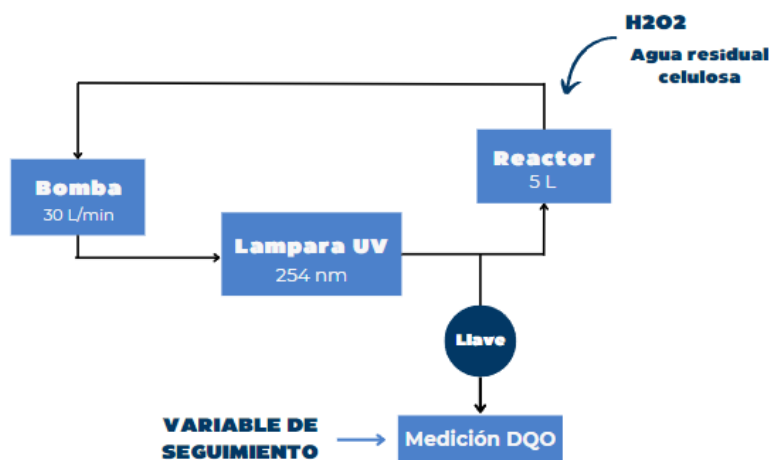
La muestra del agua residual del efluente de celulosa fue obtenida el día 19 de diciembre de 2023 la cual fue almacenada a 4°C previo a su uso.

#### 4.1.2. Funcionamiento del sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Para iniciar la prueba experimental, se establecieron las condiciones de operación (concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH). A partir de lo anterior se ajustó el pH al nivel correspondiente de las aguas residuales con NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> según corresponda.

Luego se adicionaron 4,5 litros del agua residual de celulosa a un reactor y la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pertinente, posteriormente se procedió a prender la bomba y la lámpara UV. El agua residual de celulosa es recirculada por todo el sistema continuamente gracias a la bomba hasta un tiempo de reacción dado. Una vez finalizado el experimento, las muestras de las aguas residuales son extraídas mediante una llave y se lleva a cabo el análisis de la DQO y la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pertinente.

Para realizar cada experimento, fue necesario fijar las condiciones de operación (concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y pH). A partir de lo anterior se ajustó el pH al nivel correspondiente de las aguas residuales con NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> según corresponda.



**Figura N°6:** Sistema de reacción experimental de oxidación avanzada por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## 4.2. Caracterización del agua residual de celulosa

Los métodos utilizados para la medición de parámetros previo y posterior al tratamiento con el proceso de oxidación avanzada con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de las aguas residuales de celulosa se presentan en la tabla N°7.

**Tabla N°7:** Métodos utilizados para la medición de parámetros de las aguas residuales de celulosa.

Parámetros	Método de medición
Demanda Química de Oxígeno (DQO*)	Método de oxidación por dicromato de potasio, colorimétrico por reflujo cerrado (APHA 5220, D).
Demanda Biológica de Oxígeno (DBO <sub>5</sub> *)	Método de Winkler (APHA 5210, B)
Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Test de peróxido MQuant.
AOX (Halógenos Orgánicos Adsorbibles*)	ISO 9562:2004 Water quality-Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX). 2004.
pH	Mediante pH-metro.

\*Mediciones realizadas por Laboratorio Centro EULA.

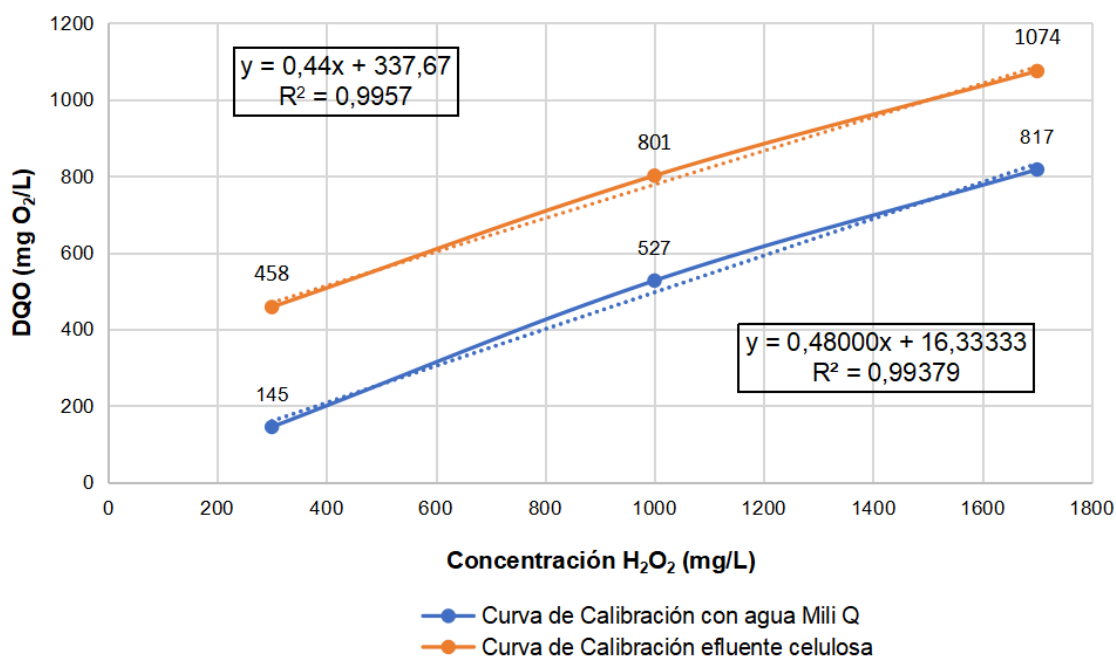
Estos son los parámetros que se consideran de interés para llevar a cabo este proyecto de investigación. Es relevante destacar que los parámetros de DQO, pH y concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> son parámetros de seguimiento que fueron analizados a lo largo de todos los experimentos, mientras que los parámetros de DBO y AOX fueron analizados al inicio y final del tratamiento óptimo para observar el cambio en la biodegradabilidad y toxicidad del efluente respectivamente.

La variable de DQO (Demanda Química de Oxígeno) fue la variable de seguimiento de la optimización a lo largo de todo el proceso de experimentación por ser considerado un parámetro importante a nivel internacional para medir el grado de contaminación en aguas residuales de manera rápida, lo cual resulta conveniente para este tipo de proyecto de investigación en donde se llevan a cabo mediciones de manera constante (Nieto, R. &

Huaman, J.J., 2019; Reyes-Prado et al., 2022). Además, según Reyes-Prado et al. (2022) la DQO ha demostrado ser un parámetro confiable para la cuantificación del material orgánico presente en aguas residuales reales tratadas con POA.

#### 4.2.1. Corrección DQO

Debido a la interferencia que presenta el peróxido de hidrógeno con los reactivos utilizados en los análisis de DQO, se realizó una curva de calibración con agua mili Q y con el efluente de celulosa para poder realizar la corrección pertinente de los valores de DQO ajustado por la concentración de  $H_2O_2$ .



**Figura N°7:** Curva de calibración para la concentración de  $H_2O_2$ .

#### 4.3. Cinética de Reacción

Se realizó una cinética de reacción para entender el comportamiento de la disminución de DQO del efluente de celulosa que ocurre a partir de la reacción química del sistema UV/ $H_2O_2$  y así poder determinar el tiempo de reacción para los experimentos posteriores.

Esta cinética se realizó a una concentración alta de peróxido de hidrógeno de 1,7 g/L según lo utilizado por Catalkaya y Kargi (2007) y a valores de pH propios del agua residual de

celulosa por un tiempo total de 5 horas (Ahmed et al., 2009). Se tomaron muestras a los 30, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos para su posterior análisis de DQO.

#### 4.4. Experimentos de optimización de variables: Diseño Factorial

El diseño factorial es un diseño de experimentos en donde se estudian los efectos que varios factores pueden tener en una variable de respuesta. Esto permite entender cómo interactúan entre sí distintos factores y cómo estos pueden influir en los resultados de un experimento.

Para la optimización del sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se realizó mediante un diseño factorial 3<sup>2</sup>, este diseño en particular permite evaluar 2 factores (variables que se quieren optimizar) y 3 niveles en cada factor (condiciones experimentales a utilizar). En la tabla N°8 se pueden observar los factores y variable de respuesta considerados en este estudio.

**Tabla N°8:** Factores y variable de respuesta del POA.

<b>Factores</b>	<b>Unidades</b>
Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	mg/L
pH	-
<b>Variable de Respuesta</b>	<b>Unidades</b>
% de Remoción de DQO	%

Los niveles considerados para cada uno de los factores mencionados previamente se pueden observar en la tabla N°9.

