BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Universidad de Alicante

Contribución al estudio sobre el comportamiento ambiental y degradación de jabones

Pedro José Varó Galvañ

Tesis de Doctorado

Facultad: Ciencias

Director: Dr. Daniel Prats Rico

1996

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

TESIS DOCTORAL

CONTRIBUCION AL ESTUDIO SOBRE EL COMPORTAMIENTO AMBIENTAL Y DEGRADACION DE JABONES

Memoria que para optar al grado de Doctor
en Ingeniería Química presenta

PEDRO JOSE VARO GALVÁN

Alicante, Julio 1996

DANIEL PRATS RICO, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante,

CERTIFICA:

Que D. PEDRO JOSE VARO GALVAÑ, Licenciado en Ciencias Químicas, ha realizado bajo mi dirección, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, el trabajo que con el título "CONTRIBUCION AL ESTUDIO SOBRE EL COMPORTAMIENTO AMBIENTAL Y DEGRADACION DE JABONES", constituye su Memoria para aspirar al Grado de Doctor en Ingeniería Química, reuniendo a mi juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmo el presente Certificado en Alicante, a uno de julio de mil novecientos noventa y seis

Fdo.: Daniel Prats Rico
Catedrático de Ingeniería Química

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se ha realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante, bajo la dirección del Dr. D. Daniel Prats Rico, a quien deseo manifestar mi más profundo y sincero agradecimiento por haberme encomendado la presente investigación, como por su continua y valiosa dirección, así como la constante ayuda prestada que ha hecho posible la finalización de este trabajo.

La realización de este trabajo ha sido posible gracias a la colaboración de Petroquímica Española, S.A., a través de los proyectos de investigación que sobre Reducción de Tensioactivos Aniónicos se vienen desarrollando entre el Departamento de Ingeniería Química y la citada empresa. Es por ello que deseo expresar mi agradecimiento al Dr. D. Francisco Ruiz Bevía investigador principal en dichos proyectos y director del Dpto. de Ingeniería Química, así como al Dr. D. José Luis Berna director de investigación y desarrollo de Petresa y a su equipo de investigación por su orientación en la realización de este trabajo. Y muy especialmente a D. Juan de Ferrer por su ayuda en la puesta apunto de las técnicas de análisis de jabones y por compartir su experiencia sobre el comportamiento de estos compuestos.

Asimismo este trabajo se enmarca en los programas de investigación PRT-94-0047 "Estudio en plantas industriales de la degradación anaerobia de tensioactivos aniónicos", y GV-2229-94 "Biodegradación e impacto medioambiental de agentes tensioactivos aniónicos".

A todos los profesores y componentes del Departamento de Ingeniería Química por su ayuda desinteresada.

A los compañeros del proyecto de investigación de Tensioactivos Aniónicos, Bea, Miguel Angel por su ayuda con los sedimentos marinos y muy especialmente a Manuel Rodríguez, compañero de tesis, que a lo largo de estos años en el Departamento me ha prestado su ayuda y colaboración, sin la que me hubiera sido difícil llevar a buen término esta investigación.

A Pedro Bonete por su ayuda en la preparación de muestras con el rotovapor.

Finalmente quisiera destacar las facilidades que la empresa EMARASA ha puesto a mi disposición para las númerosas tomas de muestra que he debido realizar en la EDAR de Rincón de León, es por ello que manifiesto mi agradecimiento a Mariano, Mari Carmen, Morote y a Dr. D. Rafael Ruiz Zapata por su ayuda y facilidad de acceso a dicha planta.

A Cristina
Y Pedro Roman

INDICE

INDICE

RESUMEN 3

1. INTRODUCCION 7

1.1. Detergentes y tensioactivos 8
1.1.1. Composición de los detergentes 9
1.1.2. Clasificación y propiedades de los tensioactivos 10
1.1.3. Producción de tensioactivos 14
1.1.4. Detergentes y medio ambiente 17
1.1.5. Requerimientos ambientales 21

1.2. Jabones 28
1.2.1. Desarrollo histórico 28
1.2.1.1. Los orígenes del jabón 28
1.2.1.2. Impacto del desarrollo industrial de los jabones 30
1.2.2. Descripción y propiedades 31
1.2.2.1. Nomenclatura 31
1.2.2.2. Propiedades generales 33
1.2.2.3. Aplicaciones 34
1.2.3. Producción y consumo 36
1.2.4. Compatibilidad ambiental 39
1.2.4.1. Solubilidad en agua 39
1.2.4.2. Degradación por oxidación química 39
1.2.4.3. Vías de eliminación de jabones en EDAR 39
1.2.4.4. Toxicidad acuática 42
1.2.4.5. Estudios sobre biodegradación de jabones 45

1.3. Ecosistemas 48
1.3.1.Ecosistemas anaerobios 48
1.3.1.1.Ecosistemas anaerobios naturales 48
1.3.1.2.Ecosistemas anaerobios producidos por el hombre 50
1.3.2.Ecosistemas aerobios 51

1.4. Fermentación anaerobia de lodos 53
1.4.1. Bases de los procesos anaerobios 53
1.4.1.1. Mecanismos 53
1.4.1.2. Aspectos microbológicos 54
1.4.2. Caracterización de la Digestión anaerobia 55

1.5. Tierras de cultivo enmendadas con lodos 60

1.6. Sedimentos marinos 64
1.6.1. Formación de recursos minerales en los sedimentos 64
1.6.2. Procesos microbiológicos en los sedimentos 65
1.6.3. Vertidos submarinos 69

2. OBJETO Y ALCANCE DE LA INVESTIGACION 73

3. MATERIALES Y METODOS 77

3.1. Instalaciones de depuración y matrices estudiadas 77

3.1.1. Fermentación anaerobia de lodos 77
3.1.1.1. Descripción del proceso de depuración 78
3.1.1.2. Períodos de muestreo 84
3.1.1.3. Preparación y conservación de muestras 84
3.1.1.4. Parámetros analizados 85

3.1.2. Campos de cultivos enmendados con lodos 92
3.1.2.1. Descripción y caracterización de la zona de estudio 92
3.1.2.2. Períodos de muestreo 93
3.1.2.3. Preparación y conservación de muestras 93
3.1.2.4. Parámetros analizados 95

3.1.3. Sedimentos marinos 96
3.1.3.1. Descripción y caracterización de la zona de estudio 96
3.1.3.2. Períodos de muestreo 96
3.1.3.3. Preparación y conservación de muestras 100
3.1.3.4. Parámetros analizados 100

3.2. Montajes experimentales en laboratorio 103

3.2.1. Experimento en régimen semicontinuo 103
3.2.1.1. Dispositivo experimental 103
3.2.1.2. Período de muestreo 106
3.2.1.3. Preparación de muestras 106
3.2.1.4. Control analítico 107

3.2.2. Experimento en régimen discontinuo 110
3.2.2.1. Procedimiento estándar para la biodegradación anaerobia 110
3.2.2.2. Dispositivo experimental usado en el presente trabajo 112
3.2.2.3. Preparación de muestras 113
3.2.2.4. Períodos de ensayo 116
3.2.2.5. Control analítico 117
3.2.2.6. Modélos cinéticos 120

4. RESULTADOS Y DISCUSION 123

4.1. Fermentación anaerobia de lodos 123
4.1.1. Caracterización de la línea de lodos 124
4.1.2. Concentraciones de jaboes 127
4.1.3. Distribución de jabones 128
4.1.4. Eliminación de jabones 130

4.2. Campos de cultivo enmendados con lodos 135
4.2.1. Caracterización físico química del suelo 135
4.2.2. Concentración y evolución de jabones 136
4.2.3. Cinética de la degradación de los jabones 138

4.3. Sedimentos marinos 141
4.3.1. Caracterización del vertido 141
4.3.2. Materia orgánica 142
4.3.3. Concentración y evolución de jabones 144

4.4. Experimentos en régimen semicontinuo 149
4.4.1. Parámetros controlados 149
4.4.2. Concentración de jabones 156
4.4.3. Distribución de jabones 157
4.4.4. Eliminación de jabones 158

4.5. Experimentos en régimen discontinuo 161
4.5.1. Biodegradación de laurato y estearato sódico a diversas concentraciones 161
4.5.2. Biodegradación de laurato y estearato sódico a diversas temperaturas 166
4.5.2.1. Experimento a 35 ºC 166
4.5.2.2. Experimento a 55 ºC 168
4.5.2.3. Experimento a 20 ºC 170
4.5.2.4. Comparación de la biodegradación a distintas temperaturas 172
4.5.3. Estudio cinético del laurato sódico 174

5. CONCLUSIONES 181

6. APENDICE 185

7. BIBLIOGRAFIA 273

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Producción mundial de tensioactivos	10
Tabla 1.2	Consumo de tensioactivos	11
Tabla 1.3	Porcentajes de producción de tensioactivos	11
Tabla 1.4	Usos de tensioactivos	12
Tabla 1.5	Aplicación de tensio activos	12
Tabla 1.6	Concentración máxima de detergentes en aguas	16
Tabla 1.7	Niveles de jabón en el medio ambiente	16
Tabla 1.8	Composición media de aceites y grasas	28
Tabla 1.9	Composición de ácidos grasos en los jabones comerciales	28
Tabla 1.10	Usos de jabón, 1990	33
Tabla 1.11	Consumos de jabón por regiones, 1990	34
Tabla 1.12	Producción de jabón, diez primeros productores	34
Tabla 1.13	Toxicidad acuática de sales sódicas de ácidos grasos	38
Tabla 1.14	Toxicidad de jabones de longitud de cadena inespecífica	39
Tabla 1.15	Toxicidad de jabones de longitud de cadena C12-C14	40
Tabla 1.16	Toxicidad de jabones de longitud de cadena C16-C18	40
Tabla 1.17	Relación de la biodegradación con la longitud de cadena	41
Tabla 1.18	Biodegradación de jabones	42
Tabla 1.19	Producción de lodo en la CE	62
Tabla 1.20	Destino final de los lodos en los países de la CE	63
Tabla 3.1	Parámetros de operación EDAR Rincón de León	78
Tabla 3.2	Frecuencia y número de muestreos de lodo en EDAR	84
Tabla 3.3	Fechas de muestreo en campo enmendado con lodos	92
Tabla 3.4	Características del vertido en playa Babel	97
Tabla 3.5	Profundidad y dirección de los muestreos de sedimentos	100
Tabla 3.6	Fecha de muestreos en EDAR (exp. semicontinuo)	106
Tabla 3.7	Composición y concentraciones ensayadas (1 º exp)	115
Tabla 3.8	Composición y concentracioens ensayadas (2 º exp)	115
Tabla 3.9	Periodos de ensayo (2º experimento)	116
Tabla 4.1	Características del agua residual EDAR R. de León	123
Tabla 4.2	Caudales medios en los digestores EDAR	124
Tabla 4.3	Valores medios de sólidos totales y cenizas en los muestreos EDAR	126
Tabla 4.4	Concentraciones de metales alcalinoterreos	126
Tabla 4.5	Concentración media de jabón. Entrada.	127
Tabla 4.6	Concentración media de jabón. Salida.	127
Tabla 4.7	Distribución de jabón. Entrada.	129
Tabla 4.8	Distribución de jabón. Salida.	129
Tabla 4.9	Eliminación de jabón utilizando cenizas.	131
Tabla 4.10	Eliminación de jabón utili zando calcio y magnesio	131
Tabla 4.11	Eliminación de jabón utilizando caudales másicos	133
Tabla 4.12	Porcentajes de eliminación de jabón en digestores EDAR	133

Tabla 4.13	Características físico-químicas del suelo	135
Tabla 4.14	Concentración media d e jabón en los muestreos de suelos enmendadas con lodos	136
Tabla 4.15	Distribuciónmedia de jabón en suelos enmendados con lodo	137
Tabla 4.16	Datos de concentración y tiempo para el estudio cinético en suelos	138
Tabla 4.17	Degradación del jabón en el campo estudiado	139
Tabla 4.18	Caracterización de las aguas residuales vertidas	141
Tabla 4.19	Caracterización del vertido al mar	142
Tabla 4.20	Materia orgánica en los sedimentos	143
Tabla 4.21	Concentración de jabón en los sedimentos	145
Tabla 4.22	Distribución de jabón en los sedimentos	146
Tabla 4.23	Concentraciones de jabón en función de la distancia al vertido (sedimentos)	147
Tabla 4.24	Reducción de materia orgánica en los digestores exp.	152
Tabla 4.25	Producción de biogás en los digestores experimentales	154
Tabla 4.26	Composición de biogas en los digestores esperimentales	154
Tabla 4.27	Concentraciones medias de jabón en los digestores exp.	156
Tabla 4.28	Distribución media de jabón en los digest ores	157
Tabla 4.29	Eliminación de jabón utilizando cenizas	157
Tabla 4.30	Eliminación de jabón utilizando caudales másicos	159
Tabla 4.31	Eliminación de jabón en los digestores anaerobios	162
Tabla 4.32	Biodegradabilidad del laurato y estaearato de sodio (1º experimento 35ºC)	162
Tabla 4.33	Inhibición (1º experimento 35 ºC)	164
Tabla 4.34	Biodegradabilidad del del laurato y estearato de sodio (2º experimento 35ºC)	168
Tabla 4.35	Biodegradabilidad del del laurato y estearato de sodio (2º experimento 55ºC)	170
Tabla 4.36	Biodegradabilidad del del laurato y estearato de sodio (2º experimento 20ºC)	172
Tabla 4.37	Inhibición (2º experimento 55 ºC)	172
Tabla 4.38	Parámetros de ajuste C12Na	176
Tabla 4.39	Parámetros de ajuste C18Na	179
Tabla 6.1	Caudales del periodo I	185
Tabla 6.2	Caudales del periodo II	186
Tabla 6.3	Sólidos totales y volátiles. Entrada Muestreo I	187
Tabla 6.4	Sólidos totales y volátiles. Salida Muestreo I	187
Tabla 6.5	Sólidos totales y volátiles. Entrada Muestreo II	188
Tabla 6.6	Sólidos totales y volátiles. Salida Muestreo II	188
Tabla 6.7	Concentraciones de jabón. Entrada Muestreo I	189
Tabla 6.8	Concentraciones de jabón. Salida Muestreo I	189
Tabla 6.9	Concentraciones de jabón. Entrada Muestreo II	190
Tabla 6.10	Concentraciones de jabón. Salida Muestreo II	190
Tabla 6.11	Distribución de jabón. Entrada Muestreo I	191
Tabla 6.12	Distribución de jabón. Salida Muestreo I	19

Tabla 6.13	Distribución de jabón. Entrada Muestreo II	192
Tabla 6.14	Distribución de jabón. Salida Muestreo II	192
Tabla 6.15	Caudales de sólido seco EDAR	193
Tabla 6.16	Humedades medias del campo	193
Tabla 6.17	Distribución granulométrica del campo	193
Tabla 6.18	Concentración de jabón en el campo antes de abonar	194
Tabla 6.19	Concentración de jabón. Muestreo 1	194
Tabla 6.20	Concentración de jabón. Muestreo 2	194
Tabla 6.21	Concentración de jabón. Muestreo 3	195
Tabla 6.22	Concentración de jabón. Muestreo 4	195
Tabla 6.23	Variaciones de los parámetros de operación Digestor 1	196
Tabla 6.24	Variaciones de los parámetros de operación Digestor 2	202
Tabla 6.25	Variaciones de los parámetros de operación Digestor 3	208
Tabla 6.26	Sólidos totales y volátiles. Digestores	214
Tabla 6.27	Alcalididad de los digestores	215
Tabla 6.28	Relación ácidos grasos -alcalinidad en digestores experimentales	215
Tabla 6.29	Balance de cenizas en el digestor 1	216
Tabla 6.30	Balance de cenizas en el digestor 2	217
Tabla 6.31	Balance de cenizas en el digestor 3	218
Tabla 6.32	Concentración de jabón en el alimento a los digestores	219
Tabla 6.33	Concentración de jabón en el digestor 1	219
Tabla 6.34	Concentración de jabón en el digestor 2	220
Tabla 6.35	Concentración de jabón en el digestor 3	220
Tabla 6.36	Distribución de jabón en el alimento	222
Tabla 6.37	Distribución de jabón en el digestor 1	222
Tabla 6.38	Distribución de jabón en el digestor 2	223
Tabla 6.39	Distribución de jabón en el digestor 3	223
Tabla 6.40	Concentración de jabón/cenizas en el digestor 1	224
Tabla 6.41	Concentración de jabón/cenizas en el digestor 2	225
Tabla 6.42	Concentración de jabón/cenizas en el digestor 3	226
Tabla 6.43	Eliminación de jabón en el digestor 1	227
Tabla 6.44	Eliminación de jabón en el digestor 2	228
Tabla 6.45	Eliminación de jabón en el digestor 3	229
Tabla 6.46	Monitorización presiones C12Na (1º experimento 35 ºC)	230
Tabla 6.47	Monitorización presiones C18Na (1º experimento 35ºC)	232
Tabla 6.48	Carbono inorgánico disuelto (1º experimento 35ºC)	234
Tabla 6.49	Monitorización presiones C12Na (2º experimento 35 ºC)	235
Tabla 6.50	Monitorización presiones C18Na (2º experimento 35 ºC)	236
Tabla 6.51	Carbono inorgánico disuelto (2º experimento 35ºC)	239
Tabla 6.52	Monitorización presiones C12Na (2º experimento 55 ºC)	240
Tabla 6.53	Monitorización presiones C18Na (2º experimento 55 ºC)	243
Tabla 6.54	Carbono inorgánico disuelto (2º experimento 35ºC)	246
Tabla 6.55	Monitorización presiones C12Na (2º experimento 20ºC)	247
Tabla 6.56	Monitorización presiones C18Na (2º experimento 20 ºC)	251
Tabla 6.57	Carbono inorgánico disuelto (2º experimento 20ºC)	255
Tabla 6.58	Ajuste del compuesto C12Na	267

