

REF: Expediente sancionatorio N° D-001-2016.

MAT: Acompaña nuevo informe técnico.

Cristián Franz Thorud
Superintendente del Medio Ambiente
Presente



FELIPE GUZMÁN RENCORET, en representación de **CELULOSA ARAUCO Y CONSTITUCIÓN S.A. ("Arauco")**, ambos domiciliados para estos efectos en Avenida El Golf N°150, piso 14, comuna de Las Condes, Santiago, al señor Superintendente del Medio Ambiente respetuosamente digo:

Complementando las presentaciones efectuadas en forma previa en el proceso, que ya aportaron abundante evidencia técnica para desvirtuar las conclusiones contenidas en la Resolución Exenta N° 1487, de 15 de diciembre de 2017, de la Superintendencia del Medio Ambiente ("**SMA**"), en particular, respecto de los cargos N°s 1 y 2, logrando ya acreditar, conforme a las reglas de la sana crítica, que el rebase controlado de licor verde y dirigido (como último recurso) al sistema de tratamiento de efluentes de Planta Valdivia el día 17 de enero de 2014 no afectó la calidad del efluente ni pudo provocar la mortandad de peces evidenciada a partir del mismo día 17 de enero de 2014 en el río Cruces, mediante el presente solicito se sirva tener por acompañado un nuevo informe técnico que llega a conclusiones similares a la evidencia aportada, abordando la dilución y depuración de dicho rebase en el referido sistema de tratamiento de efluentes, y la ausencia de afectación alguna a la normal operación de los sistemas primario, secundario y terciario.

Tal como hemos señalado, el licor verde dirigido al sistema de tratamiento de efluentes fue totalmente diluido y degradado en éste, y no tuvo la susceptibilidad de afectar su normal operación. A objeto de acreditar lo anterior y, en particular, el efecto de la dilución, además del informe ya presentado el día 6 de marzo pasado¹, se acompaña informe técnico titulado "**Evaluación Ambiental del Evento de Pérdida de Licor Verde**

¹ Informe técnico titulado "**Modelación Hidráulica Planta de Tratamiento de Efluentes Celulosa Arauco en Valdivia**", de fecha 9 de febrero de 2018, suscrito por el Ingeniero Civil Hidráulico M.Sc. don Juan Carlos Domínguez Vilaza.

Vafj

para el Sistema de Tratamiento de Efluentes en Planta Valdivia", de fecha 12 de Febrero de 2018, suscrito por don Celso E.B. Foelkel. Entre otros títulos, el Dr. Foelkel es Ingeniero Agrónomo con especialización en silvicultura, Máster en la Universidad del Estado de Nueva York (*College of Environmental Science*), Syracuse, Estados Unidos, y Doctor Honoris Causa Universidad Federal de Santa María, Río Grande do Sul, Brasil.

Este informe, luego de analizar la caracterización del licor verde, sus potenciales efectos sobre los microorganismos del sistema de tratamiento de efluentes, realizar ensayos de laboratorio y revisar los registros de datos de Planta Valdivia, evaluó la efectividad y eficiencia de la depuración del sistema del referido sistema de tratamiento de efluentes, concluyendo lo siguiente (lo subrayado es nuestro):

5.1. No hay dudas que ocurrió un evento operacional distinto en el día 17.01.2014, el que significó detenciones en algunas áreas de la planta y llegada de licor verde al sistema de tratamiento de efluentes.

5.2. Las consecuencias de un evento como éste fueron absorbidas y controladas por el sistema de tratamiento de efluentes de Planta Valdivia.

5.3. Este evento fue de corta duración, pero la salida completa de cada uno de los componentes del licor verde puede haber tomado algunos días, principalmente en función del altísimo grado de dilución del líquido que transitó por la planta de tratamiento de efluentes.

5.4. El Sistema de Tratamiento de Efluentes de Planta Valdivia ha sido diseñado de tal manera que es capaz de absorber y controlar eventos que causan alteraciones y variaciones en la calidad del efluente recibido. Se entiende que su operación estuvo adecuada durante el periodo del evento.

5.5. En función de las altas tasas de dilución y del mantenimiento de la actividad microbiológica del Sistema de Tratamiento de Efluentes, no existen indicaciones de alteraciones en los parámetros normales de calidad del efluente final tratado.

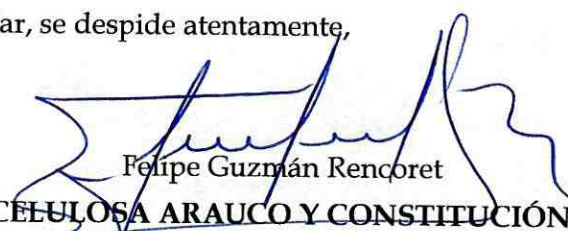
5.6. No existen datos disponibles sobre las concentraciones de sulfuro, sulfato, carbonato y "dregs" en el efluente final tratado, porque no se efectúan en forma rutinarias. Por lo

20/12

tanto, todas las consideraciones terminan siendo derivadas del mejor conocimiento disponible y de suposición de desempeños adecuados con base en los demás parámetros de calidad de efluente (pH, conductividad, DQO, sólidos suspendidos, potencial redox, reducción de cloratos, etc.)”.

Por anterior, cabe concluir que la totalidad de los componentes del licor verde que ingresaron al sistema de tratamiento de efluentes –incluso en el caso de considerar que el volumen de 27,61 m³ indicado por la SMA fuera correcto (que no lo es)-, fueron neutralizados, diluidos y depurados, resultando compuestos totalmente inocuos para el medio ambiente, y no afectaron la normal operación de este sistema de tratamiento.