**Tabla N°9:** Factores con sus respectivos niveles del POA.

<b>Factores</b>	<b>Niveles</b>		
A: Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	700	1200	1700
B: pH	7	8	9

Los factores con sus respectivos niveles fueron escogidos según antecedentes encontrados en la literatura en sistemas UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, los niveles altos de peróxidos fueron establecidos según lo utilizado por Catalkaya y Kargi en el 2007, los demás niveles fueron definidos según lo estudiado por Fonseca en 2010 y Ahmed en 2009. Una vez definido los factores, niveles a considerar y la variable de respuesta, se procede a realizar el diseño factorial a utilizar tal y como se presenta en la tabla N°10.

**Tabla N°10:** Diseño Factorial para el POA.

<b>N° EXPERIENCIA</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>Codificación</b>	
E1	0,7	7	-1	-1
E2	0,7	8	-1	0
E3	0,7	9	-1	1
E4	1,2	7	0	-1
E5	1,2	8	0	0
E6	1,2	9	0	1
E7	1,7	7	1	-1
E8	1,7	8	1	0
E9	1,7	9	1	1

Es importante destacar que se llevaron a cabo dos experimentos por cada experiencia, lo que resulta en un total de 18 experimentos. Realizar estos por duplicado permitió calcular la desviación estándar de los resultados obtenidos, y de esta forma cuantificar la variabilidad de los datos.

#### **4.5. Metodología de Superficie de Respuesta.**

A partir de los datos obtenidos del diseño factorial, se procedió a realizar el análisis estadístico mediante el software MINITAB 22. Para esto se utilizó la Metodología de Superficie de Respuesta, la cual es una metodología ampliamente utilizada para la optimización de parámetros operacionales. Para esto se realizó un Análisis de Datos

Exploratorio (EDA) donde se logró examinar y comprender rápidamente los datos obtenidos en la etapa de experimentación para determinar si los datos presentaban un comportamiento normal, además de identificar valores extremos o atípicos que puedan afectar a los resultados. Luego, se llevó a cabo un análisis de regresión, el cual entrega una serie de modelos matemáticos que muestran el comportamiento de una variable de respuesta a partir de los factores estudiados, este análisis también proporciona un Análisis de Varianza (ANOVA), en donde se logró reconocer qué factores y efectos influyen significativamente en las variables de respuesta. Por último, se realizó el gráfico de superficie de respuesta el cual muestra de manera bidimensional y tridimensional la región óptima a partir de los resultados obtenidos del diseño factorial y se logró estimar las condiciones óptimas del proceso para cada uno de los factores seleccionados a partir del tiempo de reacción seleccionado en la cinética de reacción.

#### **4.5.1. Validación de las condiciones óptimas**

Una vez encontradas las condiciones óptimas del proceso, es necesario verificar las condiciones óptimas predichas por el modelo, esto fue realizado mediante experimentación, por lo que nuevamente se llevó a cabo el proceso de oxidación avanzada por triplicado, para finalmente realizar las mediciones de DQO, DBO, pH y AOX correspondientes.

#### **4.6. Prueba de germinación**

La prueba de germinación es un procedimiento realizado en laboratorio que permite evaluar como la calidad del agua afecta a la germinación de las semillas. En el caso específico de este proyecto de investigación, la prueba de germinación de semillas fue utilizada para comparar la capacidad de reducción de la toxicidad del proceso de oxidación avanzada utilizando un sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para el tratamiento de aguas residuales de celulosa.

Para llevar a cabo este proceso, se dispuso en tres placas Petri un papel de germinación y sobre él se colocaron 10 semillas de trigo distribuidas uniformemente a lo largo de toda la placa, utilizando un total de 160 semillas. A la primera placa se le agregó 10 ml de agua que cumpla con la norma de riego NCh. 1.333 (Grupo Control), a la segunda placa Petri se le agregó 10 ml de las aguas residuales posterior al tratamiento secundario (Grupo Efluente) y a la última placa Petri se le agregó 10 ml del agua residual con las condiciones óptimas del

proceso (Grupo Óptimo). Este proceso fue replicado 6 veces para así obtener resultados estadísticos significativos (Neves et al., 2020).

Una vez terminado este proceso, las placas Petri fueron tapadas y luego se llevaron a incubación a temperatura constante entre  $20^{\circ}\text{C} \pm 2$  por 7 días sin presencia de luz. Una vez finalizado este tiempo se procedió a realizar el conteo de las semillas que fueron germinadas en cada placa y en cada grupo y la medición de la longitud del tallo y de la raíz principal de cada uno de estos (Neves et al., 2020).

Los resultados obtenidos fueron analizados mediante el programa R Studio. Para esto, primeramente fue necesario realizar un Análisis Exploratorio de Datos (EDA) que permitió analizar el conjunto de datos de manera general e identificar valores atípicos, en este caso, no se logró identificar ningún valor atípico por lo que se procedió al análisis estadístico el cual permitirá identificar si las distintas condiciones de riego presentan un impacto significativo en la germinación de semillas de trigo mediante un análisis de varianza (ANOVA) unidireccional una vía.

Para llevar a cabo el análisis ANOVA, es necesario que los datos cumplan con el supuesto de normalidad y homogeneidad de varianzas. La normalidad de los datos fue comprobada mediante la prueba de Shapiro-Wilk, el cual indicó que los datos no presentaban una distribución normal ( $p > 0,05$ ). Para cumplir con los requisitos de normalidad y homogeneidad de varianzas, se realizó una transformación logarítmica y transformación por raíz cuadrada para lograr normalizar los datos. A partir de las transformaciones previamente señaladas, no se logró obtener una distribución de datos normal, es por esto que se procede a ejecutar análisis no paramétrico Kruskal-Wallis seguido de la Test de Dunn para conocer qué grupos presentan diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).

#### **4.6.1. Índices de fitotoxicidad**

A partir de los datos obtenidos una vez finalizado la prueba de germinación, se calcularon cuatro índices de fitotoxicidad: germinación de semillas (SG), elongación de raíces (RE), índice de germinación (GI) e índice de crecimiento relativo (RGI) en base a las ecuaciones 7, 8, 9 y 10 respectivamente (Neves et al., 2020).

$$SG = \frac{(GS-GC)}{GC} \quad \dots(7)$$

$$RE = \frac{(RS-RC)}{RC} \quad \dots(8)$$

$$GI (\%) = \frac{GS}{GC} \times \frac{RS}{RC} \times 100 \quad \dots(9)$$

$$RGI = \frac{RS}{RC} \quad \dots(10)$$

Donde SG es la germinación de semillas, GS es el promedio de las semillas germinadas en la muestra, GC es el promedio de las semillas germinadas en el grupo control, RE es la elongación de las raíces (cm), RS es el promedio de la elongación de las raíces (cm) y RC es el promedio de la elongación de las raíces en el grupo control (cm).

De acuerdo a Neves et al. (2020):

- Germinación de Semillas (SG): pueden ser clasificados en baja toxicidad ( $0 > x \geq -0,25$ ), toxicidad moderada ( $-0,25 > x \geq -0,5$ ), toxicidad alta ( $-0,5 > x \geq -0,75$ ) o toxicidad muy alta ( $-0,75 > x \geq -1$ ).
- Elongación de Raíces (RE): valores sobre 0 señala estimulación en el crecimiento de las raíces.
- Índice de Germinación (GI): valores menores al 80% indican inhibición.
- Índice de Crecimiento Relativo (RGI): los valores se clasifican en inhibición ( $0 < x < 0,8$ ), no hay efectos significativos ( $0,8 \leq x \leq 1,2$ ) o estimulación en el crecimiento de las raíces ( $x > 1,2$ ).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Cinética de Reacción

La cinética de reacción se llevó a cabo a través de experimentos con el pH del efluente secundario de celulosa y añadiendo una concentración de 1,7 g/L de peróxido de hidrógeno. Esta cinética se utilizó para observar el comportamiento de la disminución del DQO del agua residual de celulosa a partir de las reacciones obtenidas por el sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

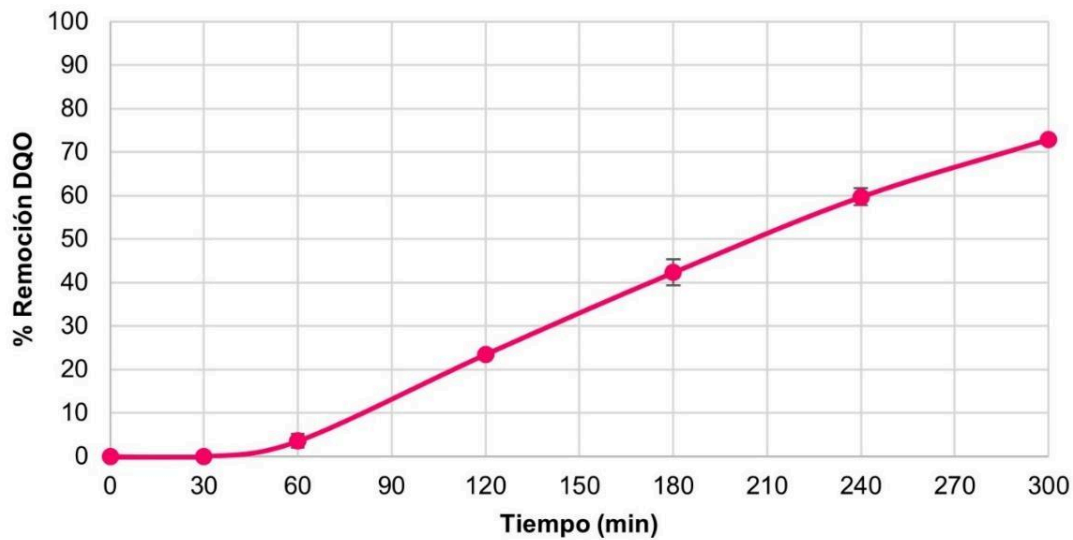
Es importante destacar que en este trabajo no se busca obtener la mineralización completa de los compuestos presentes en las aguas residuales de celulosa, sino que se busca que los compuestos tóxicos y recalcitrantes presentes se transformen químicamente en compuestos biodegradables.