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	ß-Oxidación	23
Figura 1.2	Principales mecanismos de la digestión anaerobia	59
Figura 1.3	Perfíl vertical idealizado de un sedimento rico en sustancias orgánicas	68
Figura 3.1	Ciclo ambiental de los jabones	77
Figura 3.2	Esquema del proceso de depuración EDAR Rincón de León	83
Figura 3.3	Detalle de la línea de digestión de lodos EDAR R.León	83
Figura 3.4	Perdida de peso para un lodo por calcinación	85
Figura 3.5	Derivatización con Br -MmC	87
Figura 3.6	Esquema del proceso de análisis de jabón	88
Figura 3.7	Cromatograma de un patrón de jabón	89
Figura 3.8	Cromatograma de un lodo sin digerir	90
Figura 3.9	Cromatograma de un lodo digerido	91
Figura 3.10	Campo de cultivo estudiado y toma de muestra	94
Figura 3.11	Zona de estudio en la Bahía de Babel	98
Figura 3.12	Puntos de muestreo de sedimentos marinos	99
Figura 3.13	Esquema del montaje de digestión anaerobia	104
Figura 4.1	Evolución de los caudales de biogás en los digestores EDAR	125
Figura 4.2	Evolución de los caudales de lodo durante el estudio	125
Figura 4.3	Evolución de los jabones en los digestores anaebios de EDAR	128
Figura 4.4	Variación de la distribución de jabones en digestores EDAR	130
Figura 4.5	Eliminación de jabon es en EDAR	134
Figura 4.6	Evolución de la concentración de jabón en el campo enmendado	138
Figura 4.7	Porcentajes de materia orgánica del sedimento en profundidad	144
Figura 4.8	Concentración de jabón de los sedimentos en profundidad	147
Figura 4.9	Variación del pH en el digestor 1	151
Figura 4.10	Variación del potencial redox en el digestor 1	152
Figura 4.11	Variación del biogas en el digestor 1	152
Figura 4.12	Variación de la distribución de jabón en los digestores experimentales	158
Figura 4.13	Producción de gas C12Na 1º experimento 35 ºC	162
Figura 4.14	Producción de gas C18Na 1º experimento 35 ºC	162
Figura 4.15	Curvas típicas de producción de gas de compuestos orgánicos incubados anaeróbicamente	165
Figura 4.16	Producción de gas C12Na 2º experimento 35 ºC	166

Figura 4.17	Producción de gas C18Na 2º experimento 35 ºC	166
Figura 4.18	Producción de gas C18Na 2º experimento 55 ºC	169
Figura 4.19	Producción de gas C12Na 2º experimento 55 ºC	169
Figura 4.20	Producción de gas C12Na 2º experimento 20 ºC	171
Figura 4.21	Producción de gas C18Na 2º experimento 20 ºC	171
Figura 4.22	Ajuste compuesto C12Na	177
Figura 6.1	Variación del pH en el digestor 2	257
Figura 6.2	Variación del potencial re dox en el digestor 2	257
Figura 6.3	Variación del biogas en el digestor 2	258
Figura 6.4	Variación del pH en el digestor 3	258
Figura 6.5	Variación del potencial redox en el digestor 3	259
Figura 6.6	Variación del biogas en el digestor 3	259
Figura 6.7	Calibración de jabones	260
Figura 6.8	Calibración de carbono total	264
Figura 6.9	Calibración de carbono inorgánico	265

ABREVIATURAS

ABS	Alquilbenceno sulfonato
ACN	Acetonitrilo
AE	Alcoholes etoxilados
AES	Etoxilados sulfonados
AGV	Acidos grasos volátiles
AI	Alcalinidad intermedia
AP	Alcalinidad parcial
APE	Alquilfenoles etoxilados
AS	Alcoholes sulfatados
b	Coeficiente de extinción
Br-MmC	Bromometil metoxi cumarina
C	Carbono
Ca^{+2}	Calcio
$CaCO_3$	Carbonato cálcico
CE	Comunidad Europea
CH_4	Metano
CI	Carbono inorgánico
CT	Carbono total
CMC	Concentración crítica micelar
COD	Carbono orgánico disuelto
CO_2	Dióxido de carbono
CV	Coeficiente de variación
C8	Acido caprílico
C10	Acido cáprico
C12	Acido laurico
C14	Acido mirístico
C16	Acido palmítico
C16.1	Acido palmitoléico
C18	Acido estearico
C18.1	Acido oléico
C18.2	Acido linoléico
C20	Acido araquidónico
C12Na	Laurato sódico
C18Na	Estearato sódico
C18.1Na	Oleato sódico
C22Na	Behenato sódico
DBO_5	Demanda bioquímica de oxígeno
DIC	Carbono inorgánico disuelto
DOC	Carbono orgánico disuelto
DQO	Demanda química de oxígeno
EC50	Concentración efectiva de una muestra que origina una disminución del 50% de la emisión de luz de un reactivo bacteriano
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EDTA	Etilen diamina acido tetracético
EDTA-Ca	Etilen diamina acido tetracético cálcico

EDTA-3K	Etilen diamina acido tetracético-3 potasio
FO	Función objetivo
g	Gravedad
H_2	Hidrógeno
hab	Habitante
H_2S	Sulfuro de hidrógeno
HPLC	Cromatrografía líquida de alta resolución
K_i	Constante de inhibición
K_s	Constante de saturación de sustrato
K_2CO_3	Carbonato potásico
LAS	Alquilbenceno sulfonatos lineales
Mg^{+2}	Magnesio
MeOH	Metanol
MO	Materia orgánica
N	Normalidad
NOEC	no observed effects
OCDE	Organización para la cooeración y desarrollo europeo
O_2	Oxígeno
OD	Oxígeno disuelto
PIB	Producto interior bruto
R_x	Velocidad de crecimiento
S	Concentración de sustrato
S_o	Concentración inicial de sustrato
SBR	Caucho de estireno butadieno
SD	Desviación standart
SS	Sólidos suspensión
SV	Sólidos volátiles
T	Temperatura
TPP	Tripolifosfato sódico
V_p	Volumen de biogás generado
X	Concentración de masa celular
X_o	Concentración inicial de microorganismos
Y_p	Coeficiente estequiométrico de la producción de biogás
Y_x	Coeficiente estequiométrico de la producción de microorganismos
μ	Velocidad específica de crecimiento
μ_m	Máxima velocidad específica de crecimiento.

UNIDADES

^{o}C	Grado centígrado
CV	Caballo de vapor
d	días
g	Gramos
h	Hora
^{o}K	Grado kelvin
Kg	Kilogramo
KJ	kilojulio
Km	kilometro
KW	Kilovatio
L	Litro
m	Metro
m^2	Metro cuadrado
m^3	Metro cúbico
mg	Miligramo
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milimetro
mm^2	Milimetro cuadrado
nm	Nanometro
t	Tonelada
µm	micrometro
µL	microlitro

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO SOBRE EL COMPORTAMIENTO AMBIENTAL Y DEGRADACIÓN DE JABONES

El jabón, es el tensioactivo más antiguo que se conoce, por su estructura química puede catalogarse como un tensioactivo aniónico del tipo carboxilato. El jabón presenta la característica de precipitar en aguas de dureza calcio-magnésicas por lo que en las aguas residuales se presenta casi totalmente absorbido o precipitado en los sólidos en suspensión. La producción mundial de jabón es de 8,9 millones de toneladas, ocupando el primer lugar en cuanto a producción de tensioactivos.

Respecto a su consumo, de los seis tensioactivos dominantes en Europa Occidental, USA y Japón ocupa igualmente el primer lugar con un consumo de 1,6 millones de toneladas.
Dados los elevados niveles de producción y consumo de jabón resulta de sumo interés desde el punto de vista ambiental conocer los niveles de concentración de este compuesto en las matrices ambientales que son receptoras del mismo, así como su eliminación y biodegradación.

En el presente trabajo se ha estudiado la eliminación de jabones en Iodos de depuradora, su comportamiento en tierras de cultivos enmendadas con Iodos y su presencia en sedimentos marinos. Complementariamente se estudio la degradación de jabones en digestiones anaerobios de laboratorio utilizando para ello lodo procedente de estación depuradora de aguas residuales (EDAR) Rincón de León (Alicante). Finalmente se ha realizado un estudio de la biodegradación última del jabón en condiciones controladas de laboratori o, comprobando la influencia de la concentración del compuesto y de la temperatura. Así se ha encontrado en el lodo de las aguas residuales concentraciones de 20 a 30 mg/g ss en lldos digeridos y de 90 a 100 mg/g ss en los Iodos no digeridos. La eliminación de jabón en la etapa de digestión anerobia de la EDAR Rincón de León es del 80%. En los campos enmendados con lodos se ha encontrado jabón en concentraciones comprendidas entre 1,46 a 0,47 mg/g ss., y una vida media de este compuesto en el campo estudiado de 161 días. En los sedimentos marinos analizados se ha encontrado concentraciones de jabón entre 0,083 a 0,154 mg/g ss. En los experimentos con digestores de laboratorio se ha encontrado un porcentaje de eliminación de jabón del 71 al 80%, que son del m ismo orden de magnitud que el encontrado en la planta industrial y que confirma que la eliminación de jabón en los digestores no es completa. En los ensayos de biodegradación última se ha encontrado que el jabón en biodegradable a todas la concentraciones ensayadas de 100 a 800 ppm de C. y que la concentración de 1000 ppm C de C12Na inhibe la formación de biogás a 35°C.

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE ENVIRONMENTAL BEHAVIOR AND DEGRADATION OF SOAPS

Soap is the oldest known surfactant. Due to its chemical structure it can be cataloged as a carboxylate type anionic surfactant. Soap has the characteristic of precipitating in Ca-Mg hard waters, for that reason it is present in residual waters almost totally absorbed or precipitated in the suspended solids. 8.9 million tons of soap are produced worldwide, the first place in surfactant production.

Regarding its consumption, it is also in the first place of the 6 dominant surfactants of Western Europe, USA and Japan, with a consumption of 1.6 million tons. Given the high levels of production and consumption of soap it is most interesting, from the environmental point of view, to know the concentration levels of this compound in the environmental matrixes that receive it, at the same time as its elimination and biodegradation properties.

In this work the elimination of soaps in the sludge of waste water treatment plants has been studied, together with its behavior in cultivated lands ameliorated with sludge and its presence in marine sediments. Complementary, a study of the degradation of soaps in laboratory anaerobic digesters was carried out, sludge originated in the waste water treatment plant (WWTP) of Rincón de León (Alicante) was used for this purpose. Finally a study of the ultimate biodegradation of soap under controlled laboratory conditions was carried out, verifying the influence of the compound concentration and temperature.

Thus it was possible to find concentrations of 20 to 30 mg/g ss in digested sludge and 90 to 100 mg/g ss in non-digested sludge originated from residual waters. The elimination of soaps in the phase of anaerobic digestion of the WWTP Rincón de León is in the range of 80%. In the fields ameliorated with sludge soap concentrations between 1.46 and 0.47 mg/g ss were found, and the half-life of this compound in the field was estimated in 161 days. Soap concentrations between 0.083 and 0.154 mg/f ss were found in the marine sediments analyzed. In the experiments with laboratory digesters the soap was eliminated in between 71 to 80%, the same order of magnitude found in the industrial plant and at the same time confirms that the elimination of soap in the digesters is not complete. In the ultimate biodegradation studies it was found that soap is biodegradable in all concentrations tried (100 to 800 ppm C) and that the concentration of 1000 ppm C of C12Na inhibits the biogas formation at 35 ^{o}C.

RESUMEN

RESUMEN

El jabón, es el tensioactivo más antiguo que se conoce, por su estructura química puede catalogarse como un tensioactivo aniónico del tipo carboxilato. El jabón presenta la característica de precipitar en aguas de dureza calcio-magnésicas por lo que en las aguas residuales se presenta casi totalmente adsorbido o precipitado en los sólidos en suspensión.

La producción mundial de jabón es de 8,9 millones de toneladas, ocupando el primer lugar en cuanto a producción de tensioactivos. Respecto a su consumo, de los seis tensioactivos dominantes en Europa Occidental, USA y Japón el jabón ocupa igualmente el primer lugar con un consumo de 1,6 millones de toneladas.

Dados los elevados niveles de producción y consumo de jabón resulta de sumo interés desde el punto de vista ambiental conocer los niveles de concentración de este compuesto en las matrices ambientales que son receptoras del mismo, así como su eliminación y biodegradación.

En el presente trabajo se ha estudiado la eliminación de jabones en lodos de depuradora, su comportamiento en tierras de cultivos enmendadas con lodos y su presencia en sedimentos marinos. Complementariamente se estudia la degradación de jabones en digestores anaerobios de laboratorio utilizando para ello lodo procedente de EDAR Rincón de León. Finalmente se ha realizado un estudio de la biodegradación última del jabón en condiciones controladas de laboratorio, comprobando la influencia de la concentración del compuesto y de la temperatura.

Así se ha encontrado en el lodo de las aguas residuales concentraciones de 20 a 30 mg/g ss en lodos digeridos y de 90 a 100 mg/g ss en los lodos no digeridos. La eliminación de jabón en la etapa de digestión anerobia de la EDAR Rincón de León es del 80%.

En los campos enmendados con lodos se ha encontrado jabón en concentraciones comprendidas entre 1,46 a 0,47 mg/g ss., y una vida media de este compuesto en el campo estudiado de 161 días.

En los sedimentos marinos analizados se ha encontrado concentraciones de jabón entre 0,083 a 0,154 mg/g ss.

En los experimentos con digestores de laboratorio se ha encontrado un porcentaje de eliminación de jabón del 71 al 80 %, que son del mismo orden de magnitud que el encontrado en la planta industrial y que confirma que la eliminación de jabón en los digestores no es completa.

El los ensayos de biodegradación última se ha encontrado que el jabón en biodegradable a todas las concentraciones ensayadas de 100 a 800 ppm de C. Y que la concentración de 1000 ppm C de C12Na inhibe la formación de biogas a 35 ^{o}C.

La influencia de la temperatura sobre la biodegradación última indica que fuera de la temperatura de 35 ^{o}C, para obtener la misma biodegradación de los compuestos a las mismas concentraciones y con la misma biomasa incial se precisan tiempos de incubación más largas y que el volumen de biogas generado es inferior respecto a la temperatura de 35 ^{o}C. Esta temperatura ha demostrado ser la óptima de las ensayadas (20 ^{o}C, 35 ^{o}C y 55 ^{o}C).

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCION

Los jabones y detergentes domésticos constituyen una importante fuente de sustancias orgánicas e inorgánicas descargadas al medio ambiente, normalmente a través de sistemas de evacuación de aguas residuales urbanas e industriales, por lo que se produce una amplia dispersión de los mismos en el entorno acuático. La materia activa de los detergentes está constituida por tensioactivos de origen natural y/o sintético de diferentes tipos. La producción mundial de tensioactivos es del orden de 16 millones de toneladas, de los que el 56% son jabones. El jabón sin ser el mejor tensioactivo, si es el más económico de fabricar, por lo que su consumo y producción se centra en los países de bajo PIB.

El consumo de jabón en el mundo durante 1990 fue de 8,9 millones de toneladas, lo que da idea de su amplia utilización tanto en formulaciones de tocador como en detergentes domésticos e industriales líquidos y sólidos.

Después de miles de años de amplio consumo, su aceptabilidad medio-ambiental está fuera de toda duda tanto para las especies de toda la cadena trófica, microorganisos, algas, peces, etc., como para el hombre. No se ha reportado casos de toxicidad, bioacumulación o incluso efectos crónicos que puedan ser achacados a la presencia de jabón en el medio ambiente. Ahora bien, dada la alta insolubilidad de las sales cálcico-magnésicas de los jabones, cabe esperar que estos se encuentren asociados a los sólidos presentes en las matrices. En este punto si es posible la acumulación de estas sustancias en el medio ambiente, al dejar de estar biodisponible para los microorganismos.

Esta importancia en su consumo y producción no se refleja en la existencia de trabajos que analicen su presencia en distintas matrices ambientales. Otros tensioactivos, principalmente el LAS (Alquilbenceno Sulfonatos Lineales) han sido estudiados ampliamente, mientras que hay pocos estudios que traten de la determinación del jabón en el medio ambiente y de su comportamiento, así como de su biodegradación.

1.1. DETERGENTES Y TENSIOACTIVOS

1.1.1. Composición de los detergentes

La formulación química de un detergente comprende numerosos compuestos que pueden clasificarse según tres categorías esenciales:

- Tensioactivos
- Coadyuvantes o "builders"
- Otros: agentes blanqueantes, abrillantadores, etc.

Tensioactivos

El término surfactante o tensioactivo es una contracción del término "agente de actividad superficial", con el que se designa a aquellas sustancias que son capaces de modificar las propiedades físicas (mecánicas, eléctricas, ópticas, etc.) de una superficie o de una interfacie, reduciendo la tensión superficial.

Desarrollado en 1950, el término surfactante ha sido universalmente aceptado para describir sustancias orgánicas con ciertas características en estructura y propiedades. Con mucha frecuencia se ha utilizado la palabra detergente en lugar de surfactante. Sin embargo, siguiendo su definición de sustancia capaz de lavar, el detergente puede contener además sustancias inorgánicas que favorecen su acción detersiva.

Coadyuvantes o Builders

Estos compuestos son sustancias que se incorporan a la formulación de un detergente para mejorar o proteger la eficacia detersiva del tensioactivo. Entre los más frecuentes se consideran los polifosfatos, silicatos, carbonatos, citratos, etc.

El más utilizado es el tripolifosfato sódico (TPP) cuya fórmula es $Na_5P_3O_{10}$ y que se emplea tanto en los detergentes en polvo para el lavado de ropas como en los detergentes para lavavajillas automáticas.

Las principales funciones que realizan estos compuestos en relación con el lavado son las siguientes:

a) Ablandar el agua de lavado secuestrando los iones cálcicos y magnésicos, y en menor grado los iones de hierro y manganeso, formando grandes iones solubles en agua. De esta manera los iones

metálicos no pueden interferir con la acción del tensioactivo.

b) Actuar como emulsionante de la grasa y como dispersante de las partículas sólidas de la suciedad, impidiendo su redeposición.

c) Debido a que sufren una reacción de hidrólisis con el agua de lavar permiten el mantenimiento de una alcalinidad idónea en el baño de lavado necesaria para una eliminación efectiva de la suciedad.

d) Ejercer una acción sinérgica con los tensioactivos, mejorando notablemente el efecto del lavado.

Los coadyuvantes con polifosfatos son motivo de polémica ya que tanto ellos como los productos resultantes de su hidrólisis contienen obviamente fósforo, que se halla implicado en el proceso de la eutrofización de lagos y embalses. A pesar del hecho de que existen muchos conflictos entre las opiniones de los científicos y de que no hay pruebas de que la eliminación de los fosfatos de los detergentes ayude al problema de la eutrofización, se están utilizando otros compuestos como sustitutos de los fosfatos como son el carbonato sódico, silicatos, citratos, zeolitas, nitriloacetato sódico, etc.

No obstante no se conocen los efectos que puede tener a largo plazo la introducción de grandes cantidades de estas sustancias en el medio ambiente, dándose el caso de que algunos de estos productos han sido prohibidos en algunos países. Por otro lado los fosfatos presentan una serie de ventajas como son su seguridad e inocuidad, tanto frente a la piel humana como frente a las fibras, colorantes y estructura interna de la máquina de lavado, además se pueden eliminar satisfactoriamente en las plantas depuradoras, no interfieren con otros procedimientos de tratamiento de residuos, y su estructura química y sus reacciones son bien conocidas y han sido investigadas y documentadas durante muchos años.