Sin otro particular, se despide atentamente,


Felipe Guzmán Rencoret
p.p. **CELULOSA ARAUCO Y CONSTITUCIÓN S.A.** *VRP*

VRP

Evaluación Ambiental del Evento de Pérdida de Licor Verde para el Sistema de Tratamiento de Efluentes en Planta Valdivia

Celso E. B. Foelkel

www.celso-foelkel.com.br

1. Descripción del problema y objetivos de este informe

Teniendo en consideración el evento operacional en la fábrica de celulosa de la empresa CELCO - Celulosa Arauco y Constitución S. A., ubicada en la localidad de Mariquina, Región de Los Ríos, Chile, en enero de 2014, consistente con los efectos para ese informe, representado por la llegada de un volumen cuestionado de licor verde kraft en el Sistema de Tratamiento de Efluentes (STE), se optó por analizar este evento operacional a través de las siguientes opciones técnicas:

- Caracterización del licor verde kraft y de sus componentes, evaluando simultáneamente el potencial de efecto de los mismos sobre los microorganismos del tratamiento secundario en su efectividad para tratar los efluentes.
- Desarrollo de ensayos de laboratorio a través de mezclas de diversas combinaciones de los efluentes típicos de la fábrica con el licor verde. Se acompañaron y midieron las siguientes variables cualitativas de los efluentes, licor verde y mezclas diluidas: pH y conductividad. Estas mezclas y consecuentes diluciones del licor verde se diseñaron sobre la base de situaciones de rutina operativa de la fábrica de Valdivia. El objetivo fue de averiguar posibles efectos dañinos de la mezcla de efluentes con licor verde en pH y conductividad, una vez que esas dos propiedades podrían afectar la efectividad y eficiencia de la colonia de microorganismos del sistema secundario biológico de tratamiento de efluentes de Planta Valdivia.
- Análisis de los registros de datos y eventos operacionales de la fábrica en términos de sus principales efluentes. La finalidad fue evaluar el desempeño y eficiencia depuradora del sistema de tratamiento de efluentes en relación a las sustancias químicas agregadas por la llegada del licor verde.
- Generación de observaciones técnicas y comentarios con el fin de mejorar el entendimiento sobre el evento y sobre la eficiencia del

sistema de tratamiento de efluentes para controlar y abatir las sustancias químicas correspondientes.

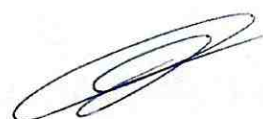
2. Caracterización del licor verde kraft y de sus componentes derivados al sistema de tratamiento de efluentes de Planta Valdivia

El licor verde kraft es un líquido muy cáustico y concentrado, que contiene cuatro compuestos químicos, siendo los principales carbonato de sodio y sulfuro de sodio y, en menor proporción, sulfato de sodio e hidróxido de sodio y un residual en forma de partículas pequeñas y decantables ("dregs"). Se trata de un producto intermedio del proceso de recuperación de productos químicos de las plantas de celulosa kraft. El objetivo de la recuperación es permitir que el proceso de producción de celulosa pueda reutilizar esos valiosos productos químicos y aprovechar la energía calorífica presente en los compuestos orgánicos de la madera y que han sido solubilizados. El licor verde es un producto intermedio mayoritariamente químico, pues la fracción orgánica de su licor predecesor (licor negro) ya fue quemada en la caldera de recuperación.

El licor verde resulta de la disolución de los minerales fundidos ("smelt") de la caldera de recuperación en un filtrado acuoso que se envía a través de un sistema también cerrado por el área de caustificación y el horno de cal.

Este fundido además de los cuatro componentes químicos (arriba mencionados) también posee una impureza conocida como "dregs", que se asemeja a un polvo negro de café. El "dregs" se compone de partículas organominerales (aproximadamente 60-70% de material mineral y 30-40% de materia orgánica). La composición del "dregs" depende mucho de la eficiencia de lavado del polvo y de eventual mezcla con otros residuos sólidos del proceso. Por su contenido de carbono orgánico, dimensiones de partículas y gracias a la manera como el "dregs" se genera en la caldera de recuperación, se comporta como una especie de carbón activado. Eso significa que tiene capacidad de adsorción de iones minerales y orgánicos (*1; *2). El "dregs" tiene alta capacidad de retener iones, que están presentes en el proceso, tales como: sodio, potasio, magnesio, hierro, manganeso, etc. (*10). También tiene participación en el tratamiento, porque permite mejorar la formación del floculo biológico, en el sistema secundario del tratamiento por lodo activado (*3; *4).

El licor verde y sus constituyentes son característicos de todas las fábricas que se utilizan del proceso kraft para la producción de celulosa. La soda cáustica (hidróxido de sodio), el carbonato de sodio, el sulfuro de sodio y el sulfato de sodio aparecen en prácticamente todos los filtrados y efluentes alcalinos, en concentraciones variadas según el diseño del proceso, las

 2

materias primas y la operación de los sistemas de fabricación. Por lo tanto, no se trata de elementos extraños o desconocidos a los fabricantes de celulosa, investigadores y autoridades controladoras y licenciadoras ambientales.

En el proceso kraft de producción de pulpa, el "dregs" del licor verde es removido del sistema de forma individual o conjuntamente con otros residuos sólidos (lodo de cal y "grits"). La separación del mismo puede ser hecha por decantación o filtración del licor verde. Todos o cada uno de esos residuos sólidos han tenido razonable nivel de utilización agrícola o forestal (correctores de acidez del suelo), o industrial (producción de cemento, ladrillos, neutralizantes de contaminantes, carbón activado para absorción de contaminantes, etc.) (*4).

Tabla 01: Composición química aproximada del licor verde kraft de Planta Valdivia

Componentes	Concentraciones (g/litro o kg/m ³)
Na ₂ CO ₃ (como tal)	146,9
Na ₂ S (como tal)	57,1
Na ₂ SO ₄ (como tal)	9,4
NaOH (como tal)	8,1
"Dregs" (como sólidos secos)	0,87

Todos los componentes del licor verde que se pierden y que podrían ser contaminantes por las plantas kraft son modificados por el procesamiento industrial y por los sistemas de tratamiento de efluentes:

- Los "dregs" se lavan, son prensados o filtrados y se venden como subproductos o destinados a los vertederos industriales. Es muy común su uso en aplicaciones como correctores de acidez (*4). Cuando se pierden "dregs" a los efluentes, son fácilmente removidos en decantadores, flotadores, filtros o centrifugas, que ya estén operando para otros tipos de remoción de sólidos suspendidos. Para Planta Valdivia esa función la debe cumplir más intensamente el clarificador primario, pero también acontece en otros sistemas de decantación (clarificador secundario), flotación y filtración (sistema terciario).
- El sulfuro de sodio, el sulfato y el carbonato de sodio son parcialmente modificados y degradados (química y biológicamente) por los tratamientos biológicos de efluentes, principalmente en los que contienen fases aeróbicas combinadas con fases anóxicas. Existen microorganismos aeróbicos que convierten el ion sulfuro en sulfito o sulfato, así como existen bacterias filamentosas (género *Thiothrix*) que degradan en su metabolismo el sulfuro de

sodio también en la fase anóxica del reactor. El sulfuro de sodio también sigue siendo químicamente degradado en el sistema de efluentes por su inestabilidad en relación al pH. Conforme el pH del líquido baja de 13,9 (licor verde) a 7, el sulfuro de sodio se convierte primero en hidrosulfuro (NaHS) y luego en gas sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno (H₂S) a niveles de pH más bajo que 7, pero eso último no es el caso de planta Valdivia.