A partir de los análisis realizados se elaboró la tabla N°11 con los resultados obtenidos para cada una de las muestras.

**Tabla 11:** Porcentaje de Remoción de DQO a partir de la cinética de reacción.

Tiempo (minutos)	% Remoción DQO 1	% Remoción DQO 2	Desv. Estándar
0	0	0	0
30	0	0,24	0,17
60	3,58	1,43	1,52
120	23,48	23,48	0
180	42,31	46,48	2,95
240	59,71	62,57	2,02
300	72,94	72,47	0,34

A partir de los resultados obtenidos, se realizó la gráfica de cinética de reacción en donde en el eje X se puede visualizar el tiempo en minutos y en el eje Y el porcentaje de remoción de DQO. La curva muestra cómo va aumentando la remoción del DQO a medida que avanza el tiempo.



**Figura N°8:** Cinética de reacción.

En la figura N°8, se puede visualizar que la remoción del DQO comienza a aumentar entre los 30 a 60 minutos. Luego de 300 minutos de tratamiento se logra obtener aproximadamente un 70% de remoción del DQO. Sin embargo, realizar experimentos a este tiempo resulta demasiado extenso, es por esto que se escogió un tiempo considerando la viabilidad del sistema en cuanto a uso de reactivos, tiempos de operación y la escalabilidad de estos experimentos en un contexto real de tratamiento.

En este caso, se escogió un tiempo de reacción de 210 minutos en donde se remueve aproximadamente el 50% del DQO presente en el agua residual de celulosa, ya que este tiempo se considera un tiempo adecuado para ser escalado a la realidad y coinciden con tiempos utilizados en trabajos previos tales como el de Fonseca et al. (2010) y similares a los utilizados por Araya-Vera (2023).

Según Ahmed et al., (2009), la degradación de los compuestos orgánicos empieza con la degradación de los compuestos derivados de la lignina y compuestos fenólicos para así obtener compuestos intermediarios que son compuestos aromáticos. Luego, los anillos

aromáticos de estos compuestos se abren formando ácidos carboxílicos y en las últimas etapas estos ácidos son mineralizados en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

## 5.2. Caracterización de aguas residuales de celulosa.

Los resultados obtenidos para la medición de parámetros previo al tratamiento con el proceso de oxidación avanzada con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de las aguas residuales de celulosa se presentan en la tabla N°12.

**Tabla N°12:** Análisis de las aguas residuales de celulosa.

Parámetros	Unidad	Resultados
pH	-	7,97 ± 0,19
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	332 ± 14,71
DBO	mg O <sub>2</sub> /L	2,1*
AOX	mg/L	3,7*

\*Análisis realizados por Laboratorio Centro EULA.

Se puede observar que los valores de pH obtenidos son cercanos a valores de 8, lo cual cumple dentro del rango establecido en el D.S 90. En cuanto a los valores de DQO, aún no se tiene normativa formal en Chile que regule el reúso de aguas residuales de este parámetro, sin embargo, la U.S-EPA fija valores de DQO de 210 mg O<sub>2</sub>/L para el reúso de aguas residuales los cuales son sobrepasados por las aguas residuales de celulosa utilizadas en este proyecto de investigación. Y, por último, se puede observar la presencia de compuestos AOX (Compuestos Orgánicos Halogenados) lo cual indica presencia de toxicidad en el agua residual de celulosa.

## 5.3. Diseño Factorial

Para determinar las condiciones óptimas a través del proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se procedió a realizar experimentos utilizando distintos valores de los parámetros a optimizar (pH y concentración inicial de peróxido de hidrógeno).

Los resultados obtenidos por los experimentos del diseño factorial se pueden visualizar en la tabla N°13.

**Tabla N°13:** Resultados de Diseño Factorial.

N° EXPERIMENTO	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] g/L	pH	% REMOCIÓN DQO 1	% REMOCIÓN DQO 2
E1	0,7	7	36,97	20,61
E2	0,7	8	55,45	44,55
E3	0,7	9	<b>23,94</b>	<b>26,06</b>
E4	1,2	7	<b>87,27</b>	<b>72,12</b>
E5	1,2	8	59,70	55,45
E6	1,2	9	41,21	58,48
E7	1,7	7	55,45	70,00
E8	1,7	8	54,24	58,48
E9	1,7	9	43,94	59,09

\*Cifras en rojo: Remociones más altas de DQO.

\*Cifras en negro: Remociones más bajas de DQO.

A partir de la tabla N°13, se puede observar que las remociones más altas de DQO se obtuvieron a concentraciones de 1,2 g/L de peróxido de hidrógeno y valores 7 de pH (Cifras en negro). Por el contrario, las menores remociones de DQO se obtuvieron a concentraciones de 0,7 g/L de peróxido de hidrógeno y a valores 9 de pH (Cifras en rojo).

Es importante destacar que, si bien en este proyecto de investigación no se realizó un seguimiento de la remoción de color de las aguas residuales de celulosa, en todos los experimentos se pudo visualizar un cambio en el color de estas aguas residuales, tal y como se puede observar en el Anexo 1, el cambio de color de estas aguas residuales de celulosa se debe a la descomposición de los derivados poliméricos en compuestos incoloros (Ahmed et al., 2009).

#### 5.4. Optimización del diseño factorial.

Los resultados obtenidos en la tabla N°13 fueron ingresados al programa MINITAB 22 para la interpretación de los resultados. A partir de los anterior, se procedió a realizar el análisis de regresión, donde se ajustó un modelo cuadrático ya que este presenta todas las interacciones posibles entre las variables a estudiar. El ajuste de los resultados se presenta en la tabla N°14.

**Tabla N°14:** Ajuste de datos para un modelo cuadrático.

R-cuadrado	66,50%
R-cuadrado ajustado	52,54%
R-cuadrado predictivo	24,88%

El modelo cuadrático obtenido se rige por la ecuación 11.

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoción DQO} = & -356 + 211,7 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ g/L} + 77,8 \text{ pH} - \\ & 66,6 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ g/L} * [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ g/L} - 5,05 \text{ pH} * \text{pH} - 3,71 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ g/L} * \text{pH} \end{aligned} \quad \dots (11)$$

Para observar qué variables afectan significativamente a la variable de respuesta ( $p < 0,05$ ), se presenta la tabla N°15.

**Tabla N°15:** Análisis de varianza para un modelo cuadrático para la remoción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

FUENTE	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor <i>p</i>
MODELO	5	3395,46	679,09	4,76	0,012
Lineal	2	2158,37	1079,18	7,57	0,007
<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] g/L</b>	<b>1</b>	<b>1487,86</b>	<b>1487,86</b>	<b>10,44</b>	<b>0,007</b>
<b>pH</b>	<b>1</b>	<b>670,51</b>	<b>670,51</b>	<b>4,70</b>	<b>0,051</b>
Cuadrado	2	1209,57	604,78	4,24	0,040
<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] g/L * [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] g/L</b>	<b>1</b>	<b>1107,56</b>	<b>1107,56</b>	<b>7,77</b>	<b>0,016</b>
pH * pH	1	102,01	102,01	0,72	0,414
Interacción de 2 factores	1	27,53	27,53	0,19	0,668
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] g/L * pH	1	27,53	27,53	0,19	0,668
Error	12	1710,58	142,55		
Falta de ajuste	3	1012,59	337,53	4,35	0,037
Error puro	9	698,00	77,56		
<b>TOTAL</b>	<b>17</b>	<b>5106,05</b>			

\*Cifras en negro: Variables que presentan un valor *p* significativo.

Las variables que presentan un valor significativo en la variable de respuesta son la concentración de peróxido de hidrógeno, el pH y la interacción cuadrática del peróxido de hidrógeno ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] g/L \* [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] g/L).