Aditivos

Un aditivo es un componente complementario de un detergente que aporta propiedades ajenas a la acción detersiva. Dentro de esta categoría se encuentran los blanqueantes fluorescentes, que son compuestos orgánicos complejos y que tienen la propiedad de absorber radiaciones ultravioletas invisibles, parte de cuya energía la emiten luego en forma de radiaciones de color azul. De esta forma se incrementa la luz visible reflejada por los tejidos,

aumentando su brillo y su grado de blanco. También se consideran como aditivos: los agentes inhibidores de la corrosión, como por ejemplo los silicatos sódicos que a baja concentración, forman una película sobre las superficies metálicas protegiéndolas contra la corrosión; los agentes antirredeposición, muy importantes en los detergentes para ropa, pues impiden que las suciedades separadas de los tejidos durante el lavado vuelvan a depositarse sobre los mismos. El compuesto más usado para este fin es la carboximetilcelulosa. Por último también son considerados como aditivos los perfumes, colorantes, suavizantes y agentes para control de espuma.

Además de los tensioactivos, coadyuvantes y aditivos, los detergentes suelen llevar también en su formulación auxiliares de presentación o carga, compuestos minerales u orgánicos, que sirven para proporcionar al producto acabado un determinado aspecto, y conseguir que la concentración de uso sea la adecuada. Entre los más frecuentes, suelen utilizarse el sulfato sódico y el agua.

1.1.2. Clasificación y propiedades de los tensioactivos

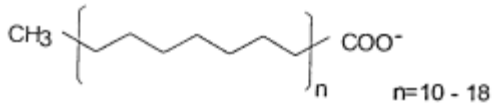
Existen cuatro grandes grupos de agentes tensioactivos: aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos. En el siguiente esquema se muestran los distintos grupos.

- TENSIOACTIVOS
  - Aniónicos
    - Jabones
    - Alquilbenceno sulfonatos lineales
    - Parafin sulfonatos
    - Alfa Olefin sulfonatos
    - Dialquil sulfosuccinatos
    - Alquil sulfonatos
    - Alquil polieter sulfatos
    - Otros
  - Catiónicos
    - Aminas grasa y sales
    - Sales de amonio cuaternarias
    - Aminas grasas polietoxiladas
    - Otros
  - No iónicos
    - Alquil fenoles polietoxilados
    - Alcoholes grasos polietoxilados
    - Acidos grasos polietoxilados
    - Alcanolaminas o condensados
  - Anfotéricos

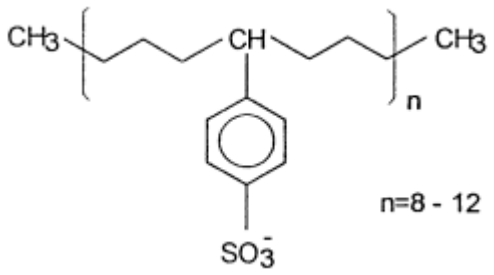
Los tensioactivos aniónicos comprenden a aquellos que poseen uno o varios grupos funcionales que se ionizan en disolución acuosa originando iones orgánicos con carga negativa y responsables de la actividad superficial. Son los más usados en composiciones detergentes en polvo así como en productos líquidos para el lavado de ropa.

Dentro de esta categoría se pueden distinguir distintos tipos cuyas características generales se citan a continuación.

1) Sales sódicas de ácidos grasos lineales (jabones): Poseen un resto hidrófobo alquílico y un grupo polar carboxílico. Son de fácil preparación por neutralización de ácidos grasos o por saponificación de acilgliceroles, y poseen excelentes propiedades para su uso como jabones de tocador o como aditivos en composiciones detergentes. Presentan la gran desventaja de su gran inestabilidad en aguas duras y en disoluciones a pH ácido, así como su gran insolubilidad en presencia de electrólitos.



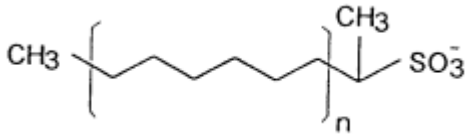
2) Alquilbenceno Sulfonato Lineales (LAS): Dentro de su grupo después de los jabones son los más utilizados, debido a sus excelentes propiedades detersivas y su bajo coste. Se obtienen por reacción del correspondiente alquilbeceno son ácido sulfúrico o trióxido de azufre, para dar el ácido sulfónico, el cual es neutralizado dando la sal deseada, normalmente sal de sodio.



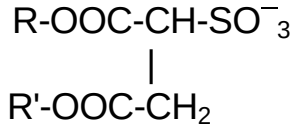
3) Parafin sulfonatos: Debido a que las parafinas son relativamente inertes al ácido sulfúrico han de obtenerse por sulfo-oxidación catalítica de las mismas. Son productos impuros con gran cantidad de parafinas no sulfonadas. Son muy solubles en agua y fácilmente biodegradables a baja temperatura y se utilizan en la industria de curtidos.

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SO^{-}_3$$

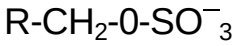
4) Alfa-Olefin sulfonatos: Se obtienen por reacción del trióxido de azufre con alfa-olefinas lineales. Su aplicación principal radica en detergentes líquidos para lavado a mano de vajillas, formulaciones cosméticas y detergentes líquidos para tocador.



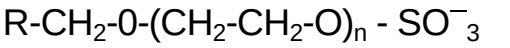
5) Dialquil sulfosuccinatos: Se utilizan como agentes humectantes en la industria de pinturas, tintes textil y de aplicación agrícola, presentan la gran ventaja de que pueden producirse totalmente libres de electrólitos, por lo que resultan muy adecuadas para productos que han de ser disueltos en medios orgánicos.



6) Alquil sulfatos: Se utilizan por sus excelentes propiedades detergentes a baja temperatura y como retardadores en tinturas, en emulsiones cosméticas y en la industria de la alimentación. Su gran ventaja radica en su facilidad de fabricación, así como en sus excelentes propiedades espumantes.



7) Alquil poliéter sulfatos: Son más solubles que los anteriores y más resistentes a la acción de electrólitos. Poseen u n poder espumante resistentes al agua dura y a la suciedad tipo protéico; son capaces de dar disoluciones de alta viscosidad, lo que supone una gran ventaja para su aplicación en formulaciones de champús.



Respecto a las propiedades generales de los tensioactivos son importantes las siguientes:

1) Son compuestos **anfifílicos**: Contienen en su molécula a la vez uno o varios grupos polares y uno o varios grupos no polares, generalmente una cadena hidrocarbonada soluble en disolventes orgánicos y un grupo iónico soluble en agua. Debido a esta estructura, cuando se poneen contacto una cantidad muy pequeña de tensioactivo con el agua, aparecen dos tendencias opuestas, por una parte el grupo hidrófilo del tensioactivo ti ende a situarse en el interior del medio acuoso,

y por otra las moléculas de agua tienden a expulsar del medio acuoso las cadenas hidrófobas de las moléculas e iones anfifílicos. El estado de equilibrio se alcanza cuando las moléculas o iones de tensioactivo se distribuyen entre el interior de la disolución y la interfacie con el aire. En esta, se adsorberán las moléculas o iones de tensioactivo, de forma que los grupos hidrófilos puedan estar convenientemente hidratados y las cadenas hidrófobas estén libr es del contacto del medio acuoso.

2) **Humectabilidad**: El mojado constituye un mecanismo fundamental que interviene más o menos en la mayor parte de las aplicaciones de los agentes tensioactivos. El mejoramiento del poder de mojado de un líquido por los agentes tensioactivos es una característica que depende esencialmente de las propiedades superficiales.

3) **Espumación**: Las espumas se pueden definir como un conjunto de celdas gaseosas, separadas por láminas delgadas de líquido, formado por la superposición de burbujas originadas por una dispersión de un gas en un líquido.

La formación de espuma es igualmente otro de los efectos que dependen de las propiedades superficiales de las disoluciones de los agentes tensioactivos, aunque el fenómeno no es simp lemente función de la tensión superficial. No existe todavía una explicación satisfactoria para exponer todos los fenómenos relativos a las espumas, pero se admite generalmente que el fenómeno se debe a la tendencia que tiene una burbuja de aire, introducida en una disolución de agente tensioactivo, para rodearse inmediatamente de una capa monomolecular, cuando la burbuja rompe la superficie, consigue formar una película superficial monomolecular y de esta forma se encuentra compuesta de una lamina formada por dos capas monomoleculares de agentes tensioactivos, separadas por una película de agua.

4) **Formación de miscelas:** Cuando un compuesto anfifílico está en disolución acuosa, para evitar el contacto desfavorable entre la parte hidrófoba y el disolvente , además de adsorberse en la interfacie con el grupo hidrófilo localizado en la disolución y el resto hidrófobo alejado de ella, existe otra alternativa: la de asociarse moléculas anfifílicas formando agregados moleculares, iónicos o mixtos, llamados misce las, que se forman por encima de una cierta concentración, concentración crítica miscelar (CMC), que se define como el pequeño margen de concentraciones por debajo del cual virtualmente no existen miscelas y por encima del mismo las moléculas e iones anfifílicos se asocian en forma miscelar.

1.1.3. Producción de tensioactivos

Con aproximadamente 16 millones de toneladas y un valor estimado de 20000 millones de dólares (Richtler y Knaut, 1991), los tensioacivos no representan a primera vista un grupo de productos significantes en comparación con las dimensiones de la química. Existen pocos productos de la vida cotidiana que no contengan tensioactivos y muchos procesos técnicos serían inconcebibles sin la utilización de éstos.

Es digno de atención, que el tensioactivo más antiguo del mundo, es decir el jabón, representa todavía hoy con 8,9 millones de toneladas a nivel muncial (tabla 1.1), el 56% de la demanda de tensioactivos .

Tabla 1.1 Producción mundial de tensioactivos, 1990

Jabón	8.900.000 t	56%
Otros tensioactivos	7.000.000 t	44%
Total mundial	15.900.000 t	

De todos los tipos de tensioactivos fabricados en cantidades industriales, dominan apenas 6 productos que representan el 60% de la demanda en las regiones de Europa Occidental, Estados Unidos y Japón (áreas en las que se centra el 75% de las demandas mundiales).

En primer lugar se situa el jabón que preferentemente se utiliza en países con un PIB (Producto Interior Bruto) bajo. Sin embargo en el mundo occidental, y principalmente en Europa, se le dedica de nuevo la atención al jabón, considerado por los "verdes" como "tensioactivo alternativo". El jabón es, sin duda, un tensioactivo muy útil, al fin y al cabo la humanidad lo utiliza desde hace más de 2000 años. El jabón ha experimentado un cierto renacimiento como "builder" de detergentes líquidos, cuando estos se desarrollaron considerablemente en Europa Occidental durante los años 88 y 89. Por el contrario, se utilizan cada vez menos los jabones de cadena larga como antiespumantes para los detergentes en polvo.

Los seis tensioactivos que dominan el consumo en la región de Europa Occidental, USA y Japón en orden decreciente son: el jabón, los alquilbenceno sulfonato lineales (LAS), los alcoholes etoxilados (AE), los alquilfenoles etoxilados (APE), los alcoholes sulfatados (AS) y los etoxilados sulfonatados (AES). En la tabla 1.2 se presenta el consumo de estos tensioactivos dominantes.

Tabla 1.2 Consumo de tensioactivos en Europa Occidental, USA y Japon. 1990.

Tensioactivo	cantidad (t)
Jabón	1.570.000
LAS	1.040.000
AE	500.000
APE	380.000
AS	370.000
AES	250.000

Atendiendo al tipo de tensioactivo, la produción industrial de los cuatro grupos contemplados de acuerdo a los percentajes se indican en la tabla 1.3 (García, 1986).

Tabla 1.3 Porcentajes de producción de tensioactivos

Tensioactivo	%
Anionicos	70
No iónicos	23
Catiónicos	6
Anfotéricos	1

Los tensioactivos se extienden sobre un campo muy amplio de aplicaciones distintos, que se detallan en la tabla 1.4 (Jones y col, 1986, Ullmans, 1987, Richtler y Knaut, 1991). Sin embargo hay dos campos por los que la opinión pública se interesa sobre todo, que ocupan aproximadamente el 50% de las necesidades: la utilización de tensioactivos para detergentes y para artículos de tocador. En la tabla 1.5 se muestra el uso de tensioactivos por tipos en Europa Occidental, USA y Japón (Richtler y Knaut, 1991).

Tabla 1.4 Usos de los tensioactivos

Detergentes y productos de limpieza
Cosméticos
Tratamiento de metales
Aditivos de aceites lubricantes
Aditivos en gasolinas, gas-oil y otros combustibles
Inhibidores de corrosión
Agentes de mojado y auxiliares de proceso en industria textil
Dispersión de colorantes
Flotación de minerales
Plásticos, lacas y pinturas
Eliminación de polvo
Construcción
Industria de la pulpa y el papel
Curtido de la piel
Polimerización de látex
Dispersantes y emulsificadores en agricultura
Emulsificadores de petróleo, ceras y disolventes
Agentes espumantes
Espuma para extinción de incendios
Operaciones de extracción de petróleo
Inhibidores de precipitación
Desengrasado de metales
Efectos antiespumantes
Lavado en seco
Plastificación /fluidización de cementos
Industrias de alimentación

Tabla 1.5 Aplicación de tensioactivos (incluido jabón) en Europa Occidental,USA y Japón . 1990

Usos	**%**
Detergentes	31
Cosmética	16
Plásticos	5
Extracción de petróleo	5
Industria textil/piel	4
Industria de alimentación	3
Otros usos en industria química	36

1.1.4. Detergentes y medio ambiente

Los principales factores que gobiernan el destino de un compuesto químico y que determinan su concentración potencial en el medio ambiente son los siguientes (García, 1986):

- El tonelaje de producción del compuesto y, particularmente, el volumen vertido.
- Las vías de distribución y el vertido en el medio ambiente.
- La velocidad de eliminación del entor no ambiental.
- La dispersión y dilución del compuesto en el medio receptor.

Por otra parte, existen cuatro factores que inciden decisivamente en la determinación de la concentración mínima para provocar efectos adversos, pero su importancia relativa podrá determinarse mediante las características particulares del compuesto químico en cuestión. Dichos factores son los siguientes:

- Efectos que un compuesto químico tiene sobre las operaciones de los sistemas de tratamiento de aguas residuales.
- Toxicidad del compuesto químico respecto a los organismos existentes en un medio acuático.
- Toxicidad de dichos compuestos frente a organismos terrestres.
- Efectos especiales promovidos como consecuencia de la naturaleza del compuesto químico.

Una de las mayores fuentes receptoras y de dispersión de componentes de los detergentes son las aguas residuales. Las principales contribuciones de los detergentes a las aguas residuales son los tensioactivos, coadyuvantes y los blanqueantes. Los restantes componentes de los detergentes son mucho menos significativos en este contexto debido a sus muy bajas concentraciones, su biodegradabilidad o su aparente o demostrado inocuidad en el medio ambiente.

Los distintos intentos realizados para controlar legislativamente la aceptabilidad ambiental de los componentes de una formulación detergente han contemplado únicamente aspectos individuales. En la actualidad se han dictado por la Comunidad Europea directrices relacionadas con la biodegradabilidad de tensioactivos aniónicos y no iónicos y, en algunos países, existen regulaciones que limitan el uso de fosfatos en los detergentes. No obstante no existe hasta el momento un cuerpo de legislación competente que exija evidencias concretas sobre la seguridad e inocuidad ambiental de los detergentes, a pesar de que a nivel nacional se están revisando distintos aspectos relacionados con la aceptabilidad ambiental de los componentes de formulaciones detergentes.

Dado que es imposible probar la inocuidad absoluta de cualquier

compuesto, existe una dificultad fundamental en limitar el número de ensayos requeridos para establecer una aceptabilidad razonable.

Es indudable que cualquier estudio exhaustivo realizado sobre los posibles efectos ecológicos de una compuesto químico a escala de laboratorio no excluye la posibilidad de que se produzcan efectos nocivos causados por el mismo cuando se libere en el entorno ambiental. Por ello, cualquier esquema de análisis y ensayo no debe estar orientado a probar la absoluta inocuidad del compuesto, sino a valorar objetivamente el riesgo ecológico potencial que entraña. La clave esencial consiste en disponer de un dictamen efectivo sobre si dicho riesgo es de una cuantía mínimamente aceptable.

La base más racional para obtener dicho dictamen es conocer el margen aparente de seguridad existente entre las concentraciones probablemente más elevadas del compuesto en el entorno ambiental (concentraciones potencialmente ambientales) y las concentraciones más bajas a las cuales pueden aparecer probablemente efectos adversos (no observed effects, NOEC). Si las concentraciones potencialmente ambientales son más bajas que NOEC en uno o dos ordenes de magnitud o más se puede considerar que el compuesto es seguro ambientalmente. Sin embargo, si la concentración potencial ambiental es mayor o del mismo orden de magnitud que NOEC entonces el compuesto químico podría presentar problemas. La mayoría de los tensioactivos usados en los hogares y en la industria terminan en las aguas residuales. Los tensioactivos tiene un alto valor de concentración potencial en las aguas residuales. La concentración potencial ambiental nos proporciona una idea del volumen anual de estos compuestos que entran en el medio ambiente, pero no proporciona información sobre lo que sucede después allí. La medida de la biodegradación proporciona una idea de la persistencia en el medio.

Aspectos legislativos

Una de las visiones más características de la contaminación a partir de los años 50, era la aparición de espumas en todos los cursos de los ríos. Estas espumas, producidas por el creciente uso de los modernos detergentes "duros" en los hogares, eran muy difíciles de eliminar sin tratamientos químicos especiales, resistiendo incluso, los tratamientos normales de depuración. Además de su feo aspecto, impidían la oxigenación del agua y la fotosíntesis de las plantas acuáticas y dificultaban los tratamientos de depuración.

La solución técnica a este problema consistió en el desarrollo de detergentes "suaves" o biodegradables, llamados así por que la cadena química de sus compuestos se rompe en el agua transcurriendo un cierto tiempo, derivando en materias más inocuas. El propósito de estas directivas era prevenir o impedir la venta de detergentes duros, que hoy ya han sido prácticamente desplazados de los hogares.