- La soda cáustica es completamente neutralizada por las reacciones químicas que ocurren en las estaciones de tratamiento de efluentes, siendo convertida más usualmente en carbonato, cloruro o sulfato de sodio. Por su parte, estos compuestos continúan siendo degradados o modificados en los mismos tipos de sistemas en reacciones de descomposición (descarbonatación), reducción, oxidación o simples cambio de base.

Tabla 02: Suministro adicional de componentes del licor verde kraft (LV) al sistema de tratamiento de efluentes de Planta Valdivia en función de cuatro supuestos niveles de volumen de ese licor (valores en kilogramos, obtenidos a partir del volumen de licor verde considerado perdido en cada tratamiento y de las concentraciones de cada uno de los constituyentes):

Tratamiento	Na ₂ CO ₃	Na ₂ S	Na ₂ SO ₄	NaOH	"Dregs"
1,2 m³ LV	176,3	68,5	11,3	9,7	1,04
6 m³ LV	881,4	342,6	56,4	48,6	5,2
27,6 m³ LV	4.054	1.576	259,4	223,6	24
75,6 m³ LV	11.106	4.317	710,6	612,4	65,8

Dentro de ciertos niveles de cantidades de licor verde que pudieran llegar al sistema de tratamiento de efluentes, como los niveles supuestos indicados en Tabla 02, la planta de efluentes de Valdivia tiene capacidad potencial de degradar esas cantidades adicionales, ya que está adaptada para hacerlo, por tener historia en conocer estos componentes del licor verde, que son comunes en el proceso. Es decir no son compuestos ajenos para los microorganismos o para el proceso productivo. La razón principal es que esos constituyentes ocurren no solamente en el licor verde, sino que también están presentes en prácticamente todos los demás licores (blanco y negro), filtrados de lavado, condensados de evaporación y efluentes de una planta de celulosa kraft.

Estos compuestos del licor verde pueden presentar toxicidad aguda y crónica en relación a los organismos acuáticos, si se alcanzan niveles de concentración más altos que los límites de toxicidad para cada uno o para todos. El principal indicador de toxicidad en un sistema acuático como ese es la

eficiencia o actividad de la colonia de microorganismos del sistema secundario por lodo activado. Sin embargo, la colonia de microorganismos del Sistema de Tratamiento de Efluentes (STE) ya está relativamente adaptada para actuar sobre esos constituyentes. Si los niveles de concentración de los componentes químicos superan los "límites de no toxicidad", aún que para uno solo de esos componentes, la colonia de microorganismos perderá su eficiencia para eliminar y degradar la DBO (Demanda Bioquímica o Biológica de Oxígeno) y DQO (Demanda Química de Oxígeno), lo que, como veremos, no ocurrió.

Las toxicidades aguda y crónica con organismos de pruebas en bioensayos está muy reportada en la literatura mundial (*5; *6; *7; *8). Estas pruebas se realizan para determinar la concentración del contaminante que es dañina a los organismos sometidos al ensayo. Los microcrustáceos más usualmente utilizados en los ensayos son los de los géneros *Daphnia* y *Ceriodaphnia*.

Estudios investigativos realizados por la Universidad de Concepción (Centro EULA) en situaciones de tratamientos con pérdidas de licor verde en volúmenes similares al de este informe (1,2 m³; 6 m³; 27,6 m³ y 75,6 m³) no evidenciaran efecto de toxicidad aguda del efluente conteniendo licor verde sobre *Daphnia magna* (*9).

3. Simulaciones prácticas de diluciones estáticas del licor verde y sus efectos en la conductividad y pH a lo largo del Sistema de Tratamiento de Efluentes de Planta Valdivia

Las simulaciones de dilución se basaron en los niveles de flujos rutinarios del STE y en los volúmenes de los diversos tratamientos por donde deben circular y mezclar los principales efluentes de la fábrica: Efluente General y Efluente Bajos Sólidos.

Para ello, se optó por la realización de las pruebas de simulación, ya que permitiría una visualización práctica de lo que podría suceder a medida que los efluentes se generan en la situación industrial y se mezclaban según siguen en el tratamiento de los efluentes. También sería posible anticipadamente conocer, en condiciones conservadoras de mezcla de licor verde, cuáles son las principales alteraciones que los diversos niveles de llegada de licor verde podrían causar en variables como pH y conductividad de los efluentes líquidos resultantes. Conductividad y pH son de fundamental importancia para la vida de los microorganismos del sistema de lodos activados. Cuando esas variables son afectadas directamente, la más importante consecuencia es la pérdida de eficiencia metabólica de los microorganismos, que sufren una reducción de sus actividades (crecimiento y reproducción), o incluso, pueden morir. Por esa razón, los estudios de conductividad, pH y eficiencia de la colonia de microorganismos del lodo activado para remoción de DBO o DQO son vitales

para evaluación de toxicidad en un sistema secundario biológico de tratamiento de efluentes.

Las diluciones se han hecho para las condiciones conservadoras de mezcla, basadas en las simples diluciones de los volúmenes supuestos de licor verde con los volúmenes correspondientes de efluentes típicos en el sistema de tratamiento de Planta Valdivia.

Al mismo tiempo, ocurren otras transformaciones del líquido, no sólo por la dilución, sino también por la degradación química y/o biológica de sus constituyentes.