Como no todos los términos del modelo cuadrático afectan significativamente a la variable de respuesta, resulta necesario realizar un nuevo ajuste del modelo eliminando aquellos términos que presentan valores  $p < 0,05$ .

A partir del nuevo ajuste, resulta un modelo lineal más la interacción cuadrática del peróxido de hidrógeno. A partir de la tabla N°16, se puede observar el nuevo ajuste del modelo.

**Tabla N°16:** Ajuste de datos para un modelo lineal más el término cuadrático del peróxido de hidrógeno.

R-cuadrado	63,96%
R-cuadrado ajustado	56,24%
R-cuadrado predictivo	39,89%

Se puede observar que el ajuste del modelo mejora ligeramente, ya que los 3 valores de R-cuadrado se encuentran más cercanos entre sí a comparación del modelo cuadrático. La ecuación del nuevo modelo se presenta en la ecuación 12.

$$\% \text{ Remoción DQO} = -0,4 + 182,0 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ g/L} + 7,48 \text{ pH} - 66,6 [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ g/L} * [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ g/L} \quad \dots (12)$$

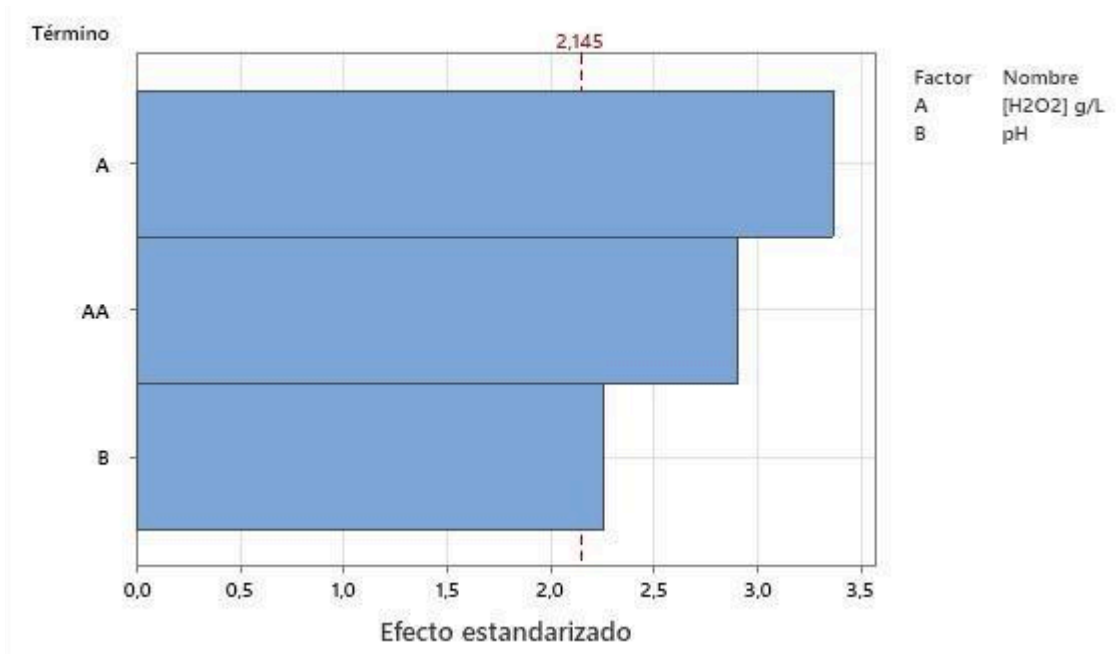
Para observar qué variables afectan significativamente a la variable de respuesta ( $p < 0,05$ ), se presenta la tabla N°17.

**Tabla N°17:** Análisis de varianza para un modelo lineal más término cuadrático del peróxido de hidrógeno para la remoción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

<b>FUENTE</b>	<b>GL</b>	<b>SC Ajust.</b>	<b>MC Ajust.</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor <i>p</i></b>
MODELO	3	3265,9	1088,64	8,28	0,002
<b>Lineal</b>	2	2158,4	1079,18	8,21	0,004
<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] g/L</b>	1	<b>1487,9</b>	<b>1487,9</b>	<b>11,32</b>	<b>0,005</b>
<b>pH</b>	1	<b>670,5</b>	<b>670,51</b>	<b>5,10</b>	<b>0,040</b>
<b>Cuadrado</b>	1	1107,6	1107,56	8,43	0,012
<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] g/L * [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] g/L</b>	1	<b>1107,6</b>	<b>1107,56</b>	<b>8,43</b>	<b>0,012</b>
Error	14	1840,1	131,44		
Falta de ajuste	5	1142,1	228,43	2,95	0,076
Error puro	9	698,0	77,56		
<b>TOTAL</b>	17	5106,0			

\*Cifras en negro: Variables que presentan un valor *p* significativo.

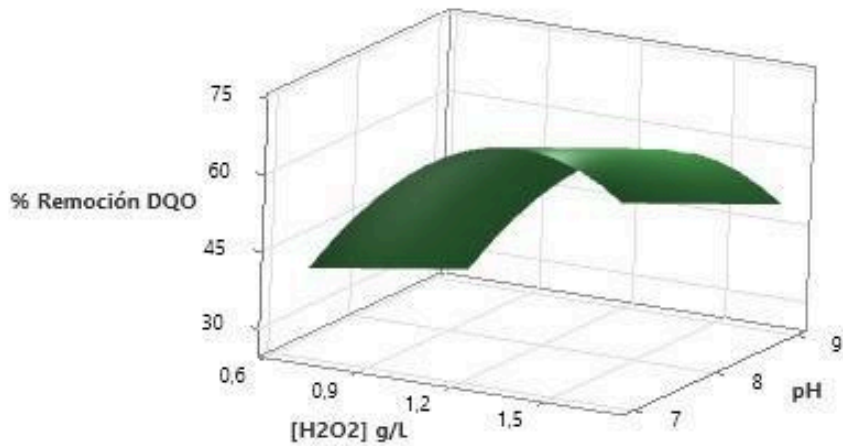
Se puede observar que, en este nuevo ajuste del modelo, todos los términos son significativos ( $p < 0,05$ ). Para observar cuales son las variables que presentan una mayor influencia en la variable de respuesta se realizó un Diagrama de Pareto, este diagrama permite identificar y priorizar las variables que afectan significativamente a la variable de respuesta de manera gráfica.



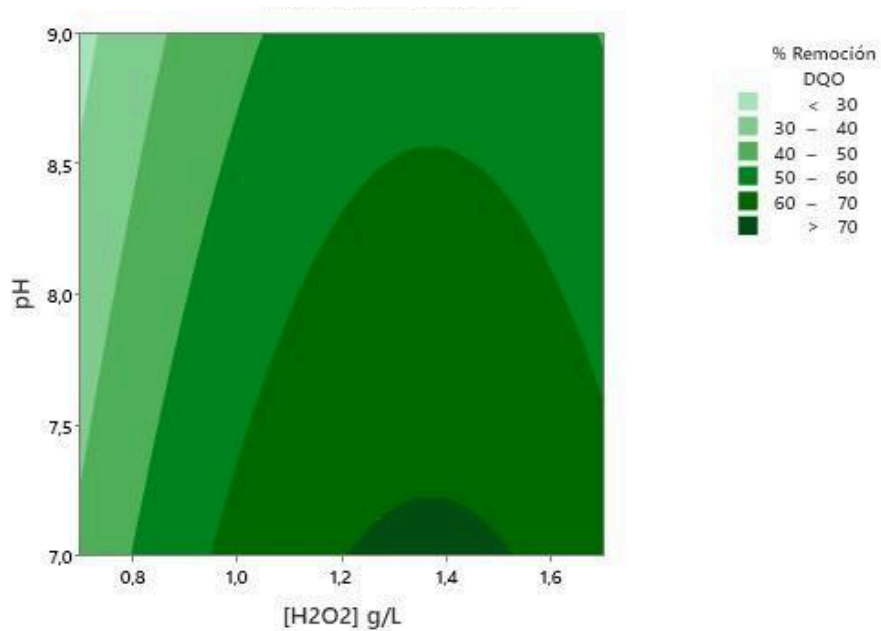
**Figura N°9:** Diagrama de Pareto para el porcentaje de remoción de DQO.

A partir de la figura N°9, se puede observar que la variable que más afecta a la remoción del DQO es la concentración de peróxido de hidrógeno, siguiendo de cerca el término cuadrático de la concentración de peróxido de hidrógeno y por último el pH, casi al borde de la línea de significancia, esto último resulta bastante relevante, ya que indica que la influencia del pH en la remoción del DQO es menor a la influencia de la concentración del peróxido de hidrógeno. Además, en este mismo gráfico se puede visualizar que la interacción que existe entre el pH y la concentración del peróxido de hidrógeno no es significativa, lo que sugiere que la variable pH no es una variable determinante en la remoción del DQO a comparación de la concentración del peróxido de hidrógeno.