La directiva 73/404 (CEE, 1973a) ordena cuatro clases de tensioactivos: aniónico, catiónico, no iónico y anfiolítico. Prohíbe su comercio si el índice medio de biodegradabilidad es menor al 90%. En todo caso, el uso de enzimas con índice medio superior a 90 no debe causar daño alguno a la salud humana o de los animales. La directiva, refiere a otras posteriores directivas - es una directiva marco-, para las pruebas y métodos técnicos de análisis de detergentes.

La directiva 73/405 (CEE, 1973b), es la primera que procede de la directiva marco anterior. Se refiere a los tensioactivos aniónicos -los más corrientes- estableciendo tres métodos de análisis (francés, alemán, OCDE). La biodegradabilidad deberá ser mayor al 80% (hay una cierta contradicción con la exigencia, menos estricta de la 73/404, que establecia un índice medio de biodegradabilidad mayor al 90%).

La 82/242, se refiere a los tensioactivos no iónicos, con cuatro métodos de análisis (los tres anteriores y el método inglés) y con una biodegradación también mayor al 80%.

La Directiva 86/94, también para los no iónicos, añade a la 73/404 el método inglés y un método especial en caso de desacuerdo entre Estados sobre la comercialización.

En el caso de que un Estado, considere que un detergente fabricado en otro Estado miembro no cumple las condiciones de la directiva, puede prohibir su comercio y uso, informando al Estado de origen y a la Comisión. En caso de desacuerdo entre ambos Estados, La Comisión recabará un dictamen de un laboratorio autorizado de un país tercero utilizando los métodos técnicos de referencia que se establezcan en subsiguientes directivas.

Las directivas 82/242 (CEE, 1982a) y 86/94 (CEE, 1986a) establecían excepciones para ciertos tipos de tensioactios y determinados usos - hasta el 31.5.89- y la primera establece también el Comité para la adaptación al progreso técnico de aquella directiva.

En España uno de los requisitos que han de cumplir actualmente los tensioactivos empleados en formulaciones detergentes, es la de ser biodegradable. En este punto la legislación española reconoce esta característica en una orden ministerial (BOE, 1985). En la misma se especifica que una biodegradación su frida por un producto tensioactivo aniónico ha de ser de un 80% del porcentaje de biodegradación de un dodecilbenceno sulfonato sódico patrón.

En varias normas europeas y españolas el parámetro detergentes aparece regulado como un valor medida de calidad de las aguas. En la tabla 1.6 se muestran las concentraciones máximas admitidas para los detergentes en distintos tipos de aguas según uso.

Tabla 1.6 Concentraciones máximas de detergentes en distintos tipos de aguas (valores en mg/L de lauril sulfato)

Tipo de agua	España	CEE
Aguas de consumo público	0.2 (1)	0.2 (6)
Aguas superficiales para producción agua potable	0.2 a 0.5(2)	0.2 (5)
Aguas de baño	0.3 (3)	<=0.3 (7)
Vertidos	2 a 6 (4)	

(1) BOE, 1990a (2) BOE, 1988a (3) BOE, 1988b (4) BOE, 1986
(5) CEE, 1975 (6) CEE, 1980 (7) CEE, 1976

Niveles en el medio ambiente

En la tabla 1.7 se muestran los niveles de jabón en distintas matrices ambientales encontrados por Okada, 1984; Mix-Spagl, 1990; Moreno, 1992; Moreno, 1993, Painter, 1994 y Matthijs, 1996.

Prats y col. (1994a, 1994b) informan sobre la concentraciones medias de jabón encontradas encontradas en una estación depuradora de aguas residuales, obteniendo 76,8 mg/g ss en lodo sin digerir y 29,2 mg/g ss en lodo digerido. En suelos enmendados con lodos encontraron concentraciones de jabón comprendidas entre 0,47 y 1,57 mg/g ss (Prats, 1996).

Tabla 1.7 Niveles de jabón en el medio ambiente

matriz ambiental	concentración	referencia
Agua residual (Japón)	35 mg/L (estimado)	Okada, 1983
Aguas residuales (Alemania)	24 mg/L (estimado)	Mix-Pagl, 1990
Lodos digeridos (Reino Unido)	43 g/Kg ss	Painter, 1994
Lodos digerios (España)	12 - 52 g/Kg ss	Moreno, 1993
Lodos sin degerir (España)	141.3 g/Kg ss	Moreno, 1993
Aguas residuales (Alemania)	14 - 45 mg/L	Matthijs, 1996

1.1.5. Requerimientos ecológicos

Todos los países industrializados han desarrollado legislaciones y guías para el uso y disposición de los productos químicos. En Europa la CE ha publicado la Directiva 67/548 (CEE, 1967) titulada "Clasificación, empaquetamiento y etiquetado de sustancias peligrosas" que establece criterios para el empaquetado y etiquetado de productos químicos que sean considerados como peligrosos en base a varios ensayos estandart. Incluye cantidad de otros criterios, como la toxicidad y el daño ambiental. Otros países, por ejemplo USA, Japón y Suiza, tiene legislaciones similares o guías para los mismos fines, pero los métodos y los estandares difieren de unas regulaciones a otras.

Biodegradabilidad

La biodegradación es un proceso que realizan la bacterias que están presentes en la naturaleza. Las bacterias son microorganismos que pueden metabolizar un compuesto químico y convertirlo en un compuesto menos complejo por una serie de reacciones enzimáticas. En presencia de oxígeno los productos finales obtenidos son dióxido de carbono, agua y oxidos de otros elementos. Así cuando un compuesto químico orgánico sufre biodegradación se transforma en su sustituto inorgánico y sus efectos desaparecen del medio ambiente. Si un producto no sufre una biodegradación natural entonces permanece estable en el medio ambiente. Los estudios de la biodegradación de los surfactantes son desde luego importantes como medida de su vida en el medio ambiente natural.

Los surfactantes derivados del petróleo han sido probablemente estudiados con más detalle que otros productos químicos de origen natural.

Los jabones han sido usados durante miles de años y muchos tensioactivos sintéticos han sido usados durante los últimos cien años, pero solamente durante los últimos veinticinco años han aparecido los problemas. Así durante los años 50 el problema de la espuma persistente que parecía en los ríos de Europa y América fue solucionado con la sustitución de los ABS por los LAS.

En la biodegradación debemos diferenciar entre biodegradación **primaria** y biodegradación **última**. La biodegradación primaria es la que ocurre cuando una molécula ha sido alterada por la acción

bacteriana, hasta un estado en el que parte de sus propiedades originales han desaparecido o cuando no responde a los métodos específicos para detectar el tensioactivo. La biodegradación última, es la que se obtiene cuando los compuestos que han perdido sus propiedades siguen biodegradandose hasta agua, dioxido de carbono y metano, productos asociados al metabolismo de las bacterias.

Mecanismos de biodegradación

Los ácidos grasos de cadena corta contienen menos de 6 átomos de carbono por ejemplo ácido fórmico, acético, propiónio, n -butílico, n-valérico, n-caproico, todos ellos son intermedios de fermentaciones anaerobicas y son completamente biodegradables en todos los ambientes anaerobios. (Lema y col, 1988).

Los ácidos grasos de cadena larga (C12- C20), si derivan de la fragmentación de grasas o de jabones utilizados en el hogar, resultan también fácilmente biodegradables en digestores anaerobios, pero con una menor velocidad de degradación que los ácidos de cadena corta (Novak y Koster, 1970). Altas concentraciones de sales disociadas son suaves bactericidas. Por ejemplo, concentraciones de 760 mg/L de laurato o 1200 mg/L de oleato producen una inhibición del 50% en la producción de metano (Koster y Cramer, 1987). Esta inhibición se puede pre venir adicionando suficiente cantidad de ión calcio para precipitar la concentración en exceso de los jabones disueltos (Roy y col, 1985).

Varios autores (Novak y Carlson, 1970; Mahler, 1964; Swisher, 1987) coinciden en que la degradación anaerobia de l os ácidos grasos de cadena larga sucede por la via de la ß-oxidación. De forma general, la reacción es una oxidación de dos carbonos de las cadenas de ácidos grasos en grupos acetilo, que son usasdos por las células para energía o reacciones de sintesis. La reacción es una serie de de reacciones, catalizadas enzimáticamente. Una coenzima, llamada coenzima A (HSCoA) interviene en las reacciones. En la figura 1.1 se muestra esquemáticamente este proceso.

Un mecanismo exacto para la degradación de los áci dos grasos insaturados no ha sido establecido; sin embargo, las evidencias indican que la cadena del ácido graso es hidrogenada y degradada también por el mecanismo de beta-oxidación (Novak y Carlson, 1970).

hidrogenación ß-oxidación
Acido graso insaturado ----------> Acido Saturado ----------> Acetato

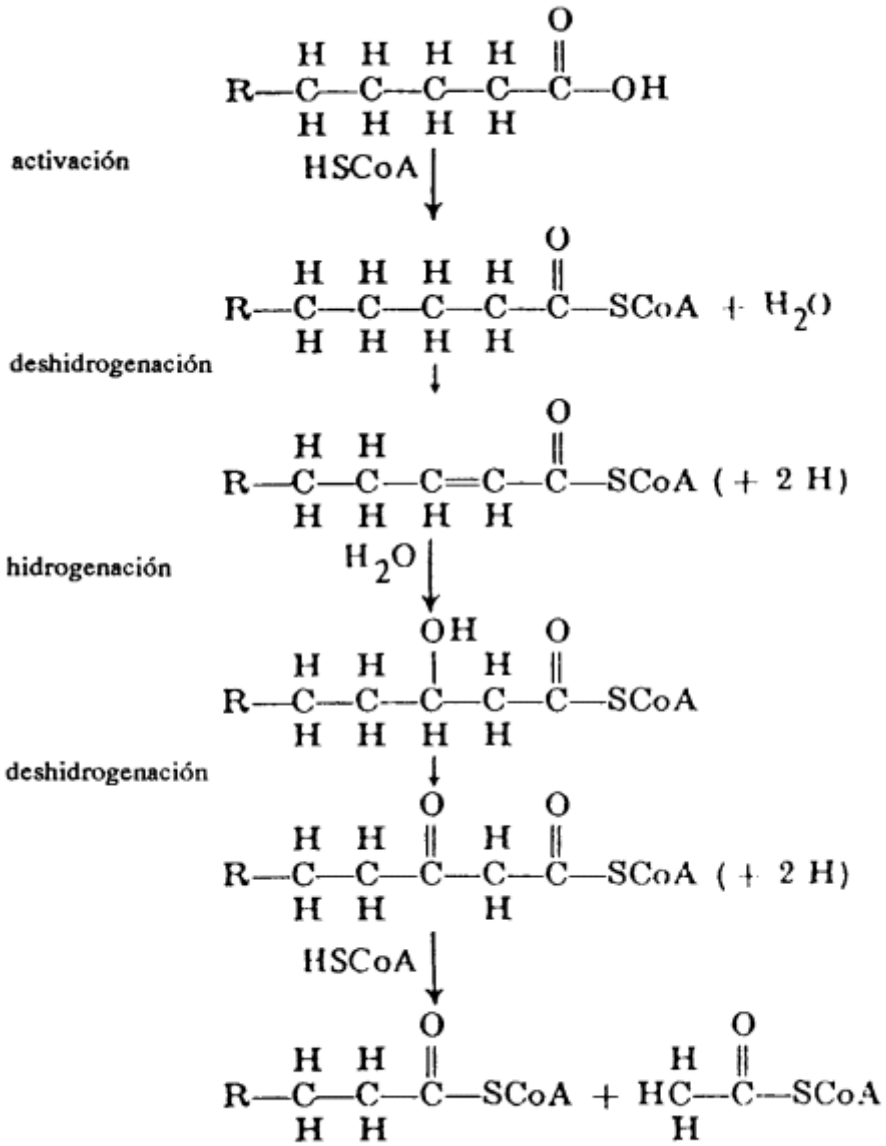


Figura 1.1 ß-oxidación

El metabolismo de la fracción de acetato producida durante la ß-oxidación sucede de la siguiente manera:

$$CH_3COOH \text{ -----> } CH_4 + CO_2$$

El metano es también producido por reducción de CO_2 por hidrógeno donde los átomos de hidrógeno son reemplazados por la deshidrogenación que ocurre durante la ß -oxidación.

$$CO_2 + 8H \text{ -----> } CH_4 + 2H_2O$$

La estequiometria de la conversión del ácido esteárico a gas metano sucede de la siguiente manera:

$$C_{18}H_{36}O_2 + 8H_2O \text{ -------> } 9CH_3COOH + 32H$$
$$9CH_3COOH \text{ -------> } 9CH_4 + 9CO_2$$
$$4CO_2 + 32H \text{ -------> } 4CH_4 + 8H_2O$$

$$C_{18}H_{36}0_2 \text{ -------> } 13CH_4 + 5CO_2$$

Toxicidad

La mayoría de los surfactantes comunmente utilizados han sido ampliamente investigados respecto a sus posibles efectos tóxicos sobre el hombre. Existe considerable información sobre los ensayos de tensioa ctivos, y la mayoría ha sido publicada. La mayor parte de esta información proviene de los ensayos con animales en laboratorio, pero hay también una considerable cantidad de información, no siempre publicada, que ha sido recogida por las grandes compañías fabricantes de los datos de accidentes de ingestión que le suceden al público. Sería seguro decir que los tensioactivos actuales han sido usados a gran escala durante años son casi tan seguros como los jabones naturales. Sin embargo, existe varias excepciones a esta afirmación que los usuarios deben concocer, (Porter, 1994) como son:

1. Los tensioactivos sintéticos pueden alterar su composición debido a que cambie la materia prima o a cambios en el proceso de fabricación.
2. Un tensioactivo que sólo e ra usado en pequeñas cantidades, de repente encuentra una nueva aplicación y puede ser producido y consumido en grandes cantidades.

3. La mayor parte de los tensioactivos de uso industrial se someten a muchos ensayos antes de ser usados por los consumidores.

Para valorar el riesgo que presentan los detergentes y sus componentes deben ser tenidos en cuenta los siguientes tipos de exposición:

1) Contacto con la piel (aguas de lavado, residuos o contacto durante la fabricación).
2) Ingestión (accidental y trazas consumidas con el agua potable).
3) Inhalación (durante su fabricación o en el uso de detergentes en polvo).

Los estudios toxicológicos deberían tener en cuenta los efectos locales (irritación de la piel, desarrollo de reacciones alérgicas al contacto, penetración a través de la piel), los efectos sistemáticos (toxicidad aguda y crónica) y peligros potenciales de una naturaleza más sutil(mutagenicidad, embriotoxicidad y carcinogenicidad).

La mayor parte de las propiedades biológicas de los surfactantes pueden ser comprendidas en términos de interacciones que tienen lugar entre las moléculas de surfactante y estructuras biológicas fundamentales tales como membranas, proteínas y enzimas. El contacto entre un surfactante y una membranas produce cambios en la permeabilidad de la membrana y en casos externos puede provocar su solubilización. El peligro potencial más obvio es la interferencia con el transporte de sustancias y finalmente daños a la célula. Un riesgo adicional es el hecho de que los surfactantes puedan afectar significativamente a la adsorción de otras sustancias tóxicas.

Las proteínas forman complejos de adsorción tanto con surfactantes aniónicos como catiónicos. De tal formación resulta la desnaturalización de la proteína, lo cual en el caso de una enzima implica una reducción o incluso la perdida total de la actividad catalítica, que puede llevar a un cambio en una función metabólica. Los surfactantes no iónicos se caracterizan por su falta de polaridad. Por tanto, compuestos de este tipo raramente causarán desnaturalización de proteínas. Podrían inducir a la solubilización a una cantidad limitada de proteínas, pero la concentración requerida para la aparición de efectos negativos es generalmente mayor que para los surfactantes inónicos.

El transporte a través de la piel es de importante consideración respecto a los ingredientes de los detergentes. Tiende a ser menor para los surfactantes aniónicos y catiónicos. El transporte es mayor para los surfactantes no iónicos, pero de nuevo la cantidad de sustancias capaz de entrar en un organismo

por esta vía es tan baja que puede ser descartado como peligro potencial. En contraste, tanto los surfactantes no iónicos como los aniónicos pueden ser fácilmente reabsorbidos a través del tracto gastrointestinal después de su ingestión, mientras que la reabsorción intestinal de los surfactantes catiónicos es baja. Incluso los surfactantes absorbidos son relativamente inocuos debido a su rápida metabolización. La eliminación tiene lugar a través de la bilis y la orina: una acumulación significativa de surfactantes en el cuerpo no ha sido nunca demostrada.

La capacidad de los agentes tensioactivos para emulsionar lípidos significa que la repetida o prolongada exposición a soluciones que los contienen puede causar daños a la fina capa lipídica que cubre la superficie de la piel. En consecuencia, la función de barrera de los lípidos se pierde, conduciendo a un incremento de la permeabilidad y pérdida de humedad. Esto queda evidenciado por sequedad, rugosidad y escamación de la piel. Exposición muy prolongada a soluciones concentradas de surfactantes puede causar serios daños e incluso necrosis. La tolerancia de la piel varía ampliamente con el tipo de sustancia, pero puede generalizase diciendo que la tolerancia de los surfactantes tiende a incrementarse en el orden catiónico, aniónico y no iónico.

En general, todos los surfactantes de importancia son bien tolerados en los rangos de concentraciones en que se encuentran en los detergentes comerciales. Sin embargo, se han encontrado ciertos casos de relaciones estructura-actividad. Con los tensioactivos no iónicos, por ejemplo, la irritación de la piel disminuye con el incremento en el grado de etoxilación. Para los tensioactivos aniónicos, se ha encontrado una relación entre la longitud de la cadena alquílica y la irritabilidad de la piel. De este modo, para las series de homólogos, los compuestos que contienen cadenas alquílicas saturadas de 10 a 12 carbonos muestran los mayores efectos.

Los ojos son mucho más sensibles que la piel a los daños provocados por pequeñas cantidades de tensioactivos. Soluciones conteniendo tensioactivos aniónicos con una concentración mayor del 1% pueden producir irritación ocular, aunque esta es generalmente reversible. Daños serios pueden producirse sólo si el ojo entra en contacto directo con una solución concentrada de tensioactivo y si este contacto no es seguido inmediatamente por lavado con agua.

La toxicidad oral aguda de los tensioactivos es baja; los valores de EC50 normalmente caen en el rango de unos pocos cientos a unos pocos miles de miligramos por kilo de peso de cuerpo. Los mayores efectos negativos de los tensioactivos son dañar las membranas mucosas del tracto gastrointestinal. Altas dosis conducen a vómitos y diarrea. La inhalación de polvo o aerosol conteniendo altas concentraciones de tensioactivos pueden interferir con las funciones pulmonares.