Para efectuar esas simulaciones se adoptaron las siguientes variables de proceso:

- Flujo del Efluente General: 770 m³/hora
- Flujo del Efluente Bajos Sólidos: 2.150 m³/hora
- Volúmenes de llegada del licor verde al efluente general: 1,2 m³; 6 m³; 27,6 m³ y 75,6 m³
- Efluente primario: suma de los volúmenes entre efluente general y derrame de licor verde

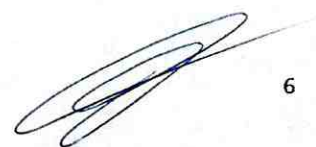
Las simulaciones efectuadas se basaron en diluciones perfectas, es decir, en mezclas completas entre las fases de los efluentes siendo probados con el licor verde.

Para los cálculos, se consideraron insignificantes las pérdidas de agua a lo largo del tratamiento de efluentes (neblinas, evaporación, etc.), así como los volúmenes de agua que ingresaron como productos químicos auxiliares (nutrientes, floculantes, reactivos de neutralización, etc.).

No se realizaron pruebas de dilución para las condiciones del tratamiento terciario por el pequeño volumen ocupado por los floculadores y filtros.

Para los cálculos de las diluciones se consideraron los siguientes volúmenes aproximados de los tratamientos primario, secundario y total del sistema:

- Tratamiento primario: 5.000 m³
- Tratamiento secundario: 67.414 m³
- Tratamiento terciario: 324 m³
- Volumen total del STE: 72.738 m³

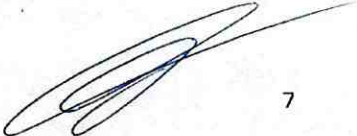


A partir de esos volúmenes y flujos se calcularon las combinaciones de adiciones volumétricas de cada efluente (Efluente General, Efluente Bajos Sólidos, Efluente Secundario) y de Licor Verde. Se probaron los mismos en cuatro niveles de adición de licor verde: 1,2 m³; 6 m³; 27,6 m³ y 75,6 m³.

Desafortunadamente en esta semana de estudios de esa consultoría, la producción se concentraba en celulosa de *Pinus* y no de *Eucalyptus*, como en la época en que ocurrió el accidente con el licor verde. Aunque en condiciones de producción de pulpa de pino, los valores de conductividad del Efluente General sean menores que para eucalipto, la eficiencia de los microorganismos en remoción de DQO es menor en pino que para eucalipto. Por lo tanto, las diferencias entre campañas de pulpaje no perjudican esos estudios. Incluso, se realizaron también correcciones de conductividad del Efluente General con adición de soda cáustica en el caso del segundo ensayo, para garantizar estudios más cercanos a los de campañas de eucalipto.

Tabla 03: Caracterización de los efluentes muestreados para las diluciones

PRIMER ENSAYO: MUESTRAS DE 06.01.2018		
Tipo de Efluente	pH	Conductividad (μS/cm)
Efluente General	8,9	450
Efluente Bajos Sólidos	5,7	3.090
Efluente Tratamiento Secundario Línea 01	7,2	1.768
Efluente Tratamiento Secundario Línea 02	7,2	1.772
Efluente Final Parshall	8	1.851
SEGUNDO ENSAYO: MUESTRAS DE 08.01.2018		
Tipo de Efluente	pH	Conductividad (μS/cm)
Efluente General	9,4	1.240
Efluente Bajos Sólidos	6,7	3.440
Efluente Tratamiento Secundario Linha 01	7,2	1.871
Efluente Tratamiento Secundario Línea 02	7,2	1.880
Efluente Final Parshall	8,2	2.020



Uno de los ensayos (Primer Ensayo) fue realizado con efluentes obtenidos en los diversos puntos relatados en la tabla 03, durante la campaña de *Pinus* el día 06.01.2018.

El Segundo Ensayo fue realizado con otro conjunto de muestras de efluentes, recolectados el día 08.01.2018 (campaña de pino). Sin embargo, en ese caso se elevó intencionalmente la conductividad del Efluente General con soda cáustica a 1Normal hasta un nivel en el rango en que esa propiedad se presenta en las campañas de eucalipto. Un valor de 1.240 $\mu\text{S}/\text{cm}$ fue obtenido y considerado adecuado para los propósitos del estudio.

La Tabla 04 informa los resultados obtenidos para el Primer Ensayo de dilución, cuando se mezclan volúmenes proporcionales de efluentes simulando lugares del STE. Los tratamientos de adición de licor verde al efluente general correspondían a añadir inicialmente cantidades representativas que simulan adiciones de 1,2 m³; 6 m³; 27,6 m³ y 75,6 m³ a un volumen de 5.000 m³ de efluente general, correspondiente al clarificador primario.

Las diluciones continuaron para representar la Cámara de Neutralización de Efluente Primario Decantado con Licor Verde (en diferentes dosis) en mezcla con Efluente de Bajos Sólidos, en las proporciones de sus respectivos flujos. Para fines de estos estudios, el pH de cada efluente mezclado que fue generado para ser representativo de la Cámara de Neutralización no fue corregido para su pH.

La tercera dilución busca representar el efluente saliendo del clarificador secundario (salida del tratamiento secundario). Se combinaron el efluente representativo de la simulación de la Cámara de Neutralización con efluentes secundarios en la entrada y salida del Tratamiento Secundario. Las proporciones entre ellos fueron rigurosamente controladas y calculadas para representar una situación operacional de rutina. Se consideró que la combinación representaba una situación más extrema de concentración de estos efluentes mezclados, una vez que no se consideró la dinámica de ese tipo de dilución. Por otro lado, los ensayos pueden indicar cuáles niveles máximos de alteraciones podrían ocurrir en términos de pH y conductividad por acción de determinados volúmenes adicionados de licor verde. Esa información puede ayudar a clarificar los impactos potenciales en pH y conductividad de la llegada del licor verde en el sistema de tratamiento de efluentes. Ese conocimiento permite entender si la efectividad de remoción de DBO y DQO podrá ser o no afectada.