Luego de ajustar el modelo visualizando que todos los términos son significativos ( $p < 0,05$ ), se procedió a realizar la gráfica de superficie de respuesta en conjunto con su proyección, el gráfico de contorno que se presentan en la figura N°10 y figura N°11 respectivamente.



**Figura N°10:** Gráfico de Superficie de Respuesta.



**Figura N°11:** Gráfico de contorno.

A partir de la figura N° 11, se puede observar que aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno desde 0,7 a 1,37 g/L conduce a la mejora de las remociones de DQO, esto puede suceder a causa de que aumenta la generación de radicales  $\text{OH}\cdot$ . Sin embargo, el aumento de la concentración de peróxido de hidrógeno superior a 1,37 g/L no aumenta considerablemente la remoción de DQO, puesto que se produce un exceso de radicales  $\text{OH}\cdot$  por un exceso en las concentraciones de peróxido de hidrógeno generando una serie de

reacciones químicas donde los radicales hidroxilos reaccionan entre ellos o con compuestos intermediarios (Ahmed et al., 2009).

En relación a la región óptima del sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se puede observar que esta se encuentra aproximadamente a concentraciones cercanas a 1,4 g/L de peróxido de hidrógeno y valores 7 de pH.

Después de obtener las gráficas de contorno, se le solicitó al programa que identificara las condiciones óptimas del sistema a los 210 minutos de tratamiento. El programa Minitab predijo las siguientes condiciones óptimas: 1,37 g/L de peróxido de hidrógeno y valores 7 de pH para así obtener un 71,71% de remoción de DQO.

Esto difiere por lo encontrado por autores en la literatura tales como Catalkaya y Kargi (2007) y Ahmed et al. (2009) en donde sus valores óptimos de pH fueron valores cercanos a 11. Esto puede suceder ya que, según Ahmed et al. (2009), los compuestos tóxicos y recalcitrantes presentes en las aguas residuales de celulosa pueden variar según el proceso productivo y la materia prima utilizada, lo cual puede haber ocasionado una variabilidad en los resultados.

Por otro lado, Fonseca et al. (2010) utilizó un agua residual de celulosa de Eucalipto utilizando el tratamiento foto-oxidativo en Brasil. Este autor indica que sus valores óptimos de pH son de 8, el cual es bastante similar al resultado obtenido en este proyecto. Sin embargo, es relevante destacar que, según la figura N°11, el pH no es un parámetro que influya de gran manera en la remoción de DQO.

De igual manera, resulta importante destacar que las condiciones óptimas fueron obtenidas solicitando al programa que entregara las remociones más altas de peróxido de hidrógeno según los resultados estudiados, sin embargo, según la gráfica de contorno, aún se pueden seguir obteniendo remociones altas de DQO (60-70%) utilizando las concentraciones de 1,37 g/L de peróxido de hidrógeno y utilizando el pH propio del agua residual de celulosa. En este sentido, se podría concluir que dependiendo de los objetivos de reuso de estas aguas residuales se debe establecer el valor de pH a utilizar, ya que si se llegan a utilizar estas aguas residuales para el riego agrícola, el objetivo de remoción de DQO será más alto por lo que se necesitarán más recursos para el ajuste de pH en comparación a los objetivos de

remoción para el reúso industrial en donde el objetivo de remoción de DQO no será tan alto por lo que se podrían permitir reducir costos en el ajuste de pH.

#### 5.4.1. Verificación de condiciones óptimas.

Una vez obtenidas las condiciones óptimas del proceso para un tratamiento a 210 minutos de tratamiento, se procedió a verificar estas condiciones óptimas mediante experimentación. Este proceso fue realizado por triplicado.

A partir de los resultados obtenidos se elaboró la siguiente tabla.

**Tabla N°18:** Resultado de la remoción de las variables estudiadas después del tratamiento óptimo.

Parámetro	Unidad	Valores previos al POA	Valores posterior al POA	% Remoción
pH	-	7,97 ± 0,19	7,33 ± 0,064	-
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	332 ± 14,71	83 ± 13,45	74,85 ± 4,08
DBO <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	2,1	7,07 ± 0,12	-
AOX	mg/L	3,7	0,925	75

Se puede observar una pequeña disminución en los valores de pH que va desde 7,97 a 7,33; esto puede suceder debido a que, en la degradación de compuestos recalcitrantes, estos se transforman en compuestos intermediarios antes de ser mineralizados, la acumulación de estos compuestos, específicamente de ácidos carboxílicos que son ligeramente más ácidos, puede provocar la disminución del pH al final del tratamiento (Ahmed et al., 2009).

También se puede visualizar que los valores de DQO pasaron de 332 a 83 mg O<sub>2</sub>/L obteniendo así una remoción de casi el 75%, indicando que el programa entrega predicciones certeras a partir de los resultados analizados a pesar de no presentar un ajuste alto de los datos.

En cuanto al  $\text{DBO}_5$ , se puede visualizar que hubo un aumento en su valor. Se sugiere que este resultado se debe a que los compuestos recalcitrantes fueron descompuestos en compuestos intermedarios que presentan una mayor biodegradabilidad.

Y, por último, en cuanto a los análisis de AOX, se puede observar que el resultado es una remoción del 75%, indicando una disminución considerable en la toxicidad de las aguas residuales de celulosa tratadas.

### 5.5. Prueba de germinación.

Respecto a los resultados generados en la prueba de germinación, se obtuvo que el porcentaje de germinación de semillas para cada uno de los grupos correspondientes “Control”, “Efluente secundario” y “Efluente optimizado” tal y como se puede observar en la tabla N°19, obteniendo un porcentaje de germinación de semillas similar en cada uno de los grupos estudiados. De igual manera, es importante destacar que la germinación de semillas para cada uno de los grupos es menor a la obtenida por Araya (2023) que alcanzó un 100% de germinación, se sugiere que esto pudo haber ocurrido debido a que las condiciones de almacenamiento de las semillas pueden haber afectado a la germinación de estas. Se recomienda repetir los experimentos con otra semilla.

**Tabla N°19:** Cantidad de semillas germinadas.

GRUPO	N° GERMINACIÓN DE SEMILLAS	% GERMINACIÓN DE SEMILLAS
Control	53	88,3% ± 1,60
Efluente secundario	52	86,7% ± 1,37
Efluente optimizado	52	86,7% ± 1,37

**Fuente:** *Elaboración propia.*

En relación a la longitud de las raíces de las semillas de trigo, se procedió a ejecutar la prueba de Kruskal-Wallis para analizar los resultados obtenidos. Esta prueba es utilizada para lograr determinar diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre los tres grupos estudiados en relación a la elongación de las raíces en semillas de trigo. En este caso el valor  $p$  fue de  $2,2e-16$  indicando que existen diferencias significativas entre al menos uno de los grupos, es

decir, que al menos uno de los tratamientos afecta significativamente en la elongación de las raíces.

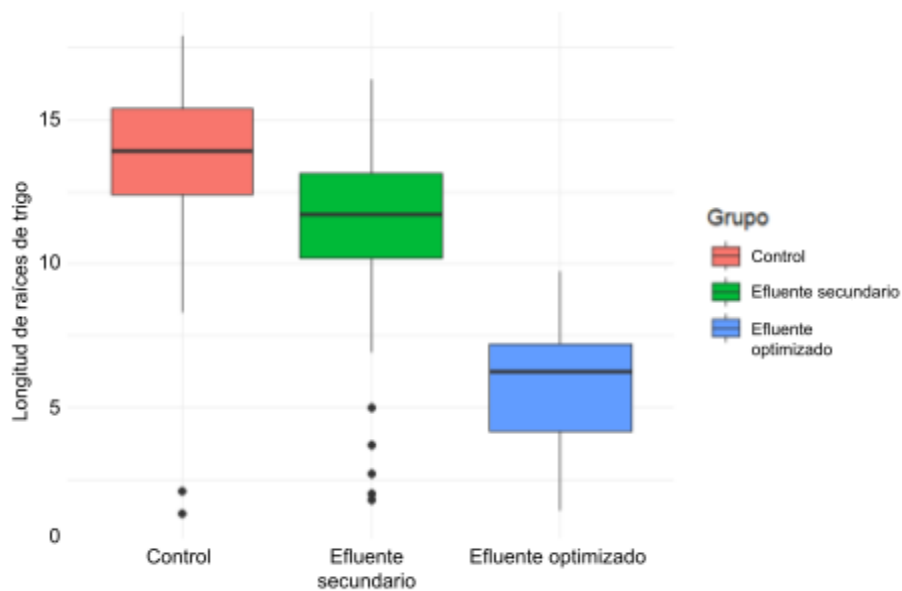
Para identificar cuales son los pares de grupos que presentan diferencias significativas, se aplica el test de Dunn cuyos resultados pueden ser visualizados en la tabla N°20. A partir de estos, se puede visualizar que todos los pares de grupos presentan diferencias significativas, lo cual indica que cada uno de los tratamientos aplicados impacta de manera significativa a la elongación de las raíces. Para conocer la causa de este impacto, se sugiere realizar investigaciones posteriores, como utilizar una especie de semilla distinta o realizar el mismo experimento considerando todo el ciclo de desarrollo de la planta.