La posibilidad de toxicidad crónica ha sido objeto de intensa investigación con representantes de todos los tipos de tensioactivos. Test con animales de laboratorio con exposiciones a tensioactivos de más de dos años en dosis de unas 1000 ppm han mostrado sin excepción una completa seguridad. También se han realizado ensayos con voluntarios humanos administrando cantidades sustanciales de tensioactivos aniónicos y no iónicos, y no se han encontrado efectos relevantes.

La ingestión oral durante largo tiempo o exposición prolongada de la piel a los tensioactivos no ha sugerido que éstos posean actividad carcinogenética. Del mismo modo, los tensioactivos no ha demostrado poseer características mutagénicas o teratogénicas.

1.2. JABONES

1.2.1. Desarrollo histórico

1.2.1.1. Los orígenes del jabón

El origen del jabón, definido hoy como la sal alcalina de una ácido graso, se sitúa sin duda mucho antes de la Era Cristina. A la civilización Sumeria corresponde la Tablilla del año 3000 antes de la Era Cristiana en que se habla de las propiedades curativas de una "azufre jabonoso". En Tello, Mesopotamia, se ha encontrado una laca de arcilla del año 2500 antes de J.C. en la que se describe la fabricación del jabón, utilizando aceite y cantidad precisa de hierba jabonosa.

Es de suponer que los egipcios fabricarían jabón, dado los enormes depósitos de sales que se recogían después de los famosos ciclos de inundaciones del Nilo, y utilizarían el jabón para el lavado del algodón y del lino, según se aprecia en grabados de la época.

En un papiro que data de aproximadamente 1500 años de J.C. y que constituye todo un tratado médico, se describe que, mezclando aceites animales y vegetales con ciertas sales (que debían ser de tipo alcalino), se obtiene un producto de tipo jabonoso utilizado para combatir enfermedades de la piel y también para el lavado.

Por esa época, Moisés suministró a los israelitas unas leyes detalladas que gobernaban todo lo referente a la limpieza personal, relacionando estrechamente la limpieza con la salud.

Algunos pasajes bíblicos permiten suponer que los israelitas sabían que mezclando cenizas con aceite se producía una especie de ungüento.

Parece que los primeros pobladores de Grecia no utilizaron el jabón, sino que aplicaban sobre sus cuerpos arcilla, arena, piedra pómez, cenizas y aceites. Posteriormente eliminaban tanto la suciedad como el aceite por medio de un rascador metálico.

Fue durante el Imperio Romano cuando la fabricación de jabón constituyó una verdadera artesanía. Su uso se orientó tanto a la elaboración de ungüentos y pomadas como al lavado de textiles y superficies duras.

Sin embargo, quizá convenga distinguir que cuando nuestros antepasados hablaban de tratar animales con extractos de cenizas de ciertas plantas (por su

ontenido en sodio y potasio), en realidad no estaban produciendo un jabón, a no ser que se hubieran hidrolizado los triacilgliceroles.

Las cenizas lixiviadas de vegetales contienen carbonatos alcalinos que no pueden saponificar grasas neutras, sino a lo sumo producir ungüentos o pomadas de grasas emulsionadas, que no tiene poder detersivo.

La casualidad pudo llevar al hombre primitivo a la caustificación de las cenizas, estas se obtenían en hornos construidos con piedra caliza, que bajo la acción del calor produce cal viva. La lixiviación de la mezcla de cenizas y cal pudo producir una solución caústica, la cual convenientemente decantada, posibilitó la formación de jabón con las grasas animales.

El hecho indudable de que en la Antigüedad se obtenían jabones, induce a pensar en la posibilidad de tal proceso, siendo uno de los muchos conocimientos que el hombre ha ido obteniendo trabajosamente, y que por pura rutina ha repetido sin saber su fundamento.

Fue en el año 1823, debido a los trabajos de Chevreul cuando se pudo entender el fenómeno en profundidad, por ello, y en honor a su carácter creativo intuitivo, se puede seguir considerando a aquellos como los verdaderos inventores del jabón.

La fabricación del jabón casi desaparece como artesania (en el mundo mediterráneo) desde la caída del Imperio Romano hasta el siglo X de la Era Cristiana.

El Jabón en España

Las jabonerías en la España Musulmana ofrecen un gran interés, tanto por su valor de artesania como por ser demostrativas de la posición de una elevado conocimiento químico.

Durante los siglos de convivencia de musulmanes, judíos y cristianos, adquirieron en Andalucia mucha importancia las almonas o fábricas de jabón. Todavía se conserva en Sevilla, los restos de las edificaciones de la Almona de Triana. En la misma se empleaban como materia primas aceite de oliva y el álcali de sosa, obtenido de las cenizas resultantes de la combustión de los almarjos que crecían en las marismas del Guadalquivir. Esta ceniza se denominó en un principio mazcote y después barrilla o barrillera, y contiene sales tanto sódicas como potásicas aunque con predominio de las primeras. En la elaboración de dicho jabón, se empleaba asimismo cal viva hecha fluida mediante una pequeña porción de agua, obteniéndose una solución de sosa o de potasa cáusticas. Más tarde, la tecnología de este tipo especial de jabón consistía en que, tras la saponificación del

aceite con la ceniza barrillera, se seguía un proceso de graneado, consiste en la adición de sal común. De este modo, tenía lugar una eliminación de agua y un desplazamiento de cationes pasando el cloruro potásico a la disolución y obteniéndose un jabón sódico duro de excelente calidad.

El jabón en el resto de Europa

Marsella, a partir del siglo IX, fue el centro del negocio de la jabonería, hasta el siglo XIV en que pasóa Venecia.

La fabricación de jabón llegóa ser muy importante en Francia, país que aportóun cambio transcendental a la industria del jabón. De Francia esta industria se trasladóa Inglaterra en el siglo XVII, siendo regida, como en otros países, por un sistema de monopolios mediante concesiones reales.

Al aumentar la demanda de jabón, el suministro de álcali a través de cenizas de plantas resultó caro y escaso, hecho que despertó la imperiosa necesidad de obtenerlo industrialmente y a partir de un producto barato.

1.2.1.2. Impacto del desarrollo industrial de los jabones en la mejora de la calidad de vida

Utilizando el procedimiento Leblanc de fabricación del carbonato sódico, y tras la adición de cal, los artesanos prepararon el jabón sódico a escala industrial a través de la sosa caústica y no partiendo de cenizas como se venia haciendo hasta entonces. Al disponerse de jabón a un precio módico, se extendió a todos los países europeos; el producto se abarató ostensiblemente y su uso se generalizó a todas las clases sociales. De este modo, empezaron a desaparecer enfermedades de la piel y, sobre todo, su contagio, que constituían verdaderas plagas y que, de modo particular, afectaban a la población infantil.

Al jabón se debe la introducción, en tre la población humana, de un espontáneo cuidado del aseo personal, que después se convierte en hábito social.

1.2.2. Descripción y propiedades

Se llaman carboxilatos a los surfactantes donde el grupo hidrofílico (iónico) es una grupo carboxílido, COOH. Los jabones son sales de metales alcalinos de ácidos carboxílidos, por ejemplo, $C_{17}H_{35}COONa$ es la sal sódica del ácido esteárico y es un jabón.

Las ácidos grasos más importantes para la formación de jabones, desde el punto de vista práctico son: C12 (dodecil) ácido saturado; C14 (mirístico) ácido saturado; C18 (esteárico) ácido saturado; C18 (oleico) ácido monoinsaturado. No es una coincidencia, que por debajo de C8 los productos son muy solubles, entre C8 y C18 parcialmente solubles y superior a C20 insolubles en agua. El óptimo de propiedades de actividad superficial se obtienen con los productos parcialmente solubles. La mayoría de los jabones comerciales, tales como las pastillas de jabón con que nos lavamos las manos, son mezclas de ácidos grasos obtenidos de sebo, aceite de coco, aceite de palma, etc.

Los jabones tienen las siguientes características atractivas:

1. Son productos producidos a gran escala y usados durante mucho tiempo.
2. Son excelentes detergentes.
3. Las materias primas son independientes del precio y disponibilidad del petróleo.
4. Su biodegradabilidad es muy probable.
5. Su toxicidad es bien conocida.

La gran desventaja de los jabones es su inestabilidad frente a los iónes metálicos, particularmente las sales cálcicas y magnésicas que se encuentran en las aguas duras, y también su inestabilidad junto a los ácidos. En ambos casos el resultado final es el mismo; los jabones salen de las soluciones acuosas debido a la baja solubilidad de las sales cálcicas y magnésicas o a los ácidos grasos libres. Esta desventaja hizo posible el desarrollo de agentes sintéticos con actividad superficial.

Es bien conocido que la ausencia de estas condiciones en el agua puede dar propiedades excelentes. También, se ha considerado el esfuerzo por usar aditivos (conocidos como agentes dispersantes de la cal de los jabones) para reducir estos efectos adversos. Los jabones tienen un considerable interés particularmente en aquellos países con gran cantidad de grasas y aceites y sin petróleo.

1.2.2.1. Nomenclatura

Genérica:

Jabón

Sales de ácidos carboxílicos

Ejemplos:

Jabón de sebo: sal sódica de una mezcla de ácidos carboxílicos de sebo.

En la tabla 1.8 se muestra la composición media de varios aceites y grasas (Porter, 1994).

Tabla 1.8 Composición media de aceites y grasas (valores en %)

Aceite	C8-10	C12	C14	C16	C18	C18.1	C18.2	C18.3
coco	15	48	18	8	2	6	2	-
maíz	-	-	-	12	2	28	57	1
oliva(california)	-	-	8	2	83	6	-	-
almendra	6	50	18	9	2	13	1	-
soja	-	-	11	3	23	53	8	-
sebo (vaca)	-	-	6	29	19	44	2	-
sebo (carnero)	-	-	5	25	30	36	4	-

En la tabla 1.9 se muestra la composición de ácidos grasos obtenida de varios productos comerciales de barras de jabón (George, 1994).Tabla 1.9 Composición de ácidos grasos en los jabones de barra comerciales (valores en %)

	Productos				
núm. Carbonos	1	2	3	4	5
C8	1.08	2.32	0.81	1.15	1.99
C10	1.02	2.09	1.00	1.20	2.07
C12	7.80	17.32	14.62	9.85	25.04
C14.1	0.48	0.27	0.40	0.51	0.00
C14	5.38	8.52	6.92	6.31	10.17
C18.3	0.17	0.13	0.12	0.24	----
C16.1	1.14	0.88	0.72	1.58	0.50
C15	0.26	0.20	0.18	0.36	0.11
C18.2	2.88	2.46	1.55	2.40	0.92
C16	29.18	20.74	24.56	23.40	17.77
C18.1cis	32.23	27.51	23.66	33.47	18.79
C18.1trans	4.43	3.43	12.89	3.74	11.04
C18	13.92	14.12	12.52	15.77	11.60

Los jabones son producidos a gran escala por un pequeño número de fabricantes (Procter and Gamble, Unilever, Henkel y Colgate) por la saponificación de los aceites y grasas naturales. La mayoría de los carboxilatos producidos son:

- Jabones de sebo, por ejemplo los producidos de sebo (oleico 40-45%, palmítico 24-30%, esteárico 15-20%).
- Jabones de coco, por ejemplo jabones producidos de aceite de coco (C12 48%, C14 17-20%, C16 8-10%, oleico 5-6%).
- Jabones de aceite de tallo, por ejemplo jabones producidos de aceite de tallo (una mezcla de ácidos grasos y ácidos de resina de madera). El destilado de aceite de tallo usualmente contiene de 25-30% ácidos de resina, 70-75% ácidos grasos (composición: saturado 5%; ácido oleico 25%; ácido linolénico y otros insaturados 70%). Los ácidos grasos de aceite de tallo son ácidos de composición similar pero con contenidos en resina de 1-10%.

1.2.2.2. Propiedades generales

1.Solubilidad. Los jabones C12 saturados son solubles en agua, los jabones C18 se disuelven muy lentamente, y los jabones insaturados C16-C18 son solubles en agua. Los jabones de sales potásicas son más solubles que los sódicos (es lo contrario que en los sulfatos, donde las sales potásicas son mas insolubles). Las sales de alcalonaminas (monoetilamina MEA, dietilamina DEA y trietanolamina TEA) tienen mejor solubilidad. Las sales TEA del ácido laúrico y oleico son mas suaves que las sales sódicas, son más solubles y tienen mejores propiedades espumantes. Los ácidos grasos del aceite de tallo (por ejemplo los fabricados ácidos monoinsaturados) son más solubles en agua y proporcionan menos viscosidad a los soluciones que las de sebo. Los jabones son insolubles en soluciones acuosas por bajo de pH 7 debido a la formación de ácido graso libre insoluble en agua.

2. pH. Una solución de sal sódica de ácido graso C12 -C18 tiene un pH = 9,5 - 10,3 (en 1% de concentración).

3. Compatibilidad con iónes acuosos. Todas las sales solubles son realmente insolubilizadas por electrólisis, por ejemplo por cloruro sódico. Los jabones no se comportan bien en aguas duras (reducen su solubilidad y su capacidad de formar espuma), a causa de la insolubilidad del calcio y otras sales divalentes y trivalentes. Actúan como Builders en conjunción con aniónicos o catiónicos.

4. Propiedades de acción superficial. La concentración crítica de miscelas (CMC) de sales sódicas saturadas C12 (masa molecular 222.3) = $2.5x10^{-2}$ M (0.57%). CMC de sal sódica saturada de C18 (masa molecular 306.5) = $1.8x10^{-3}$ M (0.055%); CMC sal sódica (oleato, insaturado) (masa molecular 304.4) = $2x10^{-3}$ M (0.06%).

5. Propiedades funcionales.

- Espumación. La máxima producción de espuma tiene lugar con los jabones fabricados con ácidos grasos C12-C14. El estearato sódico proporciona abundante espuma cremosa, pero el oleato, lauratos y los jabones de tallo proporcionan espuma más inconsistente; los oleatos dan espusa cremosa espesa pero con poca cantidad, así una mezcla de coco y oleico dan copiosa espuma con excelente estabilidad (por ejemplo los champus).

- **Desespumación**. Los jabones C18 desespuman otros surfantantes en presencia de calcio.
- **Propiedades emulsionadoras.** Los jabones pueden fabricarse in situ (por ejemplo para usarlos como emulsionadores, por adición de ácido graso a fase oleosa y álcali a la fase acuosa).

1.2.2.3. Aplicaciones

1. Aseo personal. La principal aplicación son las pastillas de jabón para el lavado; la pastilla de jabón standart tiene 80% sebo de carnero y 20% aceite de nuez (puede ser coco o palma). Los jabones para lavar en agua de mar y jabones líquidos están fabricados con sales de sodio/potasio de ácidos grasos de aceite de coco (C12-C16).

2. Detergentes para el hogar. Se usan detergentes líquidos compuestos de sulfonato:jabón:fosfato libre no iónico en proporción 1:1:1, con cadenas de C18-C22.

3. Lavanderias industriales. El jabón es usado en la mayoría de las lavandería industriales que tiene ablandadores de agua. Mezclados con alquilbenceno sulfonato lineales (LAS) y no iónicos, se usan también formulaciones similares a las empleadas en los detergentes para el hogar.

4. Desinfectantes de aceite de pino. Los jabones de aceite de ricino se han usado ampliamente, pero su uso ahora ha disminuido; la fórmula típica es: fenoles clorados, 3-5%; aceite de ricino, 5-10%, alcohol industrial, 10-20%; sal sódica de aceite de ricino, 20 -25%; agua hasta completar el 100%.

5. Cosméticos y champus. En aguas blandas, los jabones tienen las mayoría de las propiedades deseables de una champu, pero para obtener soluciones limpias de jabón el pH debe ser alcalino. La alcalinidad causa aspereza en la base del cuero cabelludo, produciendo una apariencia poco brillante. Estas desventajas pueden solucionarse enjuagando con ácido o usando sales de alcalonaminas que son menos alcalinas. Los jabones en aguas duras producen menos brillo por la deposición jabones cálcic os o magnésicos en el pelo. Esto puede ser prevenido por la adición de dispersantes de la cal del jabón o por agentes secuestrantes de iones calcio o magnesio, por ejemplo EDTA o polifosfatos, pero estos agentes no tiene efectos en la alcalinidad del jabón .

6. Industria textíl. El oleato potásico se usa en forma de espuma gel para reblandecer la parte posterior de latex de las alfombras.

7. Industria de papel. El jabón se usa como agente dispersante en las mezclas de pintura para papel.

8. Emulsiones de polimerizacion. El oleato potásico al 20% se usa como el principal emulsionador para la migración en el caucho SBR (styrene butadiene rubber).

9. Química de los aceites. El jabón se usa como un emulsionador en las taladradoras de lodos.

10. Abrillantadores. La resistencia al agua de una solución acuosa de amonio, o sal de amina volátil se usa en abrilantadoras y pulidoras donde la evaporación de las aminas deja sólo el ácido libre, que es insoluble en agua, y previene la remulsificación. El mismo pr incipio se aplica en los tejidos resistentes al agua.

1.2.3. Producción y consumo de jabones

En el mundo entero se fabrican aproximadamente 8,9 millones de toneladas de jabón al año. A lo largo de los últimos años, la producción se ha mantenido relativamente estable. La tasa de incremento se situaba algo por encima del aumento de población (2,2% crecimiento anual de producción de jabón contra 1,8% crecimiento anual de la población).

Esta evolución oculta tendencias contradictorias. El jabón sigue siendo el producto higiénico más económico del mundo.

En los países con un PIB bajo, el jabón siempre será el producto preferido, debido a que puede ser fabricado mediante una inversión mínima, porque no exige una tecnología complicada y, en la mayoría de los casos, las materias primas se obtienen localmente.

Se puede utilizar por ejemplo materias primas, como son materias grasas, que ya no son apropiadas para el consumo humano, como el sebo no comestible.

Para el lavado de ropa y la limpieza, los jabones de barra representan la mayor parte del consumo de jabón. Esta definición se refiere a jabón en el propio sentido de la palabra, sin tomar en consideración las "detergent bars", que se basan en otros tensioactivos distintos del jabón, como por ejemplo en el alquilbencenosulfonato. Los jabones de barra pueden ser fácilmente fabricadas en todo el mundo. En general contienen aproximadamente 63% de ácido graso y en zonas de agua blanda aportan buenos resultados.

El incremento en la producción de jabones de tocador, con sus aproximadamente 2,7 millones de toneladas, es menor que el del jabón total, es decir 1%.

El jabón de tocador como clásico producto de higiene corporal, se presta perfectamente a ser sustituido por otras preparaciones cosméticas de tensioactivos.

Cuando en los países con un PIB bajo, aumenta el poder adquisitivo, los champús o bien otros productos de higiene corporal, muestran su crecimiento.