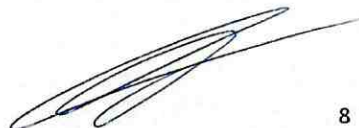


Tabla 04: PRIMER ENSAYO DE DILUCIÓN

Resultados de diluciones según tratamientos y regiones simuladas en el Sistema de Tratamiento de Efluentes de Planta Valdivia

LUGAR SIMULADO: SALIDA DEL TRATAMIENTO PRIMARIO		
Adición Licor Verde (Volumen)	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)
1,2 LV	9,8	535
6 LV	10,6	955
27,6 LV	11,6	2.990
75,6 LV	12,1	7.240

LUGAR SIMULADO: SALIDA DE LA CÁMARA DE NEUTRALIZACIÓN		
Adición Licor Verde (Volumen)	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)
1,2 LV	6,7	2.490
6 LV	7,3	2.550
27,6 LV	9,9	2.970
75,6 LV	10,8	3.980

LUGAR SIMULADO: SALIDA DEL TRATAMIENTO SECUNDARIO		
Adición Licor Verde (Volumen)	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)
1,2 LV	6,9	2.228
6 LV	6,8	2.300
27,6 LV	6,9	2.330
75,6 LV	7,2	2.390

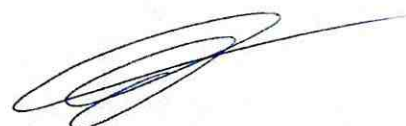


Tabla 05: SEGUNDO ENSAYO DE DILUCIÓN

Resultados de diluciones según tratamientos y regiones simuladas en el Sistema de Tratamiento de Efluentes de Planta Valdivia

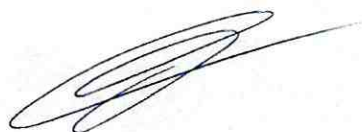
LUGAR SIMULADO: SALIDA DEL TRATAMIENTO PRIMARIO		
Adición Licor Verde (Volumen)	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1,2 LV	11,5	1.284
6 LV	11,6	1.814
27,6 LV	11,8	3.940
75,6 LV	12,1	8.200

LUGAR SIMULADO: SALIDA DE LA CÁMARA DE NEUTRALIZACIÓN		
Adición Licor Verde (Volumen)	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1,2 LV	9,3	2.450
6 LV	9,6	2.610
27,6 LV	10,3	3.040
75,6 LV	11,0	4.060

LUGAR SIMULADO: SALIDA DEL TRATAMIENTO SECUNDARIO		
Adición Licor Verde (Volumen)	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1,2 LV	7,8	2.340
6 LV	7,8	2.360
27,6 LV	8,2	2.380
75,6 LV	9,0	2.450

Conclusiones de esta etapa del estudio:

- Los efectos de las diluciones sobre el pH y conductividad (principalmente en el caso del efluente primario) ocurrieron a partir de adiciones de licor verde por sobre 27,6 m³, siendo los de mayor cambios los que ocurrieron en el caso de adición de 75,6 m³.
- El largo trayecto de los efluentes, con diversas diluciones, recirculaciones y mezclas significativas entre ellos acaba resultando en efluentes en la salida del tratamiento secundario que son muy parecidos, a pesar de las adiciones diferentes de licor verde.



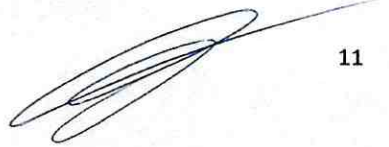
- En situaciones rutinarias de tratamiento de efluentes en Planta Valdivia el efecto de cambios del pH tiene menor impacto en el sistema, por cuanto existe una cámara de neutralización para ajustar el pH. En caso de la conductividad, el nivel de flexibilidad es menor, o sea, cambios significativos en conductividad del efluente tienen mayor potencial de causar daños a los microorganismos.
- Conforme se avanza de la salida del tratamiento primario hacia la etapa final del tratamiento secundario, las conductividades de los efluentes mezclados simulados tendían a igualarse y aproximarse a las que normalmente se encuentran en la situación rutinaria de operación de la fábrica.
- Con mucha certeza, y con base en estas pruebas de dilución, si llegan volúmenes de licor verde, tal como se simuló en el estudio, el sistema de tratamiento de efluentes de Planta Valdivia muestra posibilidades de acción efectiva para ajustar el pH y mantener los requisitos en conductividad de los efluentes. Esa acción es muy importante para mantener la salud, la diversidad y la viabilidad metabólica de los organismos presentes en el lodo biológico.
- La efectividad de los microorganismos del tratamiento biológico para la remoción de la contaminación orgánica del efluente (DQO o DBO) será discutida en la sección 4.2.

4. Análisis detallado de los datos de proceso obtenidos de hojas de cálculo, boletines e informes de producción de Planta Valdivia

El STE - Sistema de Tratamiento de Efluentes de Planta Valdivia es uno de los más avanzados del sector de celulosa y papel a nivel global. Se diseñó, y construyó para tratar efluentes de la fábrica de celulosa de manera que resultó en excelentes remociones de contaminantes referidos en términos de DBO (Demanda Bioquímica o Biológica de Oxígeno), DQO (Demanda Química de Oxígeno), color, nitrógeno, sólidos suspendidos, conductividad, pH, entre otros parámetros de monitoreo y control de la contaminación hídrica.

El STE de Planta Valdivia incluye como principales etapas de tratamiento las siguientes:

- Torres de enfriamiento para reducción de la temperatura;



- Tratamiento primario para decantación de sólidos presentes y decantables del Efluente General;
- Cámara de neutralización, donde se hace la mezcla del Efluente General con el Efluente Bajos Sólidos y se ajusta el pH de la mezcla de efluentes a un valor próximo de la neutralidad con adición de ácido sulfúrico o soda cáustica;
- Tratamiento secundario por lodo activado aeróbico con fase anóxica para reducir la contaminación de componentes orgánicos y biodegradación de iones de compuestos inorgánicos tales como sulfatos, sulfitos, cloratos, carbonatos, sulfuros, etc.;
- Tratamiento terciario por floculación, flotación y filtración con remoción de lodos y de sólidos suspendidos del efluente final tratado: diseñado con el objetivo de remoción de color, DQO y sólidos suspendidos del efluente antes del envío al río. Actúa como la fase de finalización del tratamiento, posibilitando adecuar la calidad final del efluente a los límites de legislación.