**Tabla N°20:** Test de Dunn.

GRUPO	N° GERMINACIÓN DE SEMILLAS
Control	53
Efluente secundario	52
Efluente optimizado	52

**Fuente:** *Elaboración propia.*

En relación a la longitud de las raíces de las semillas de trigo, se realizó un diagrama de caja para poder visualizar de manera gráfica la comparación en el rendimiento de los tres grupos previamente mencionados (Figura N°12). En este, se puede observar una diferencia entre el grupo “Control” y Efluente secundario” a comparación del grupo de “Efluente optimizado”, siendo el grupo “Control” el que presenta un mayor rendimiento, seguido del “Efluente secundario” y finalmente el grupo “Efluente optimizado” que presentan valores medios de 11,8; 9,58 y 4,88 cm respectivamente.



**Figura N°12:** Comparación de la longitud de raíces de trigo según el grupo estudiado.

Fuente: *Elaboración propia.*

### 5.5.1. Índices de fitotoxicidad.

Finalmente, se procedió al cálculo de los índices de fitotoxicidad para cada uno de los grupos tal y como se muestra en la tabla N°21.

**Tabla N°21:** Índices de Fitotoxicidad.

ÍNDICE	EFLUENTE SECUNDARIO	EFLUENTE OPTIMIZADO
Germinación de Semillas (SG)	-0,0374	-0,0189
Índice de Germinación (GI)	77,62%	40,356%
Elongación de Raíces (RE)	-0,194	-0,589
Índice de Crecimiento Relativo (RGI)	0,806	0,411

Fuente: *Elaboración propia*

La Germinación de Semillas (SG) indica una muy baja toxicidad para ambos efluentes, ya que ambos presentan valores muy cercanos a 0, siendo el efluente optimizado el que presenta menor toxicidad en la germinación. Sin embargo, ocurre un cambio en el Índice de Germinación (GI), ya que si bien ambos efluentes presentan un efecto inhibitorio sobre la germinación, el efluente optimizado presenta un efecto inhibitorio más marcado en comparación al efluente secundario. Este comportamiento continúa durante la elongación de raíces (RE), donde el efluente secundario indica una toxicidad baja, mientras que el efluente optimizado señala una toxicidad alta; por lo que si bien efluente optimizado presenta mucha sensibilidad a la elongación de las raíces, esta no afecta significativamente a la germinación de las semillas. Y por último, el Índice de Crecimiento Relativo (RGI) señala que el efluente secundario se encuentra en el límite de no presentar efectos significativos y comenzar a mostrar un efecto inhibitorio, mientras que el efluente optimizado presenta un claro efecto inhibitorio (Neves, 2020).

Se sugiere que el principal factor que pudo haber afectado al proceso de elongación de las raíces es la composición del efluente optimizado. Se sugiere que compuestos tales como el peróxido de hidrógeno remanente o compuestos intermediarios generados durante el proceso de oxidación avanzada pueden haber influido en la elongación de las raíces. Así mismo, los valores de pH y minerales presentes también podrían haber provocado un efecto negativo en la elongación de raíces.

Si bien en este proyecto de investigación, el proceso de oxidación avanzada con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resulta perjudicial para la elongación de las raíces de semillas de trigo en etapas tempranas del desarrollo de la plántula, se sugiere considerar la opción de implementar el riego con agua potable para el desarrollo temprano de la plántula y luego utilizar el riego del efluente optimizado en etapas posteriores del desarrollo de la planta.

## 6. CONCLUSIONES

El comportamiento de la cinética de reacción indica que trabajando con una concentración de peróxido de hidrógeno de 1,7 g/L y pH del efluente secundario del agua residual de celulosa, tras 300 minutos de tratamiento se logra obtener una remoción del 70% del DQO, sin embargo, se escogió un tiempo de reacción de 210 minutos considerándolo un tiempo más adecuado para ser escalado a la realidad.

Por otro lado, las condiciones óptimas predichas por el modelo ajustado a los 210 minutos de tratamiento a través de la implementación y optimización del sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando la MSR son: una concentración de peróxido de hidrógeno de 1,37 g/L y un valor pH de 7 para así obtener una remoción del DQO del 71%, en la verificación de las condiciones óptimas del modelo se obtuvieron remociones de DQO del 74%, lo que indica predicciones certeras por parte del modelo.

Las condiciones óptimas de las variables de peróxido de hidrógeno y el pH permiten disminuir la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizado del tratamiento de aguas residuales de celulosa de la región Ñuble desde 1,7 g/L a 1,37 g/L obteniendo un rendimiento más alto que el utilizado a concentraciones altas de peróxido de hidrógeno.

Si bien el pH es un factor significativo en el tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de algunos autores tales como Catalkaya & Kargi (2008) y Ahmed et al. (2009); en este trabajo, el pH es un parámetro que no altera de manera significativa los resultados obtenidos.

En cuanto a la prueba de germinación, el efluente optimizado presenta una buena germinación en las semillas, sin embargo, presenta una baja elongación de las raíces a comparación del efluente secundario, afectando de manera significativa al desarrollo de la plántula. A partir de estos resultados se puede dar respuesta a la pregunta de investigación, donde no se recomienda el uso de agua residual tratada con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que fue optimizada para el riego agrícola en etapas tempranas del desarrollo de la plántula, sin embargo, sería interesante investigar el uso de agua potable para el desarrollo temprano de las plántulas para posteriormente utilizar el agua residual tratada para las etapas posteriores del crecimiento de la planta para evaluar sus efectos.

Resulta importante destacar que este proyecto representa una primera aproximación para evaluar si este tipo de tratamiento puede llegar a ser implementado en un futuro. Sin embargo, resulta necesario analizar una mayor cantidad de aspectos y parámetros, como los aspectos técnico-económicos, el color, la biodegradabilidad y dosis UV, para determinar su viabilidad futura.

## 7. CONTRIBUCIÓN A LOS ODS

A continuación se presentarán los ODS a los que contribuye este proyecto de investigación con sus respectivas metas.

**7.1. ODS 6:** Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos.

- **Meta 6.3.** De aquí a 2030, mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación, eliminando el vertimiento y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, reduciendo a la mitad el porcentaje de aguas residuales sin tratar y aumentando considerablemente el reciclado y la reutilización sin riesgos a nivel mundial.

**7.2. ODS 12:** Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles.

- **Meta 12.4.** De aquí a 2020, lograr la gestión ecológicamente racional de los productos químicos y de todos los desechos a lo largo de su ciclo de vida, de conformidad con los marcos internacionales convenidos, y reducir significativamente su liberación a la atmósfera, el agua y el suelo a fin de minimizar sus efectos adversos en la salud humana y el medio ambiente.
- **Meta 12.5.** De aquí a 2030, reducir considerablemente la generación de desechos mediante actividades de prevención, reducción, reciclado y reutilización.

**7.3. ODS 13:** Adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos.

- **Meta 13.1.** Fortalecer la resiliencia y la capacidad de adaptación a los riesgos relacionados con el clima y los desastres naturales en todos los países.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmed, B., Mohamed, H., Limem, E., & Nasr, B. (2009). *Degradation and mineralization of organic pollutants contained in actual pulp and paper mill wastewaters by a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process*. *Industrial & engineering chemistry research*, 48(7), 3370-3379.
- Aquae. (2021). *Efectos del cambio climático sobre el agua*. Fundación Aquae. Recuperado el 22 de noviembre de 2023, de <https://www.fundacionaquae.org/agua-cambio-climatico-efectos/>
- Araya-Vera, J. (2023). Evaluación del cambio en la toxicidad del efluente secundario de celulosa tratado con procedimiento de oxidación avanzada en cultivos agrícolas. Tesis pregrado. Universidad de Concepción.
- Baeza, E. (2017). *Técnicas y métodos de tratamiento para diferentes tipos de aguas residuales*. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile.
- Bajpai, P. (2015). *Green chemistry and sustainability in pulp and paper industry*. Springer.
- BBC. (2019). *¿Cuán probable es que tu país sufra escasez de agua?* BBC News Mundo. Recuperado el 30 de octubre de 2023, de <https://www.bbc.com/mundo/noticias-49251961>
- BCN. (2021). *Escasez hídrica en Chile y las proyecciones del recurso*. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile.
- BCN. (2023). *Normas de calidad para aguas residuales tratadas destinadas a diferentes usos: Casos de Chile, España, Australia e Israel*. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile.
- Botelho Ruas, D., Rodríguez Chaparro, T., & Cleto Pires, E. (2012). Advanced oxidation process H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV combined with anaerobic digestion to remove chlorinated organics from bleached Kraft pulp mill wastewater. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (63), 43-54.
- Calafiore, G. C., & El Ghaoui, L. (2014). *Optimization models*. Cambridge university press.
- Catalkaya, E. C., & Kargi, F. (2007). Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of hazardous materials*, 139(2), 244-253.