Es interesante constatar que el jabón de tocador como producto para la higiene corporal haya mantenido, también en países con ingresos

elevados, su buena posición. Es cierto que en Europa Occidental los geles de baño y de ducha han perjudicado mucho al jabón, mientras que en los países donde tradicionalmente se usa el jabón, co mo en los Estados Unidos y Japón, esta evolución transcure mucho más lenta.

Este hecho se debe, a que la sensación típica en la piel después del lavado con jabón, es percibida como mucho más agradable en comparación al uso de geles de baño y de ducha.

El jabón es utilizado cada vez más como co -tensioactivo y "builder" en detergentes líquidos y como emulsionante, en cantidades considerables, para productos sintéticos, como por ejemplo la resina SBR.

En la tabla 1.10 se resumen los principales usos del jabón.

Tabla 1.10 Usos del jabón, 1990

Producto	cantidad (milones de t)
Jabón de barra	5.9
Jabón de tocador	2.7
como tensioactivo	0.3

En las regiones de Europa Occidental, los Estados Unidos y Japón se consumen apr oximadamente 1,6 millones de toneladas de jabón. Esto no representa ni tan siquiera el 18% de la producción total de jabón en el mundo.

Esta situación no cambiará mucho, debido a que las actuales condiciones económicas en la mayor parte del mundo, no ll evarán a un mejoramiento perceptible de la proporción de ingresos en las regiones pobres. Hay que contar con que en Europa Occidental, los Estados Unidos y Japón otros tensioactivos seguiran prevaleciendo sobre el jabón.

En la tabla 1.11 se muestra el consumo de jabón en las regiones más desarrolladas.

Tabla 1.11 Consumo de jabón por regiones, 1990

Región	**consumo (millones de t)**
Europa Occidental	0.68
Estados Unidos	0.70
Japón	0.19

El 70% de la producción mundial de jabón corresponde a diez países que presentan un PIB relativamente bajo, con excepción de los Estados Unidos, que como muchos países anglosajones tienen tradicionalmente un consumo de jabón elevado.

La posibilidad de conseguir localmente las materias primas, será siempre significativa para el futuro desarrollo de los países con un PIB bajo y deudas externas considerables.

Importaciones, por ejemplo de productos derivados del petróleo, influyen en el balance de importaciones negativametne. Además, la fabricación de otros tensioactivos exige en general inversiones más elevadas que la fabricación de jabón.

En la tabla 1.12 se muestra la distribución de los diez primeros países productores de jabón.

Tabla 1.12 Producción de jabón, diez primeros productor es, 1990

País	**Producción (x1000 t)**
India	1190
China	900
Brasil	820
Estados Unidos	570
Egipto	330
Méjico	290
Paquistán	270
Indonesia	220
Corea	180

1.2.4. Compatibilidad ambiental

1.2.4.1. Solubilidad en agua

La solubilidad de los jabones, criterio importante para determinar su compatibilidad biológica, es marcadamente más baja que la de otros tensioactivos aniónicos. La solubilidad disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena del radical hidrófobo. El laurato sódico (C12Na) y el oleato sódico (C18.1Na) se disuelve completamente hasta un orden de magnitud de la concentración de g/L. El estearato sódico (C18Na) y el behenato sódico (C22Na) forman suspensiones más o menos turbias, desde concentraciones comprendidas entre 50 a 100 mg/L. Las turbiedades de las soluciones sapónicas se deben probablemente a la formación de coloides micelares.

1.2.4.2. Degradación por oxidación química

Hasta concentraciones del orden de 1000 mg/L, la relación entre los consumos medios de oxígeno y los valores de la degradación por oxidación química de los jabones es lineal. En promedio la degradación por oxidación química encontrado por Mix-Spagl,1990 para los jabones específicos estudiados (C12 a C22) fue de 2,22 mg O_2/mg jabón. La desviación porcentual de los valores medidos respecto a los valores teóricos aumenta al aumentar la longitud de la cadena de carbonos y al disminuir la solubilidad en agua de los jabones.

Partiendo de un consumo anual de jabón y de la producción específica de aguas residuales, puede estimarse la concentración de jabón en las aguas residuales urbanas. En Alemania esta concentración, referida a datos de 1990 es de 24 mg/L (Mix-Spagl, 1990). Tomando como base los valores de consumo de oxígeno por oxidación química específicos obtenidos, resultan unos valores de aproximadamente 53 mg/L de O_2 para la proporción que corresponde al jabón en las aguas residuales. Esto significa que si las aguas residuales urbanas tienen una demanda química de oxígeno de 300-400 mg/L, los jabones causan aproximadamente el 15% de la contaminación global de las aguas residuales de sustancias químicamente oxidables.

1.2.4.3. Vías de eliminación de jabones en EDARs

En las estaciones depuradoras de aguas residuales la eliminación de los jabones puede realizarse por varios caminos, en los distintos procesos a que se someten las aguas y los lodos. En presencia de calcio y magnesio pueden formarse sales insolubles y precipitar.

También pueden adsorberse en los lodos y sólidos en suspensión. Debido a su degradabilidad pueden ser eliminados en los reactores biológicos aerobios y también en la degradación anaerobia a la que se suelen someter los lodos. Además, a determinadas concentraciones pueden inhibir a los organismos que actúan en la degradación.

Todos estos aspectos han sido muy poco estudiados anteriormente, aunque se han realizado algunas investigaciones, la mayoría sobre patrones puros.

En este apartado se indican estas vías de eliminación y se resumen los trabajos realizados.

Precipitación

La precipitación de los jabones sódicos por el calcio y el magnesio, probablemente represente una de la vías decisivas de eliminación de los jabones. Por esta razón reviste especial importancia determinar cuantitativamente la precipitación.

Los ensayos de precipitación utilizan normalmente sustancias patrones, Mix-Spagl utilizó laurato sódico, debido a su buena solubilidad en agua. Para ello se mezcló jabón en concentraciones de 100 a 500 mg/L con una solución de calcio, se decantó el jabón precipitado mediante filtros de membrana y se determinó indirectamente el jabón disuelto en el producto de filtración midiendo el carbono orgánico disuelto.

A medida que aumenta la adición de calcio, primero desciende la proporción de laurato sódico no precipitado, para permanecer después prácticamente constante. Nunca se llega al valor cero de laurato no precipitado. Esto implica que se alcanza un equilibrio entre el jabón precipitado y el jabón disuelto y que siempre permanece en solución una pequeña parte. Las curvas de precipitación indican que en promedio 1 mg de calcio se combina con 10,2 mg de laurato sódico.

Adsorción

Los ensayos de adsorción pretenden aclarar la cuestión de cuanto jabón puede separarse de las aguas residuales por adsorción en lodos activados.

Estos estudios también se realizan con laurato sódico. Con el fin de eliminar del lodo la mayor cantidad posible de los endurecedores existentes y excluir la aparición de fenómenos de precipitación. Mix -Spagl

realizó estos ensayo lavando previamente el lodo varias veces con cloruro sódico. Las soluciones de laurato sódico (de 50 y 100 mg/L) se mezclaron en un agitador con lodo activo durante 24 horas. La determinación de la cantidad de laurato sódico que permanecía en solución tras la adsorción, se determinó por cromatografía de gases después de una filtración previa por membrana. Con un contenido de sustancia seca de 2,3 g/L y una concentración de jabón de 50 mg/L (lo que corresponde a 22 mg de jabón por g de materia seca), al cabo de 1 hora todo el jabón de había combinado por adsorción con el lodo activado. Con una concentración doble (44 mg jabón/g de materia seca), en el mismo período se calculó un valor del 96%,y al cabo de 5 horas se detectóla presencia de jabón en la solución.

Degradabilidad biológica

Respecto a la degradabilidad biológica de los jabones, Mix - Spagl la calculó midiendo la degradación por oxidación biológica utilizando un tiempo de incubación de 5-20 días y una temperatura de 20ºC. Para una concentración de 10 mg/L, al cabo de 5 días se obtuvo una degradación relativa, respecto de la degradación por oxidación química teórica, del 85% para el laurato sódico y el jabón de pepita de palma, y un valor del 75% para el oleato sódico y el jabón sódico de sebo. En índice de degradación siguen el estearato sódico (55%) y el behenato sódico (43%). El oleato (no saturado) se degradó más rápidamente que el estearato (saturado), lo que confirman también (Loehr, 1984) y (Bruscheweiler, 1988).

Degradación anaerobia de jabones de sodio y calcio

Los jabones precipitan o se adsorben en lodos activados. Por lo general, se incorporan al proceso de degradación anaerobia de lodos. Por tanto, el estudio de estos procesos intenta imitar las condiciones anaerobias de lodos mediante fermentadores anaerobios. Mix-Spagl, utilizó como sustrato lodo primario y residual de la depuradora biológica de Munich-GroBlappen en fermentadores experimentales de laboratorio, manteniendo cargas discontinuas de jabón sódico. La medición del pH y de los ácidos orgánicos indica que los jabones sódicos con concentraciones de 200 mg/L (6,15 mg/g de materia seca) no provocan inhibición del proceso de degradación de los lodos. Midiendo la producción de gas calculó los índices de degradación de los distintos jabones. El laurato sódico se degradó hasta el 95%; el oleato sódico y el jabón de pepita de palma, aproximadamente el 70%, el jabón sódico de sebo, el 60%, el estearato sódico el 51% y el behenato sódico el 14%. Al igual que en una degradación aerobia, la degradabilidad también disminuye en condiciones anaerobias a medida que aumenta la longitud de la cadena de carbonos. En general para los jabones de calcio se midieron índices de degradación mayor que para los jabones de sodio.

1.2.4.4. Toxicidad acuática

Para investigar la toxicidad acuática de los ácidos grasos y sus sales sódicas se utilizan organismos acuáticos: red killifish (*Oryzias latipes*) y gammarus (*Hyale plumulosa*)(Onitsuka, 1989), *Daphnia magna* (Lundahl, 1978).

En general cabe indicar que los compuestos químicos no reactivos y no ionizados han sido investigados más extensamente que los compuestos químicos ionizados, debido a la relativa simplicidad de su comportamiento con respecto a sus propiedades químicas. La complejidad inherente de los compuestos ionizados requiere la consideración de más parámetros que rigen la toxicidad de dichos compuestos. Por ejemplo, pH del agua tiene un considerable efecto sobre la toxicidad y bioconcentración de los compuestos ionizados por influir en su grado de ionización. Las sales sódicas de los ácidos grasos son sustancias químicas con características de ionización en contraste con otras sustancias no reactivas que han sido más investigadas tales como los alcoholes (Bengstoon, 1984)(Veith, 1983).

La toxicidad de las sales de ácidos grasos, en algunos estudios han sido explicadas usando la concentración crítica de micela (CMC) en sales de C8-C12 (Onitsuka, 1989). La toxicidad de los ácidos grasos y sus sales sódicas fueron testadas sobre red killifish en agua dulce. Los valores de EC50 y CMC se presentan en la tabla 1.13.

La toxicidad de las sales de ácidos grasos se incrementa con la longitud de la cadena carbonada, pero esta relación existe sólo para el caprilato, caprato y laurato sódico. A partir de C14 la toxicidad decrece con la longitud de la cadena. Las sales de los ácidos grasos son menos tóxicas que sus correspondientes ácidos grasos. Se presume que la diferencia en la toxicidad es debida a la mayor disociación natural de las sales de ácidos grasos frente a los ácidos grasos.

Tabla 1.13 Toxicidad acuática de sales de sodio de ácidos grasos en red killifish

Compuesto	EC50(mg/L)	logCMC
caprilato sodico	310	2.45
caprato sodico	54	1.85
laurato sodico	11	1.25
miristato sodico	118	0.65
palmitato sodico	150	0.05
estearato sodico	125	*
oleato sodico	217	*

(*) No hay datos disponibles

Otros autores (BHK, 1994) han recopilado los efectos ecotoxicológicos de los jabones sobre los organismos acuáticos en base a la longitud de la cadena de los jabones y consideran tres grupos:

1. Jabones con longitud inspecífica de la cadena alquílica.
2. Jabones con longitud entre C12-C14 (cadena corta).
3. Jabones con longitud entre C16-C18 (cadena larga).

1. Longitud inespecífica de la cadena

Los valores de EC50 están entre el rango de 6,7 a 4233 mg/L para varios grupos taxonómicos. Para la especies de peces *carassias auatus* Schoeberl, 1988, informó valores de 20 a 150 mg/L en agua con una dureza de 85-425 mg $CaCO_3$/L. En la tabla 1.14 se muestran los valores de EC 50 en mg/L de varias especies para los jabones de cadena inespecífica.

Tabla 1.14 Toxicidad de jabones de longitud de cadena inespecífica.

Organismo	**EC50 valores en mg/L**
bacteria	134
alga verde	240
alga azul	24
crustáceos	10, 42
peces	6.7, 20, 423
anfibios	423

2. Cadenas alquílicas de C12 a C14 (cadena corta)

Los valores de EC50 están en el rango de 3,3, a 118 mg/L para bacterias, alga verde, crustáceos y peces. El valor más bajo de EC50 es para el ácido laurico con *Daphnia magna*. En la tabla 1.15 se muestran los valores de EC50 en mg/L de varias especies para los jabones de cadena corta.

Tabla 1.15 Toxicidad de jabones con longitud de cadena de C12-C14

Organismo	EC50 valores en mg/L
bacteria	8.8
alga verde	53
crustáceos	3.3(a), 5.4, 32, 48
peces	11, 42, 63, 118

(a) media geométrica de dos valores de EC50 de Daphinia magna de 2 y 5.4 mg/L determinado para el ácido laurico

3. Cadenas alquílicas de C16 a C18 (cadena larga)

Los valores de EC50 están en el rango de 0,6 a 250 mg/L para bacterias, alga verde, crustáceos y peces. El valor más bajo de 0,6 mg/L para *Oncorhynchus mykiss* como media de cinco ensayos realizados con valores de pH entre 6.6 y 7.8, dureza de 9-32 mg $CaCO_3$/L y temperatura de 7-17ºC. El compuesto químico utilizado fue el ácido oleico.

En la tabla 1.16 se muestran los valores de EC50 en mg/L de varias especies para los jabones de cadena larga.

Tabla 1.16 Toxicidad de jabones de longitud de cadena de C16-C18

Organismo	EC50 valores en mg/L
bacteria	250
alga verde	58, 140, 190
crustáceos	4.2, 25, 40, 88, 160
peces	0.6, 12, 12, 67,125,150,205,217

1.2.4.5. Estudios sobre biodegradabilidad de jabones

Durante los últimos años varios autores han trabajado en la biodegradabilidad de jabones así como en análisis de jabones usando modernas técnicas tales como HPLC.

Novak y Carlson (1970) establecieron criterios para operaciones de digestión anaerobia basados en la evolución de ácidos grasos. Novak y Kraus (1973) también han estudiado la biodegradación anaerboia de los ácidos grasos y encontraron una influencia de las insaturaciones en la biodegradación así como en la cinética de los jabones calcicos.

Loehr y Roth (1968) estudiaron la biodegradación de una serie de ácidos grasos y jabones. Sus resultados se resumen como sigue:

(1) Los jabones sódicos superiores a C18 pueden ser metabolizados por las bacterias. Los correspondientes jabones de calcio pueden también ser metabolizados siempre que las partículas insolubles estén divididas finamente.
(2) La degradación de los jabones sódicos disminuye al aumentar la longitud de la cadena en las series de C8, C12, C16. C18 y C20. En la tabla 1.17 se muestra este efecto que esta relacionado con la disminución de la solubilidad de los jabones al aumentar la longitud de la cadena.
(3) Los jabones insaturados se degradan más rápidamente que sus correspondientes saturados.
(4) Se usaron concentraciones de 300-400 ppm en la mayoría de los casos.

Tabla 1.17 Relación de la biodegradación con la longitud de la cadena (valores en porcentajes de biodegradación)

Compuesto	C8	C12	C16	C18	C20
Jabón sódico(O_2, 24 h)	68	50	35	14	11
Jabón sódico (O_2 max)	68	50	49	44	11

(O_2, 24 h) consumo de oxígeno a las 24 horas
(O_2, max) consumo de máximo de oxígeno

Swisher (1987) hace una extensa recopilación sobre biodegradación de ácidos grasos, jabones y otros carboxilatos. En la tabla 1.18 se presenta la biodegradación correspondiente a los jabones. Debido a la gran variedad de métodos que los autores han venido utilizando para determinar la biodegradación de los compuestos, en la mencionada tabla se presenta en la primera columna el compuesto estudiado, en la segunda columna el porcentaje de biodegradación, en la tercera columna las condiciones en las que se ensayaba el método utilizado, en la cuarta columna el tiempo durante el que se ensayo la biodegradación obtenida, y en la quinta columna el método de análisis utilizado.

Tabla 1.18 Biodegradación de jabones

Compuesto	**Biodegradación**	**Método**	**Tiempo**	**Análisis**
Estearato sódico	17; 53	Wa; DBO	6h; 5d	O_2
Estearato sódico	60	In	8d	$^{14}CO_2$
Estearato sódico	102; 62	In	28d	O_2, CO_2
Estearato sódico	100	In	1d	C
Oleato sódico	23; 64	Wa; DBO	6h; 5d	O_2
Oleato sódico	92	In	9d	DQO
Palmitato sódico	43; 55	Wa	1; 2d	O_2
Palmitato sódico	84	In	20d	O_2
Laurato sódico	58	Wa	5d	O_2
Jabón sódico C8	40-60	Wa	?	O_2
Jabón C16 -C18	56	In	5d	CO_2
Jabón de sepo	75	DBO	15d	O_2
Jabón de sebo	84; 94	In	10; 14d	C
Jabón de sebo	62	In	5d	O_2
Jabón	84; 83	BAS	1d	DQO, C
Jabón	100	RW	20d	C
Jabón	100; 98	In	10, 15d	C; O_2
Jabón	100	RW	8; 20d	HP;DQO

Los métodos utilizados a los que se hace referencia en la tabla 1.18 son:

Wa: respirómetro Warburg; la biodegradación d ebe ser estimada por el análisis del oxígeno consumido.
DBO:procedimiento estandar de DBO
In: medio natural o sintético inoculado con aclimatación o no de microorganismos.
BAS: lodo activado en alimentación semicontinuo o discontinua.
RW: agua de río.