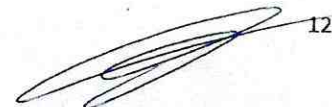
4.1 Breve descripción del evento con licor verde

El día 17.01.2014, alrededor de las 13h25min, ocurrió una parada súbita e inesperada de la Caldera de Recuperación ("trip"), lo que causó grandes inestabilidades tanto en el área de la caldera de recuperación como en varias otras áreas de la fábrica. Esos cambios operacionales ocurrieron en función de la reducción de disponibilidad de vapor y energía eléctrica a algunas áreas de la fábrica.

A pesar de la parada de la Caldera de Recuperación, el Sistema de Tratamiento de Efluentes continuó funcionando. Se trató de una caída parcial de los servicios de diversas áreas operativas, ya que otras se mantuvieron en operación.

La principal situación operacional asociada a efluentes que ocurrió en ese evento de parada de la caldera de recuperación fue la llegada de licor verde para el sistema de tratamiento de efluentes a través del Efluente General. Existiendo una discrepancia respecto del volumen de licor verde, se han adoptado los cuatro escenarios ya indicados para las evaluaciones.

El licor verde que llegó al STE definitivamente pasó por la compuerta de la cámara de recuperación de derrames del área de la caldera y se mezcló al Efluente General que va al clarificador primario. Hay claras evidencias de ello,



pues se nota que cerca de 4 a 5 horas después del evento se observa un aumento significativo del pH en la cámara de neutralización de efluentes, incluso con el Efluente de Bajo Sólidos mostrando pH ácido de 3,8. Estos datos de la hoja de registro señalizan el exacto momento de la primera llegada del efluente del tratamiento primario a la cámara de neutralización (con pH más elevado por el efecto del licor verde).

Es importante resaltar, que incluso con los altos niveles de dilución y tratamiento que se pueden lograr por el STE de Planta Valdivia, el efecto de alguna presencia de licor verde en los flujos del STE se mantendría por relativamente largo período de tiempo.

Esto en función de:

- Altos niveles de dilución, lo que prolonga el tiempo para eliminación de todos los compuestos del licor verde presentes en el sistema.
- Mezcla continua, recirculación y dilución del licor verde presente en el sistema por nuevas entradas de efluentes sin licor verde, que siguen empujando y mezclándose a la fase de efluentes conteniendo el licor verde. Por lo tanto, es necesario aclarar que el proceso de dilución es dinámico y que esto favorece que ocurra una dilución mucho mayor que la simple mezcla del volumen del licor verde perdido con el volumen total de efluente presente en los reactores y tanques del tratamiento de efluentes.

Como resultado de la menor disponibilidad de energía eléctrica y térmica (vapor) en la fábrica a partir del momento del evento, varias áreas quedaron fuera de servicio entre las 13h30min hasta el final del día 17.01.2014. Algunas áreas importantes comenzaron a entrar en servicio a partir de las 20 horas del mismo día, pero con las inestabilidades típicas de arranques de áreas industriales. Las principales áreas afectadas fueron: caldera de recuperación, evaporación, blanqueamiento, digestores, entre otras.

Estas paralizaciones de sectores de la fábrica resultaron en una inmediata reducción de flujos de efluentes, tanto de Efluente General y de Efluente Bajos Sólidos. Una de las consecuencias de estas paradas sectoriales de áreas claves en la generación de efluentes es la menor oferta de alimentos (material orgánico disuelto) para los microorganismos del tratamiento biológico secundario. Ese es un tipo de situación normal que ocurre en una planta de celulosa. Otro importante efecto de la reducción de generación de efluentes por algunas áreas claves de la planta es el aumento del tiempo de permanencia del efluente en el sistema de tratamiento. Como resultado, la descarga al río del efluente tratado y pertinente al evento con licor verde ocurrió en un tiempo más largo que el usual con la planta operando rutinariamente en su capacidad usual.



4.2. Observaciones técnicas sobre las evidencias mostradas por los análisis hechos en los datos de planillas, boletines e informes operacionales de Planta Valdivia

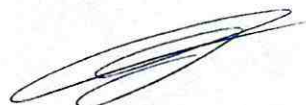
Se analizaron múltiples fuentes de datos técnicos operacionales de las áreas generadoras de efluentes y del sistema de tratamiento, entre octubre de 2013 a febrero de 2015. Algunas de las variables son medidas minuto a minuto, lo que permite encontrar con mayor facilidad los momentos justos en que ocurrieron variaciones de proceso.

Se buscó también separar los registros de las campañas de producción de celulosa de *Pinus* y de *Eucalyptus*, ya que existen diferencias en las características de algunos de los efluentes sectoriales entre los dos tipos de celulosa.

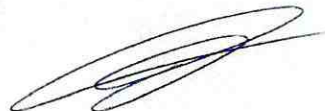
Las evaluaciones pretendían identificar anomalías, variaciones y datos que sustentara conclusiones sobre las interacciones del licor verde en la calidad y desempeño del STE - Sistema de Tratamiento de Efluentes.

Las siguientes observaciones técnicas se presentan como resultado de estas evaluaciones de datos de proceso:

- **Observación 01:** Los valores de pH y conductividad del Efluente General se alteraron de manera significativa al inicio de la llegada de licor verde (entre 13h53min hasta 14h05min, aproximadamente), mostrando ser un evento de corta duración. Las alteraciones son debidas tanto a la llegada del licor verde, como a cambios resultantes de las inestabilidades de otras áreas generadoras de efluentes encaminados al Efluente General.
- **Observación 02:** Los cambios de pH y conductividad observados en la cámara de neutralización entre 14h04min y 14h14min son consecuencia de la elevación del pH del Efluente Bajos Sólidos a partir de las 14h04min y hasta las 14h13min y no de la llegada del licor verde a la cámara de neutralización en ese momento. Existen claras evidencias de que el Efluente General que contenía licor verde fue encaminado hacia el Tratamiento Primario y no para la Cámara de Neutralización (ver en la sección 4.1 de este informe).