- Carvalho, A. (2022). Evaluación ambiental de la pulpa de celulosa blanqueada, fibra corta, en Chile. Universidad del Bío-Bío, Chile.
- Catalkaya, E. C., & Kargi, F. (2008). Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals. *Journal of Environmental Management*, 87(3), 396-404.
- Celulosa Arauco y Constitución S.A. (2022). *Décimo Segundo Informe Anual: Resumen del Plan de Seguimiento Ambiental R.E. N°051/2006*. En SNIFA.  
<https://snifa.sma.gob.cl/SeguimientoAmbiental/Ficha/1008061>
- Celulosa Arauco y Constitución S.A. (2009). Declaración de Impacto Ambiental: Optimización planta Nueva Aldea. SEA.
- Centro de Ciencia del Clima y la Resiliencia (CR)2. (2016). *La mega sequía 2010-2015: Una lección para el futuro*. CR2.
- Del Castillo, E. (2007). *Process optimization: a statistical approach*. (Vol. 105). Springer Science & Business Media.
- Delafuent-García AC, Vives-Vidal M, Mestre-Marcé M, Morató-Matas C. Depuración de aguas y residuales, Ozone Systems. Barcelona: TRAT-AR; 1995
- Di Salvatore, M., Carafa, A. M., & Carratu, G. (2008). Assessment of heavy metals phytotoxicity using seed germination and root elongation tests: A comparison of two growth substrates. *Chemosphere*, 73(9), 1461-1464.
- Diez, M. C., Castillo, G., Aguilar, L., Vidal, G., & Mora, M. L. (2002). Operational factors and nutrient effects on activated sludge treatment of Pinus radiata Kraft mill wastewater. *Bioresource Technology*, 83(2), 131-138.
- Dimane, F., & El Hammoudani, Y. (2021). Assessment of quality and potential reuse of wastewater treated with conventional activated sludge. *Materials Today: Proceedings*, 45, 7742-7746.
- Dirección Meteorológica de Chile. (2021). *Reporte de la evolución del clima en Chile*. Ministerio Medio Ambiente. Santiago, Chile.

- Dirección Meteorológica de Chile. (2022). *Reporte anual de la evolución del clima en Chile*. Ministerio Medio Ambiente. Santiago, Chile.
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, 2016, 3-26.
- Donoso, G., & Rivera, D. (2020). Desafíos del reúso de aguas residuales tratadas en Chile. *Gestión de Aguas Residuales: Vertimiento, Tratamiento Y Reutilización*; Cairampoma, A., Villegas, P., Eds, 71-88.
- FAO (2017). *Water pollution from agriculture: a global review*. FAO. Rome, 29.
- FCh. (2016). *Aguas residuales como nueva fuente de agua*. Fundación Chile. Valparaíso, Chile.
- Fito, J., & Van Hulle, S. W. H. (2020). Wastewater reclamation and reuse potentials in agriculture: towards environmental sustainability. *Environment Development and Sustainability*, 23(3), 2949–2972. <https://doi.org/10.1007/s10668-020-00732-y>
- Garreaud, R. D., Alvarez-Garretón, C., Barichivich, J., Boisier, J. P., Christie, D., Galleguillos, M., ... & Zambrano-Bigiarini, M. (2017). The 2010–2015 megadrought in central Chile: Impacts on regional hydroclimate and vegetation. *Hydrology and earth system sciences*, 21(12), 6307-6327.
- Garreaud, R. D., Boisier, J. P., Rondanelli, R., Montecinos, A., Sepúlveda, H. H., & Veloso-Aguila, D. (2020). The central Chile mega drought (2010–2018): a climate dynamics perspective. *International Journal of Climatology*, 40(1), 421-439.
- Gutiérrez, H., & De La Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. 2° edición. McGraw-Hill.
- Guzmán, P. (2012). *Disminución del clorato residual en efluentes de pulpa de eucalipto, mediante la evaluación del consumo de dióxido de cloro en las etapas ácidas del proceso de blanqueo*. Tesis Pregrado. Universidad de Concepción, Chile.

- Hermosilla, D., Merayo, N., Gascó, A., & Blanco, Á. (2015). The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 168-191.
- Hernández, L. (2015). Evaluación de la toxicidad de efluentes de celulosa Kraft expuestos a derrames de licor negro. Tesis Pregrado. Universidad de Concepción, Chile.
- Hofste, R.W., Reig, P. & Schleifer, L. (2019) 17 Countries, Home to One-Quarter of the World's Population, Face Extremely High Water Stress.  
<https://www.wri.org/insights/17-countries-home-one-quarter-worlds-population-face-extremely-high-water-stress>
- INFOR. (2021). El sector forestal chileno 2023. Recuperado el 20 de febrero de 2024, en <https://wef.infor.cl/index.php/publicaciones/boletines-estadisticos/folleto-sector-forestal-chileno>
- INFOR. (2023). El sector forestal chileno 2023. Recuperado el 20 de febrero de 2024, en <https://wef.infor.cl/index.php/publicaciones/boletines-estadisticos/folleto-sector-forestal-chileno>
- Kansal, S. K., Singh, M., & Sud, D. (2008). Effluent quality at Kraft/soda agro-based paper mills and its treatment using a heterogeneous photocatalytic system. *Desalination*, 228(1-3), 183-190.
- Kumar, P., Kumar, S., Bhardwaj, N. K., & Choudhary, A. K. (2011). Advanced oxidation of pulp and paper industry effluent. In Proceedings of the 2011 International Conference on Environmental and Agriculture Engineering (ICEAE 2011). 29-31.
- López, J. (2013). Optimización multiobjetivo: aplicaciones a problemas del mundo real. Buenos Aires, Argentina, Universidad Nacional de la Plata.
- Maddocks, A., Young, R. S., Reig, P. (2015). *Ranking the World's Most Water-Stressed Countries in 2040*. World Resources Institute.
- Mondal, B., Adak, A., & Datta, P. (2019). Degradation of anionic surfactant in municipal wastewater by UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Process optimization using response surface methodology. *Journal Of Photochemistry And Photobiology. A, Chemistry (Print)*, 375, 237-243.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.030>