Los métodos de análisis utilizados han sido:

O_2: consumo de oxígeno.
CO_2: formación de dióxido de carbono
C: carbono orgánico.
^{14}C: estudios con radiocarbonos.
DQO: demanda química de oxígeno.
HP: HPLC

1.3. ECOSISTEMAS

1.3.1. Ecosistemas anaerobios

La terminología para presencia o ausencia de oxígeno no esta clara. Aunque los términos "aerobio" y "anaerobio", significan con o sin aire, que derivan de la palabra griega aer (aire), sería más preciso referirse al medio ambiente como "oxico" o "anóxico", que significa con oxígeno o sin oxígeno, y referirse a los procesos como aerobios o anaerobios. Sin embargo aerobio y anaerobio han sido usados para describir ambos ambientes y procesos bioquímicos. En concordancia con esta terminología (Heinze y Britton, 1993) caracterizon dos tipos de ambientes anaerobios: el estrictamente anaerobio y el anóxico.

Las condiciones totalmente anaerobias son aquellas en la que el oxígeno está totalmente excluido. Tales condiciones no son comunes en el medio ambiente (Birch, 1992). Sin embargo, pueden ser reproducidas sin demasiada dificultad en el laboratorio o en grandes instalaciones, tales como digestores anaerobios de lodo de plantas de tratamiento de aguas residuales.

Las zonas anóxicas existen areas intermedias producidas por difusión del oxígeno de capas oxigenadas. También pueden ser producidas por mezcla o convección causada por flujos de agua, inversión térmica en el agua, o turbulencia en el sedimento causadas por el hombre o animales. Aunque las zonas anóxicas son comúnmente vistas como micro-aerobias, tales zonas se crean cuando el oxígeno molecular tiene acceso, considerando que su concentración disminuye. Así las zonas anóxicas son mucho mas comunes en la naturaleza que las estrictamente anaerobias que aparece por la exclusión física de la molécula de oxígeno.

Los ambientes anaerobios promovidos por el hombre se han desarrollado y continúan en desarrollo como resultado del tratamiento inadecuado de las aguas residuales o para mejorar su tratamiento.

1.3.1.1. Ecosistemas anaerobios naturales

<u>El intestino humano y el rumien de los herbívoros</u>

El intestino bajo de los humanos y otros no rumiantes son habitados por una mezcla de flora de bacterias formadoras de ácido que se alimentan de partículas de alimento no digeridas en el estómago. Las bacterias reductoras de sulfatos están también presentes pero el crecimiento de las metanogénicas se ve restringido por los muy cortos tiempos de transido (menos de 24 horas) en el intestino de no-rumiantes.

Sedimentos de ríos y lagos

Estos varían de totalmente aerobios en su superficie a totalmente anaerobios en la parte baja de su espesor total. Algunos autores no indican explícitamente el estado de oxidación d e la parte estudiada.

Para los estudios toxicológicos la parte superior de las capas anóxicas, en la transición entre aerobica y anaerób ica, es probablemente la más importante. En esta zona algunas de las sustancias químicas que hayan llegado a ella, pueden volver a la cadena alimenticia sirviendo de alimento a pequeños animales acuáticos que posteriormente lo serán de peces y otros animales superiores. Para estudios de degradación la capa totalmente anaerobia es también de vital importancia, en orden a determinar la desaparición final de las sustancias orgánicas enlazadas a sólidos inertes.

Aunque en el caso de sustancias que no sean degradadas en estos medios, estas pueden no ser peligrosas para el medioambiente en el caso de que su fugacidad (reincorporación a los medios donde si son degradadas) sea superior a la cantidad que se acumula. La reincorporación a los medios aerobios son favorecidas por drenaje, tormentas violentas, inundaciones u otras actividades que den lugar a una renovación de estos sedimentos.

Pantanos y arrozales

Estos medios son importantes principalmente en zonas tropicales subtropicales, donde un medio anaerobio potencialmente activo, con un importante papel metanogénico. En el caso de los arrozales se hace muy importante el estudio de la eliminación de pesticidas en estos medios anaerobios.

Suelos agrícolas

Aunque son medios normalmente aerobios, ocasionalmente son medios anóxicos donde la oxidación microbiana de amoníaco a nitratos (nitrificación) y la reducción microbiana de nitratos a nitrógeno gas (desnitrificación) pueden estar teniendo lugar simultáneamente dependiendo de las prácticas agrícolas empleadas y de los cambios estacionales en la temperatura y en la saturación de agua.

Marismas y sedimentos marinos

Como en el caso de los sedimentos de las aguas superficiales, el agua sobrenadante y la capa superior de estos suele ser aerobica, pero se convierte progresivamente en anaerobica al aumentar la profundidad.

Las marismas pueden resultar fácilmente enriquecidas con materias orgánicas procedentes de aguas residuales domésticas, agrícolas o industriales, promoviendo fermentaciones anaerobias activas en estos sedimentos.

Zonas anóxicas en suministros de agua subterráneas

Los acuíferos que contienen materia orgánica para favorecer el desarrollo total de anaerobios están generalmente demasiado contaminados como para servir de suministro humano.

Estos medioambientes son de especial atención de los científicos en relación a la capacidad de autopurificación de las aguas subterráneas por adsorción y degradación de las trazas de sustancias orgánicas por medio de los microorganismos unidos a los estratos subterráneos, que se convierten en la última línea de defensa contra el ingreso de estas sustancias en los suministros de agua públicos.

1.3.1.2. Ecosistemas anaerobicos producidos por el hombre

Digestión anaerobia de los lodos de aguas residuales

Estos sistemas se convierten en versiones ingénieriles y controladas de los medios anaerobios naturales donde tienen lugar fermentaciones metanogénicas. Es ampliamente usado en plantas de depuración de aguas residuales para desodorizar, desinfectar y estabilizar los lodos orgánicos pútridos aumentando la purificación de las aguas residuales.

Las fermentaciones metanogénicas tienen lugar en grandes tanques agitados, calentados hasta 35 ^{o}C habitualmente y que funcionan como reactores termostatizados de mezcla completa con tiempos de retención generalmente en el rango de 15 a 30 días.

Fermentaciones anaerobicas en vertederos

El destino de mayor importancia de los lodos producidos en EDAR de la CE es el vertido en vertederos. Es estos lugares los lodos continúan degradándose y en algunos vertederos desarrollan fermentaciones metanogénicas masivas produciendo cantidades comerciales de "gas de vertedero" que contiene típicamente un 55% de metano, 45% de dióxido de carbono y cantidades traza de otros gases. Este gas puede ser recogido y utilizado en la generación de electricidad en plantas generadoras.

1.3.2. Ecosistemas aerobios

Una gran fracción de la biodegradación que ocurre en el medio tierra del planeta se lleva a efecto en el suelo. Esta acción es desde luego una parte esencial del ciclo del carbón, nitrógeno y de otros compuestos. Los organismos muertos-animales, vegetales, o microorganismos- son convertidos en sus elementos constituyentes, haciéndolos de esta forma asequibles para ser reutilizados por los organismos vivos. El suelo, con los organismos asociados, constituye un poderoso agente degradador, si se le da el tiempo suficiente para que el proceso puede realizarse.

Las condiciones aerobias son esenciales en el sistema suelo para que la biodegradación se realice satisfactoriamente.

Varios autores han estudiado la degradación en el sistema suelo utilizando sistemas a escala de laboratorio (Klein, 1964, Maurer, 1965, Rizet, 1977).

La biodegradación de los tensioactivos aniónicos en medios acuáticos y terrestres es llevada a cabo esencialmente por microorganismos. Durante el crecimiento aerobio de las bacterias el compuesto es metabolizado por diferentes vías, resultando la síntesis de nuevas células (asimilación) y la producción de dióxido de carbono (mineralización), la cual depende de la energía necesaria para la síntesis. Parte del hidrógeno del sustrato se desprende como sulfito y es oxidado a sulfato. El oxígeno del medio puede ser insuficiente para este proceso y será necesario suministrarlo para completar la oxidación y mineralización.

$$\text{Sustrato} + O_2 + \text{Bacterias} \text{ -----> } CO_2 + H_2O + \text{Nuevas Bacterias}$$

El carbono orgánico se utiliza en parte para la síntesis de nuevas células y en parte para la producción de CO_2, por tanto la materia orgánica debería ser completamente degradada. Sin embargo, se ha observado que la velocidad de la reacción de oxidación disminuye conforme lo hace la concentración de sustrato, especialmente a bajas concentraciones, de tal forma que en el período de un ensayo de biodegradación no es posible eliminar el 100% de la materia orgánica. Este hecho queda reflejado en las normas para ensayos de biodegradación de la OCDE, en las que se considera que una sustancia es fácilmente biodegradable si en un ensayo la misma desaparece en un 80% o más. Esta decisión se basa en las inevitables diferencias que surgen en el estudio de la degradación de un compuesto que se sabe que es bien degradado, entre un medio natural y un reactor químico.

Bacterias capaces de degradar los tensioactivos

Se han aislado muchas bacterias y algunos hongos capaces de degradar tensioactivos aniónicos. También se han usado para este fin cultivos de laboratorio. Sin embargo en todos los casos sólo se ha obtenido una degradación primaria pero no su mineralización.

Swisher, 1987, citó cerca de 90 especies de bacterias y algunos hongos que se reproducían y eran capaces de llevar a cabo al menos una degradación primaria de los tensioactivos.

Entre las especies que más comúnmente se encuentran en el medio ambiente que son capaces de degradar los tensioactivos, están las pseudomonas y las aerobacterias, que fueron aisladas junto con micrococcus y flavobacterias, añadiendo a la lista la moraxella a partir de lodos (Swisher, 1987).

Las bacterias aisladas tienen generalmente menor actividad que las películas biológicas o lodos activados de los cuales proceden.

Yoshimura, 1984, aisló bacterias de lodo activos procedentes de ríos y encontró entre ellas especies como pseudomonas, necromonas y moraxella, que eran capaces de degradar la cadena alquílica de LAS pero no el anillo bencénico, mientras otras especies gram negativas no podían degradar el LAS pero si el anillo de los intermedios. Una mezcla binaria de estos dos tipos de organismos sería capaz de degradar el 100% de LAS.

1.4. FERMENTACION ANAEROBIA DE LODOS

La fermentación anaerobia es una de los mecanismos más frecuentes usados por la naturaleza para descomponer los materiales orgánicos.

Dados los avances en la microbiología y bioquímica de los procesos anaerobios de fermentación metánica, y el gran desarrollo de est os sistemas, el proceso de la digestión anaerobia se usa cada día más en el tratamiento de aguas residuales.

La fermentación anaerobia, entendida como la degradación de la materia orgánica hasta el denominado biogás (CH_4, CO_2 y otros), según el esquema simplificado de la figura 1.2, es una pieza clave dentro de los ciclos naturales del carbono, oxígeno, hidrógeno y otros elementos indispensables para los procesos vitales. Se trata, en realidad, de un proceso sumamente complejo en el que intervienen un elevado número de especies bacterianas, productoras o no de metano, que contribuyen de algún modo a la formación del biogás.(Hobson y col., 1974, Bryant, 1976).

1.4.1. Bases de los procesos anaerobios

1.4.1.1. Mecanismos

En el proceso de digestión ana erobia, la materia orgánica es trasformada por la acción de microorganismos en: biogás, en materias orgánicas degradadas que continúan en disolución, y en nuevos microorganismos.

En la práctica la degradación de materia orgánica se realiza a través de una serie compleja de reacciones bioquímicas que transcurren tanto en paralelo como en serie.

Las distintas reacciones que tienen lugar en un proceso anaerobio pueden encuadrarse en 4 fases (Cairo y col, 1988):

- Fase de hidrólisis.

Es una etapa indispensable, dado que los microorganismos encargados de realizar el proceso de depuración sólo son capaces de actuar sobre materia orgánica disuelta. La hidrólisis se produce por actuación de enzimas extracelulares. Esta etapa es limitante en efluentes con gran cantidad de sólidos, cuya hidrólisis previa es necesaria, y donde puede considerarse que la velocidad de

ducción de biogás es proporcional a la velocidad de solubilización de materia orgánica.

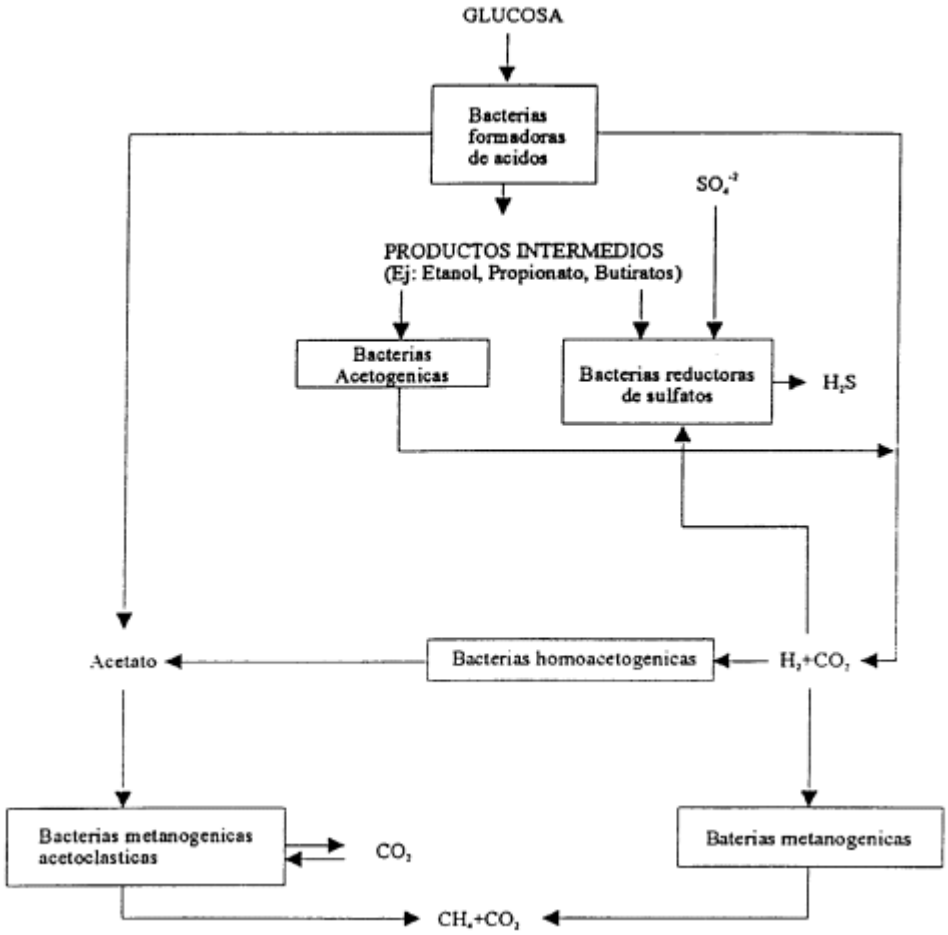


Figura 1.2 Principales mecanismos de la digestión anaerobia

- Fase ácida.

Las bacterias acidificantes transforman la materia orgánica disuelta, (aminoacidos, azúcares, ácidos grasos de cadena larga), en $CO_2 + H_2$ y ácidos grasos volátiles. La cinética del proceso es relativamente rápida y el pH óptimo bajo. Las bacterias implicadas son facultativas.

- Fase acetogénica.

Las moléculas orgánicas de pequeño tamaño, sobre todo los ácidos grasos volátiles, son trasformados en acetato, por bacterias facultativas que viven en estrecha colaboración con bacterias metonogénicas.

- Fase metanogénica.

Es la única estrictamente anaerobia y en ella las bacterias metanogénicas producen CH_4 a partir de mezclas de $CO_2 + H_2$ o de acetato. Tanto la cinética del proceso, como la velocidad de formación de nuevas bacterias es baja. El pH de trabajo es próximo a 7.

En un reactor anaerobio estas etapas han de verificarse sucesivamente, de aquí la posibilidad de efectuar el proceso global en reactores sucesivos, cada uno de los cuales se optimiza para lograr una adecuada marcha y control de la etapa.

1.4.1.2. Aspectos microbiológicos

Como se han puesto de manifiesto en el apartado anterior los procesos anaerobios se desarrollan a través de mecanismos complejos en los que han de intervenir diferentes familias de microorganismos.

Básicamente la degradación anaerobia se realiza por dos grupos de bacterias, bacterias productores de ácido y bácterias productoras de metano.

Las bacterias productoras de ácidos, se subdividen en (Fdez-Polanco y col, 1993):

- Bacterias formadoras de ácidos (heptano, valeriánico, butírico, propiónico).
- Bacterias acetogénicas (acético e hidrógeno).

Las bacterias productoras de metano, se subdividen en:

- Bacterias metonogénicas acetoclastas (acetofílicas).
- Bacteria metonogénicas (hidrónofilicas).

1.4.2. Caracterizacion de la digestion anaerobia

Los procesos de digestión anaerobia pueden ser descritos como un proceso en tres fases (sólido-líquido-gas), cada fase esta relativamente cerrada de las otras dos, y algunas informaciones de una de las fases pueden relacionarse directamente con las otras. Se proponen varios parámetros para caracterizar el proceso de digestión anaerobia.

Sólidos

La medida de los sólidos es el parámetro común usado en la práctica para caracterizar la biomasa microbiana. Estos sólidos normalmente (Vallés et al., 1980) son:

a) Solidos totales.
b) Solidos fijos.
c) Solidos volátiles.

pH

El intervalo óptimo de pH para la digestión anaerobia, está comprendido entre 6,8 y 7,5, aunque el proceso puede desarrollarse eficazmente en el intervalo 6-8, especialmente para los reactores bien aclimatados. El valor del pH no sólo determina la producción total de biogás, sino, lo que es más importante, su composición en metano, ya que por debajo de pH=6,2 (MacCarty, 1964) la acidez existente en el reactor inhibe fuertemente la actividad de las bacterias metanogénicas, y por debajo de pH 4,5-5,0, la inhibición afecta también a las fermentativas. Efectos similares se detectan a valores de pH por encima de 8,0-8,5.

Potencial redox

Este parámetro da una indicación del ambiente oxidante o reductor del sistema. La digestión anaerobia exige una ausencia de O_2 y un potencial redox muy bajo, fundamentalmente, porque las bacterias metonogénicas son anaerobias estrictas. El potencial redox aumenta bruscamente si se produce una introducción de oxígeno o aire en el reactor. Diversos autores han observado una relación entre el potencial redox y el rendimiento de la digestión (Dirasian, 1963; Converse y col., 1971). El potencial redox óptimo que se registra en un digestor debe estar en -265 + -25 mV (Mosey y Huges, 1985).

Alcalinidad

Junto con el pH la concentración de ácidos volátiles es uno de los parámetros de control del reactor. La alcalinidad está directamente relacionada con el pH, en el intervalo de operación de los digestrores anaerobios, el sistema dioxido de carbono/bicarbonato es el principal tampón.