- Observación 03:** Los valores de pH y de potencial redox de los efluentes en las cámaras anóxicas de las líneas 1 y 2 se mantuvieron estables durante los días 17 a 21.01.2014 (período analizado), demostrando que el pH del efluente secundario estaba ajustado a valores normales (entre 6,5 a 7,5) y la actividad biológica se mantenía normal en función de los valores de potencial redox. El único registro de alteraciones de pH y potencial redox en esa cámara fue observado en la línea 1 del tratamiento secundario, entre 11h35min a 11h45min del día 17.01.2014. En la línea 2 los valores se mantuvieron normales, siendo que el mismo tipo de efluente ingresa en las dos líneas. La empresa informó que durante ese período, los medidores de pH y de potencial redox de la línea 1 estaban en proceso de calibración, conforme documentación comprobatoria. Esto justifica los cambios de valor de la hoja de datos operacionales.
- Observación 04:** Los tiempos de residencia en prácticamente todos los sectores del STE aumentaron durante los días 17 y 18.01.2014, como resultado de las reducciones de flujos de efluentes. El aumento del tiempo de residencia fue significativo en los tratamientos secundario y terciario como resultado de paradas del blanqueo.
- Observación 05:** Con la reducción de generación de efluentes y aumento de tiempos de residencia, el STE pasó a operar con holgura, con flujos por debajo de lo usual. En la situación específica de los días 17 y 18.01.2014 ocurrieron alteraciones y variaciones en las cargas orgánicas biodegradables que se consideran como alimento para la colonia de microorganismos del reactor secundario. Con ello, la relación Alimento (DBO, DQO) / Masa biológica (Biomasa de microorganismos), se redujo y se mantuvo variable. Durante algunas horas se produjo una reducción significativa en la oferta de alimento para la colonia de microorganismos. Esto porque la principal fuente de materia orgánica disuelta y biodegradable para los microorganismos es el efluente del área de blanqueamiento, que se mantuvo detenida durante unas 8 horas el día 17.01.2014
- Observación 06:** La reducción y el cambio en la calidad del alimento para la colonia de microorganismos implican en acciones correctivas por parte de los operadores del STE. La falta o cambio del tipo de alimento ocasiona alteraciones en el comportamiento de los microorganismos, que puede incluso llegar al canibalismo por la búsqueda de alimentación. En situaciones como ésta, los operadores del STE tienen varias posibilidades de actuación. No se encontraron registros en las planillas del STE de Planta Valdivia para conocer qué acciones se tomaron en ese



período. Se sabe, sin embargo, que las evaluaciones de remoción de DQO por el tratamiento secundario se mantuvieron y se obtuvieron mismos niveles de eficiencia en relación a lo usual para campaña de eucalipto.

- **Observación 07:** Simultáneamente a la reducción de alimento a los microorganismos y al aumento de los tiempos de residencia, también ocurrió la entrada de los compuestos constituyentes del licor verde. Como estos compuestos deben haber aumentado la conductividad y la eventual toxicidad dentro del reactor es muy importante mantenerse enfocado en la eficiencia del reactor en remover DBO o DQO. Planta Valdivia hace el seguimiento de ese indicador para DQO a cada cuatro horas y existen registros de esas mediciones.

Los resultados de eficiencia de remoción de DQO por el reactor de tratamiento secundario indican que se mantuvieron los mismos porcentajes de remoción característicos en campañas de producción de celulosa de eucalipto. Durante el período 17 a 20.01.2014 los valores de esa eficiencia se mantuvieron entre 75% a 87%, variaciones normales para ese tipo de campaña, según comparaciones con campañas similares en 2013. En el día 18.01.2014, la eficiencia de remoción de DQO por el reactor biológico se mantuvo en un rango normal para efluentes de campañas de eucalipto: 75,5 a 87%.

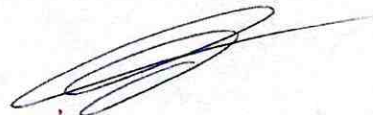
Se evidencia con ello que la colonia de microorganismos no sufrió daños negativos detectables en su actividad biológica. Por lo tanto, los niveles de toxicidad aguda no deben haber sido alcanzados, pues si eso hubiera ocurrido los perjuicios en desempeño para reducción de DQO serían notados de inmediato.

- **Observación 08:** La eventual presencia adicional de ion sulfuro en el efluente de la salida de tratamiento secundario podría resultar en un aumento de los valores de DQO. La medición de DQO es hecha por la reacción de materia orgánica y compuestos químicos oxidables con el dicromato de potasio. Si se hubiera producido un aumento significativo del contenido de sulfuro de sodio en el efluente secundario, las mediciones de DQO debían resultar en valores mayores que el usual. En todas las mediciones de DQO del efluente secundario tratado en los días 17 a 21.01.2014 no se notaron cambios en los valores usuales de DQO.
- **Observación 09:** El reactor biológico de lodo activado que contiene fase anóxica desempeña no sólo una importante función para la remoción de DBO y DQO, sino que también tiene efectividad en la biodegradación de cloratos, carbonatos, sulfatos, sulfitos y parcialmente de sulfuros. Los

altos valores encontrados para la remoción de DQO pueden y deben estar asociados a una actividad biológica similar para la biodegradación de estos radicales. De los iones anteriores, los datos en el período para degradación de clorato ayudan a confirmar la eficiencia de la cámara anóxica.

- **Observación 10:** Los datos disponibles indican que fue eficiente la forma en que se realizó la operación del reactor biológico del tratamiento secundario del STE de Planta Valdivia durante el evento de pérdida del licor verde. Sin embargo, los desbalanceamientos de generación de efluentes entre áreas y el cambio de calidad de los mismos puede haber exigido mayor actuación del tratamiento terciario para hacer el ajuste de calidad final del efluente tratado. Se trata de una alternativa tecnológica disponible y que ha sido diseñada para hacer el pulido final y ajustes requeridos para cumplir las exigencias de la legislación.
- **Observación 11:** Las adiciones de flocculantes y polímeros en el tratamiento terciario dependen de dos factores: calidad del efluente recibido para tratar y nivel deseado de remoción de color y DQO del efluente recibido. Los ajustes de dosificación son normales en este tipo de tratamiento, para garantizar el logro de los objetivos deseados en las especificaciones del efluente final. Las mayores dosificaciones de PAC y de polímeros ocurrida el día 18.01.2014 no fueron significativas y están dentro de valores practicados en ese sector terciario en otras ocasiones. Con menores flujos de efluentes recibidos y tratados por el tratamiento terciario, la operación de esa área acabó siendo más intermitente para remoción de lodo, lo que puede ser comprobado en las hojas de registro de remoción de lodo. Importante es que el sector terciario estaba cumpliendo su papel de remover color y sólidos suspendidos del efluente, manteniendo los demás datos de especificación. Esto fue comprobado en las planillas de calidad del efluente tratado de Planta Valdivia.
- **Observación 12:** Además de los constituyentes disueltos del licor verde (sales e hidróxidos), existe también un constituyente sólido conocido como "dregs" (residual de la quema del licor negro).