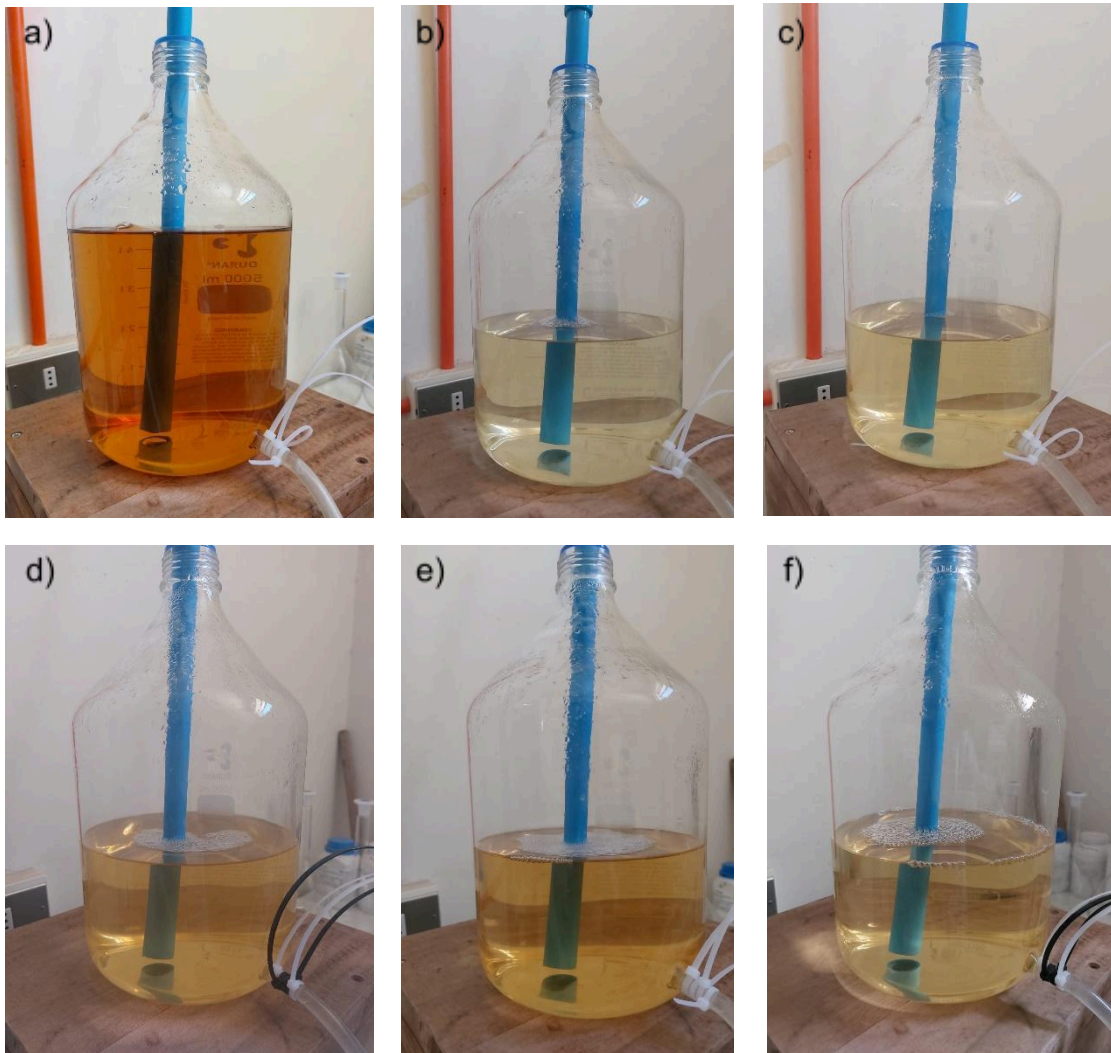
- Mounteer, A. H., Pereira, R. O., Morais, A. A., Ruas, D. B., Silveira, D. S. A., Viana, D. B., & Medeiros, R. C. (2007). Advanced oxidation of bleached eucalypt Kraft pulp mill effluent. *Water Science and Technology*, 55(6), 109-116.
- Naciones Unidas. (2021). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2021: El valor del agua*. UNESCO, París.
- Neves, L. C., de Souza, J. B., de Souza Vidal, C. M., Herbert, L. T., de Souza, K. V., Martins, K. G., & Young, B. J. (2020). Phytotoxicity indexes and removal of color, COD, phenols and ISA from pulp and paper mill wastewater post-treated by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton. *Ecotoxicology and environmental safety*, 202, 110939.
- Nieto Ugarte, R., & Huaman Lustre, J. J. (2019). Optimización de los parámetros operacionales del proceso de oxidación avanzada en el tratamiento de las aguas residuales provenientes de un matadero de porcinos. Perú.
- Ofori, S., Puškáčová, A., Růžičková, I., & Wanner, J. (2021). Treated wastewater reuse for irrigation: Pros and cons. *The Science of the Total Environment*, 760, 144026. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144026>
- Pan, M., & Chu, L. M. (2016). Phytotoxicity of veterinary antibiotics to seed germination and root elongation of crops. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 126, 228-237.
- Peralta-Zamora, P., Wypych, F., Carneiro, L. M., & Vaz, S. R. (2004). Remediation of phenol, lignin and paper effluents by advanced oxidative processes. *Environmental technology*, 25(12), 1331-1339.
- Rey, M. S. G. (2010). *La escasez de Agua en el mundo y la importancia del Acuífero Guaraní para Sudamérica: Relación abundancia-escasez*. CAEI.

- Reyes Prado, M. A. (2020). Recuperación de nutrientes de aguas residuales agrícolas de Sinaloa mediante un sistema de tratamiento sustentado en un proceso de oxidación avanzada. Tesis de posgrado. Instituto Tecnológico de Culiacán, México.
- Reyes-Prado, M. A., Ramírez-Pereda, B., Ramírez, K., Huitrón, V. G., Rodríguez-Mata, A. E., Uriarte Aceves, P. M., & Amabilis-Sosa, L. E. (2022). Recuperación de nutrientes y degradación de materia orgánica de agua residual agrícola por medio de un sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimizado. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 38.
- Rojas, R. (2002). Sistemas de tratamiento de aguas residuales. *Gestión integral de tratamiento de aguas residuales*, 1(1), 8-15.
- Rustagi, J. S. (2014). *Optimization techniques in statistics*. Elsevier.
- Sagastume, J. M. M., Martínez, C. M., Higareda, B. L. R., & Robles, A. N. (2023). Tratamiento y reúso de agua residual municipal: Metodología para estimar el potencial de reúso en una región y evaluar el desempeño de plantas de tratamiento. [10.22201/iingen.9786073082693e.2023](https://doi.org/10.22201/iingen.9786073082693e.2023)
- Silva, A., Monge, S. B., Bengoa, C., Torres-Pinto, A., & Ribeiro, R. S. (2018). Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales.
- Secretaría Ejecutiva del Consejo Nacional de Innovación para el Desarrollo (CNID). (2016). *Ciencia e Innovación para los Desafíos del Agua en Chile*. Ministerio de Agricultura. Santiago, Chile.
- Statista. (2023). Distribution of wood pulp exports worldwide in 2022, by country. Recuperado el 17 de enero de 2024, en <https://www.statista.com/statistics/1332474/global-distribution-of-wood-pulp-exports-by-country/>
- Terán Solíz, M. C. (2016). *Estudio de la aplicación de procesos de oxidación avanzada a aguas contaminadas* (Bachelor's thesis, Universitat Politècnica de Catalunya).
- Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H. D., & Peral, J. (2003). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, 53(10), 1211-1220.

- Ungureanu, N., Vlăduț, V., & Voicu, G. (2020). Water scarcity and wastewater reuse in crop irrigation. *Sustainability*, 12(21), 9055. <https://doi.org/10.3390/su12219055>
- Vera-Puerto, I., Valdés, H., Bueno, M., Correa, C., Olave, J., Carrasco-Benavides, M., Schiappacasse, F., & Arias, C. A. (2022). Reclamation of treated wastewater for irrigation in Chile: perspectives of the current state and challenges. *Water*, 14(4), 627. <https://doi.org/10.3390/w14040627>
- WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas). (2017). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado*. París, UNESCO.
- Zaror, C. Z. (2002). *Introducción a la ingeniería ambiental para la industria de procesos*. Universidad de Concepción.

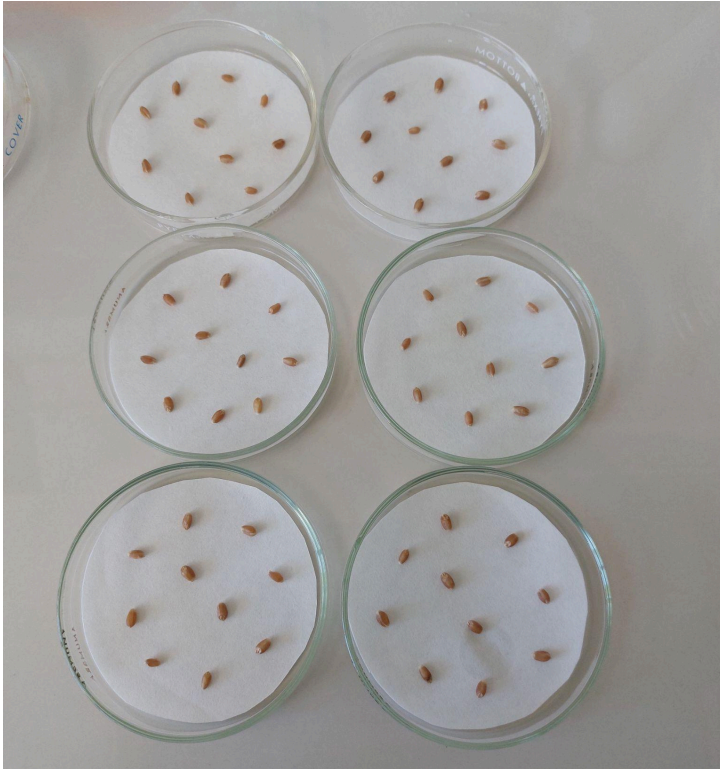
## 9. ANEXOS

### 9.1. Anexo 1.



**Figura N°13:** Experimentos realizados a partir de las condiciones experimentales planteadas en el diseño factorial. a) Efluente secundario de celulosa. b)  $[H_2O_2]=1,7$  g/L y pH=7. c)  $[H_2O_2]=1,7$  g/L y pH=9. d)  $[H_2O_2]=0,7$  g/L y pH=9. e)  $[H_2O_2]=0,7$  g/L y pH=7. f)  $[H_2O_2]=1,2$  g/L y pH=8.

## 8.2. Anexo 2



**Figura N°14:** Realización de la prueba de germinación.

### 8.3. Anexo 3



**Figura N°15:** Resultado de la prueba de germinación (grupo control).