La mayor parte de este "dregs" es decantada por el clarificador primario por su facilidad de decantación. La fracción de "dregs" que eventualmente alcanzó al tratamiento secundario puede cumplir un papel coadyuvante en el tratamiento de efluentes, como adsorción de



organoclorados y facilitador de la formación de flóculos del lodo (*2; *3). Como se decanta fácilmente, el "dregs" remanente puede luego ser removido por los procesos finales de decantación (secundario) y flotación/filtración (terciario) del sistema de tratamiento de efluentes.

5. Observaciones finales

5.1. No hay dudas que ocurrió un evento operacional distinto en el día 17.01.2014, el que significó detenciones en algunas áreas de la planta y llegada de licor verde al sistema de tratamiento de efluentes.

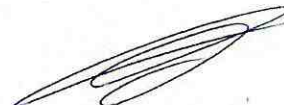
5.2. Las consecuencias de un evento como éste fueron absorbidas y controladas por el sistema de tratamiento de efluentes de Planta Valdivia.

5.3. Este evento fue de corta duración, pero la salida completa de cada uno de los componentes del licor verde puede haber tomado algunos días, principalmente en función del altísimo grado de dilución del líquido que transitó por la planta de tratamiento de efluentes.

5.4. El Sistema de Tratamiento de Efluentes de Planta Valdivia ha sido diseñado de tal manera que es capaz de absorber y controlar eventos que causan alteraciones y variaciones en la calidad del efluente recibido. Se entiende que su operación estuvo adecuada durante el periodo del evento.

5.5. En función de las altas tasas de dilución y del mantenimiento de la actividad microbiológica del Sistema de Tratamiento de Efluentes, no existen indicaciones de alteraciones en los parámetros normales de calidad del efluente final tratado.

5.6. No existen datos disponibles sobre las concentraciones de sulfuro, sulfato, carbonato y "dregs" en el efluente final tratado, porque no se efectúan en forma rutinarias. Por lo tanto, todas las consideraciones terminan siendo derivadas del mejor conocimiento disponible y de



suposición de desempeños adecuados con base en los demás parámetros de calidad de efluente (pH, conductividad, DQO, sólidos suspendidos, potencial redox, reducción de cloratos, etc.).

6. Referencias de literatura (* Número de referencia de literatura presentados al largo del informe)

***1. STUEVER, John; STUEVER, Susan. Particulate matter and methods of obtaining same from a kraft waste reclamation.** United States Patent Application 20150135953. Free Patents Online. (2015)
<http://www.freepatentsonline.com/y2015/0135953.html> (en Inglés)

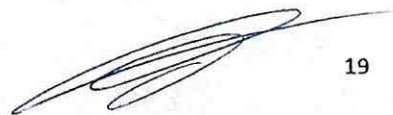
***2. FRIZZO, Sonia M.B.; FOELKEL, Celso. Flocculation/precipitation studies with a biological secondary effluent from a bleached kraft pulp mill.** In: 27th EUCEPA Conference. 03 pp. (1999)
<http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Artigo%20Outros%2001.pdf> (en Inglés)

***3. FOELKEL, Celso. Aplicações da biotecnologia em processos ambientais da fabricação de celulose kraft e de papel de eucalipto: Processos aeróbicos por lodos ativados para tratamento de efluentes.** Eucalyptus Online Book. Capítulo 34. 229 pp. (2014)
http://eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT34_Lodos_Ativados.pdf (en Portugués)

***4. FOELKEL, Celso. Resíduos sólidos industriais do processo de fabricação de celulose kraft de eucalipto. Parte 05: Resíduos minerais.** Eucalyptus Online Book. Capítulo 25. 173 pp. (2011)
http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT25_ResiduosMinerais.pdf (en Portugués)

***5. XAVIER, Claudia R.; CHAMORRO, Soledad; VIDAL, Gladys. Efeito da degradação e toxicidade de efluentes de celulose kraft tratados em sistemas de lagoas aeradas.** In: ICTR 2004 – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. 10 pp. (2004)
<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/ictr/2004/ARQUIVOS%20PDF/03/03-026.pdf> (en Portugués)

***6. ARENZON, Alexandre; PEREIRA NETO, Tiago José; GERBER, Wagner. Manual sobre toxicidade em efluentes industriais.** Conselho de Meio Ambiente – CODEMA. Federação das Indústrias do Rio Grande do Sul – FIERGS. 42 pp. (2011)
<http://www.ecotox.com.br/upload/legislacao/351409114012.pdf> (en Portugués)



***7. FURLEY, Tatiana Heid; LOMBARDI; Joseane Broetto; GOMES, Analine Silva de Souza. Principais fontes e impactos da ecotoxicidade de efluentes de celulose e papel. O Papel 76(3): 51-56. (2015)**

http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1426616232_732fefb33f6df2c68d085c3e5203a177_637861430.pdf (en Portugués)

***8. JARPA LOPEZ; Mayra Andrea. Tratamiento secundario y terciarios de efluentes de la industria forestal y su efecto sobre la toxicidad. UDEC - Universidad de Concepción. Tese de Doctorado. 200 pp. (2014)**

http://www.usc.es/biogrup/sites/default/files/Tesis_Mayra_Jarpa.pdf (en Español)

***9. Universidad de Concepción. Informe de resultados N° 52/2018. Centro EULA de Ciencias Ambientales. 05 pp. (2018)**
(en Español)

***10. WALDEMAR, Celso Copstein; Herrera, Jorge. Avaliação do potencial de utilização do "dregs" e do "grits" como corretivo de acidez e fertilizante na agricultura. In: 19th Anual Congress. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. p. 465 - 484. (1986)**

http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/14_1986_dregs%20e%20grits%20corretivos%20acidez%20solos.pdf (en Portugués)

12 de febrero de 2018



Celso Edmundo Bochetti Foelkel