Para tener suficiente capacidad tampón y conseguir que la operación del digestor sea estable, se precisan valores de la alcalinidad supriores a 1000 mg CO_3Ca/L, aunque para tener mayor seguridad se suele trabajar en el intervalo 2000-5000 mg CO_3Ca/L, lo que asegura una excelente eficacia tamponadora (McCarty, 1964a).

Concentración de ácidos g rasos volátiles (AGV)

Es uno de los parámetros de control de los digestores anaerobios y quizás el más específico de este proceso. Los ácidos a considerar son fórmico, acético, propionico, butírico y valérico.

La acumulación de AGV en el digestor, es síntoma inequívoco de desestabilización causada por un desacople en las cinéticas de las reacciones de producción y eliminación de AGV.

En un reactor maduro estable la cocentración de ácidos volátiles es inferior a 500 mg AGV/L. Sin embargo, con adecuado control de pH no se alcanzan inhibiciones hasta 5000 mg AGV/L. Niveles tan altos no son recomendables pues la DQO del efluente tratado es muy elevada, conviene aumentar el tiempo de residencia y facilitar su degradación.

Relación AGV/Alcalinidad

Las variables, concentraciones de AGF y alcalinidad tienen un significado especial para el control de reactores anaerobios.

Un síntoma típico de mal funcionamiento de los digestores es el aumento de la concentración de los ácidos en el efluente. La inestabi lidad del proceso puede estar relacionada con una sobrecarga orgánica del digestor, una entrada de tóxicos o inhibidores en la alimentación o una variación de temperatura. En los tres casos la producción de los ácidos orgánicos en el digestor se hace superior al consumo de los mismos y, en consecuencia,

aumenta en el sistema la concentración de bicarbonato, que se descompone en CO_2 con formación de sales de ácidos volátiles.

El Manual de Practicas de la WPCF (WPCF, 1990), indica que una relación superio r a 0,3-0,4 el digestor probablemente se pondrá ácido.

Producción de biogas

La velocidad de producción de gas, puede utilizarse no sólo como parámetro de control, sino también como variable para establecer la estabilidad del reactor.

Variaciones en la producción de CO_2 presente en el gas, son síntoma de variaciones del comportamiento del digestor, y la persistencia de variación sintomática claro de inestabilidad. Como es un parámetro de respuesta rápida y fácil análisis, el porcentaje de CO_2 puede tomarse como indice de estabilidad.

La cantidad de metano producida por Kg de materia degradada depende del grado de oxidación. Como valores orientativos para la producción de metano:

Hidratos de carbono	0,42-0,47 m^3 CH_4/Kg
Proteinas	0,45-0,55 m^3 CH_4/Kg
Grasas	1 m^3 CH_4/Kg

Tomando como base la DQO de la alimentación, la producción de metano de referencia es de 0,35 m^3 CH_4/Kg DQO eliminada.

Composición del gas

El producto final gaseoso de la digestión anaerobi a es una mezcla de metano y dioxido de carbono con pequeñas proporciones de hidrógeno, nitrógeno y SH_2.

La cantidad y composición del gas producido en la digestión (biogas) depende de la composición del sustrato. Para compuestos degradables sencillos puede determinarse con una buena aproximación por la estequiometría siguiente (Buswell, 1952):

$$C_nH_aO_b + (n - (a+2b)/4)\ H_2O \text{ ------> } (4n-a+2b)/8\ CO_2 + (4n+a-2b)/8\ CH_4$$

La composición del biogas producido por lodos de aguas residuales para los constituyentes mayoritarios (Coombs, 1992) se indican a continuación:

Metano	50-80%
Dióxido de carbono	20-50%
Hidrógeno	0-5%
Sulfuro de hidrógeno	0 -1%

Temperatura

La temperatura es un parámetro de operación trascendental, pues está implicado en los balances energéticos, que en último termino pueden posibilitar o impedir la utilización práctica de las técnicas anaerobias.

Atendiendo al intervalo de temperaturas, la operación de los reactores se clasifican en:

Psicrófilo T < 15 ^{o}C
Mesófilo 15 < T < 45 ^{o}C
Termófilo 50 <T <65 ^{o}C

La mayoría de las bacterias metanógenas conocidas son mesofílicas y tienen una temperatura óptima entre 35 y 40 ^{o}C. Las termofílicas tienen un óptimo de operación alrededor de 60 ^{o}C. (Pfeffer, 1973).

En la práctica, la temperatura de 35 ^{o}C, suele tomarse como valor de referencia para el diseño y operación de reactores sin que esto suponga, como a veces se dice, que los reactores no puedan trabajar a temperatura más bajas. Menor temperatura significa menor actividad y mayor volumen de reactor, pero no imposibilidad de realizar el proceso.

1.5. TIERRAS DE CULTIVO ENMENDADAS CON LODO

La producción de lodos de origen urbano crece junto con el desarrollo de las plantas de depuración y la multiplicación de las fosas sépticas. Por otra parte, la demanda de sustancias nutrientes para el terreno y de agua para riego aumentan de manera continua. Debido a estas dos circunstancias económicas, algunos países se han visto obligados a sugerir el uso agrícola de los lodos. Sin embargo, no se deben utilizar indiscriminadamente los lodos en la agricultura, puesto que dichos lodos no sólo contienen sustancias beneficiosas para las plantas y el terreno, y es preciso evitar el impacto negativo, a un plazo más o menos largo, de la distribución de los lodos sobre el terreno.

Entre las aplicaciones de los lodos para usos agrícolas además de su uso en tierras de cultivo, se pueden encontrar la aplicación de lodos en los bosques, el reverdecimiento de la tierras estériles y la alimentación de animales. (Gamrasni, 1985).

En algunos países una alta proporción de lodos son destinados a uso agrícola como una fuente de nutrientes. Así en Alemania y Reino Unido de un 40 a un 45% de este lodo se utiliza para este fin (Waters y Matthijs, 1989), mientras que en Suiza se llega a usar aproximadamente un 70% (McEvoy y Giger, 1985). En la Comunidad Europea el 37% del lodo producido en plantas de tratamiento se destina a su reciclado en el terreno, bien para usos agrícolas, en horticultura o para la adecuación de terrenos forestales (Mattehews, 1992).

España junto con Holanda y Luxemburgo son los países de la Comunidad donde la proporción de los lodos destinados al enmendado de terrenos agrícolas en más alto (WRc, 1987).

El lodo de las aguas residuales urbanas parece ser una importante fuente de materia orgánica biodegradable y sus efectos favorables sobre las propiedades físicas de los suelos y su alto contenido de nitrógeno son generalmente considerados como sufientente justificación para el uso en los suelos agrícolas.

La fracción más abundantes de lípidos consiste en ácidos grasos en el rango de C12 a C28. Los principales ácidos grasos en los lodos enmendados son palmítico, esteárico y mirístico. Los ácidos insaturados C18 (oleico y linolénico) son muy abundantes mientras el ácido palmitoleico no es predominante (Almendros, 1989).

Producción de lodo y su tratamiento

En septiembre de 1985, la Comunidad Europea encarga al Water Research Center del Reino Unido un estudio para la Comunidad Europea sobre la producción y destino del lodo en los países de la CE.(WRc, 1987).

Este informe da predicciones para 1994 sobre las producciones y su destino. Gran parte de la información fue recogida por los autores a través de miembros del programa COST 681 sobre el tratamiento y usos de los lodos orgánicos y los residuos agrícolas.

El total de la población de la CE (320 millones) esta servida por 32000 Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), pero sólo 25000 sirven a poblaciones de más de 5000 habitantes. El 86% de la población (no incluidos en el estudio Francia y Portugal) esta conectada con EDAR; este valor varía según el país y va desde el 45% para Grecia al 95% para Luxemburgo e Inglaterra.

Las predicciones para 1994 daban un aumento al 88% de la población, equivalente a 6 millones de habitantes. Los principales incrementos se centraban en Grecia (45 al 60%) y Holanda (80 al 95%) y España (91 al 99%)(WRc, 1987).

La cantidad de lodo producida en 1984 fue de $5.56x10^6$ toneladas de residuo seco con un incrementeo previsto para 1994 del 23%. En la tabla 1.19 se presentan las producciones para cada uno de los países de la CE con excepción de Portugal.

Los mayores incrementos predichos se centran en Alemania, Italia y España.

La cantidad de lodo producido por persona y día en la CE tiene un valor de 60 gramos por habitante y día. Los valores de población usados fueron los de habitantes conectados a redes de saneamiento. Este valor para cada país tiene un rango muy amplio y va de 10 g ss/hab.día en Bélgica y Grecia a alrededor de 100 g ss/hab/día para Dinamarca, Luxemburgo y Alemania. Los principales incrementos predichos para 1994 fueron de 10 a 35 g ss/hab.día para Grecia, de 90 a 120 para Dinamarca, de 105 a 125 g ss para Alemanica y de 25 a 35 para España. Datos oficiales del MOPT estiman que la producción de lodo en España en el año 1989 fue de 350.000 toneladas de materia seca (MOPT, 1992)

En la CE una media de 79% del lodo es tratado por uno u otros procesos. El rango para 11 países va desde el 27% en Irlanda y el 50% en el Reino Unido al 96% en España y 100% en Grecia e Italia. El tratamiento más popular es la digestión anaerobia (56%). Principalmente en el rango mesófilico (de 30 a 40 ºC) seguido por la digestión aerobia con el 17% del lodo total para tratamiento. Otros tratamientos minoritarios son la adición de cal (2%), compostaje (3%) y sin especificar (3%) (WRc, 1985).

Tabla 1.19 Producción de lodo (miles de toneladas de sólido seco) y su destino en los países de la CE. 1984.

País	Cantidad	Digestión anaerobia	Tratamiento aerobio	Adición de cal	Compostaje
Bélgica	29	19	6	0.55	0
Dinamarca	150	75	60	7.5	1.5
Francia	850	417	145	0	0
Alemania	2180	1398	267	0	65.3
Grecia	16	15	0.4	0	0
Irlanda	24	4.6(*)	1.8	0	0
Italia	800	450	350	0	0
Luxemburgo	15	12(#)	0	0	0.8
Holanda	202	89	71	0	0
España	281	182	14	73	0
Reino Unido	1018	478	2.8	22	7.3

(*) Todo a temperatura ambiente
(#) Todo termófilo

El principal destino del lodo tratado en la CE es el vertido en vertederos (44%), seguido del reciclado para usos agrícolas (37%), incineración (9%) y vertido al mar (7%).

Los países que en mayor proporción reciclan lodos son Luxemburgo, Holanda y España, aunque las mayores cantidades recicladas son las de Alemania (0.7 t ss/año), Italia (0,6 t ss/año) y Francia (0,47 t ss/año).

Los datos del inventario diagnóstico (MOPT, 1992) ya mencionado anteriormente indican de forma muy general que el mayor uso del fango en nuestro país es la actividad agrícola (45%), seguida de la

eliminación a vertedero (30%). La incineración representa una 5%, mientras que el vertido al mar supone alrededor de 13%. Es previsible que en el futuro deba abordarse la posibilidad de incrementar el uso del fango, bien directamente, bien compostado, en la agricultura (ajustándose sus características a la legislación en vigor (BOE, 1990b,1993)), estudiándose también problemas derivados del envío de los fangos a los vertederos, sistema que en muchos países empieza a tener grandes limitaciones, y buscando alternativas al vertido al mar, que en cumplimiento de la Directiva 91/271 (CEE, 1991) será una práctica prohibida a partir de 1998. En España la evacuación de fangos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales a aguas continentales quedó prohibida a partir 30/12/95 (BOE, 1995).

En la tabla 1.20 se presenta el destino final de los lodos en los países de la CE.

Tabla 1.20 Destino final de los lodos en los países de la CE (datos en %)

País	Vertedero	Reciclado	Incineración	Mar	Otros
Bélgica	51	27	22	0	0
Dinamarca	45	45	10	0	0
Francia	53	27	20	0	0
Alemania	59	32	9	0	0
Grecia	97	3	0	0	0
Irlanda	18	30	0	4	6
Italia	55	34	11	0	0
Luxemburgo	18	81	0	0	1
Holanda	27	3	3	6*	1
España	10	62	0	28*	0
Reino Unido	9	45	3	30	13

* todo por emisario

1.6. SEDIMENTOS MARINOS

Desde el punto de vista de su comportamiento en la naturaleza, los sedimentos puede dividirse en dos grupos diferentes (Terzaghi, 1948)(Raudkivi, 1976):

- sedimentos finos con partículas más pequeñas de 50 μm, que se subdividen en arcillas y barros.
- sedimentos bastos con granos que exceden de 0,05 mm y se subdividen en arenas y gravas.

Estos dos grupos difieren en su mineralogía, morfología, electroquímica y propiedades mecánicas. Desde luego, los sedimentos finos con su gran superficie pueden transportar mayor cantidad de contaminantes. Los sedimentos finos principalmente están compuestos por arcillas minerales, materia orgánica y granos finos de cuarzo, carbonato y partículas de feldespato. La mineralogía de los sedimentos gruesos es en general menos diversa, consiste principalmente en cuarzo con mezcla de feldespato.

La composición de los sedimentos depende de su distribución de tamaño de grano. Muestras de arena de la misma área tiene una composición mineralógica diferente a las muestras ricas en arcillas. También la composición química depende de la distribución del tamaño de grano.

1.6.1. Formacion de recursos minerales en los sedimentos

Gran parte de la carga disuelta transportada por los ríos y añadida a los océanos es eliminada mediante la formación de sedimentos precipitados químicamente en diferentes ambientes oceánicos. Estos sedimentos pueden permanecer en suspensión por períodos considerables, dependiendo de su masa y de las condiciones del agua. Para una densidad típica de 2,7 g cm^{-3}, aproximadamente la del $CaCO_3$, SiO_2 y los aluminosilicatos, las partículas clasificadas dentro del orden de magnitud de la arena se asientan rápidamente, pero las partículas del tamaño de la arcilla pueden permanecer en suspensión durante muchos meses.

Los efectos de la velocidad de la corriente y de la salinidad reducen en gran manera la carga de partículas de un río y únicamente el material más finalmente granulado consigue llegar a entrar en el ambiente marino en vez de quedarse en el estuario. Sólo la fracción de arcilla de grano más fino de los particulados llevados por el río será transportada hasta las zonas más distantes de las cuencas oceánicas.

Los sedimentos oceánicos modernos, por consiguientes, se componen predominantemente de la fracción de grano fino del material aluminosilicatado originariamente producida por meteorización y más tarde transportada por las corrientes fluviales y oceánicas. Los componentes precipitados químicamente constituyen, en promedio, siendo más pequeña todavía la proporción compuesta de materia orgánica. A pesar de que la composición media está dominada por los aluminosilicatos, la gama de composiciones mostradas por los sedimentos oceánicos modernos se extiende desde los precipitados químicos puros, pasando por mezclas intermedias, hasta las deyecciones de aluminosilicato puro.

1.6.2. Procesos microbiologicos en los sedimentos

Los componentes individuales de las mezclas sedimentarías del fondo oceánico pueden mostrar escasa tendencia a interaccionar con el agua marina, sin encontrarse necesariamente en equilibrio. Las razones de ello son usualmente cinéticas, es decir, aunque la reacción sea energéticamente favorable, la velocidad a la que se produce puede ser muy lenta.

Las mezclas de los componentes inorgánicos comunes en los sedimentos, los precipitados químicos, los aluminosilicatos y el agua de mar, pueden ser termodinámicante inestables, pero los factores cinéticos impiden la reacción en los sedimentos próximos a la superficie. No obstante, las reacciones que incluyen materia orgánica suponen un contraste manifiesto con el sistema meramente inorgánico.

En cualquier sedimento que contenga materia orgánica, todas las reacciones importantes comprenden la oxidación de material orgánico por componentes inorgánicos, ayudados por la acción catalítica de diferentes microorganismos. Estas reacciones liberan cantidades significativas de energía que son utilizadas por los microorganismos para su respiración.

La materia orgánica incorporada a los sedimentos pueden tener muchos orígenes, representando los residuos parcialmente descompuestos de diversas plantas acuáticas y terrestres y de animales. En conjunto, estas fuentes proporcionan una gran variedad de diferentes compuestos inorgánicos, en un número casi infinito de maneras.

La descomposición en presencia de aire es conocida como metabolismo aerobio, y es esencialmente la inversa de la fotosístesis:

$$C_6H_{12}0_6 + O_2 \xrightarrow{\text{Microorganismos}} 6CO_2 + 6H_2O \quad -2879\ KJ$$

La fórmula $C_6H_{12}0_6$ representa la composición de los hidratos de carbono ($C_nH_{2n}O_n$), que se halla generalmente en materia orgánica sedimentaria. Para muchos compuestos orgánicos, la descomposición completa a dióxido de carbono y agua puede resultar imposible y en tales circunstancias la reacción continúa hasta que la materia orgánica original ha sido transformada por entero en un residuo parcialmente degradado, que permanecerá inerte frente a ulteriores ataques microbiológicos:

$$RC_nH_{2n-1}O_n + O_2 \longrightarrow RC_{n-1}H_{2n-3}O_{n-1} + CO_2 + H_2O$$

Materia orgánica — Residuo parcialmente degradado

En ausencia de oxígeno, es decir, en condiciones anaerobias, un grupo diferente de microorganismos emplea iones sulfato disueltos procedentes del agua del mar como agentes oxidantes para la materia orgánica sedimentaria. Este proceso es conocido como reducción del sulfato. Usualmente a partir de un hidrato de carbono simple, se puede demostrar que son producidos, por un lado, dióxido de carbono disuelto en forma de iones bicarbonato, y, por otro, sulfuro de hidrógeno:

$$C_6H_{12}0_6 + 3SO_4^{2-} \longrightarrow 6HCO_3^- + 3H_2S \qquad -921KJ$$

El tercer proceso microbiológico que es importante en la transformación de la materia orgánica sedimentaria es la fermentación, que difiere del metabolismo aerobio y de la reducción del sulfato en que es independiente de un agente oxidante externo. las reacciones microbiológicas de fermentación dan como resultado la oxidación de la materia orgánica por el oxígeno contenido en los compuestos de carbono orgánico:

$$C_6H_{12}0_6 \longrightarrow 3CO_2 + 3CH_4 \qquad -423\ KJ$$

Un compuesto de carbono oxidado (CO_2) y un compuesto reducido (CH_4) son generados simultáneamente.

Cada uno de estos tres procesos microbiológicos se parece en que la materia oxidada o bien a CO_2 o bien a un compuesto de carbonato disuelto, aunque ambas se diferencian por la naturaleza de los productos acompañantes y por el rendimiento energético. El metabolismo aerobio no genera otros productos importantes aparte del CO_2, pero la reducción del sulfato da como resultado la formación de pirita y la fermentación produce gas metano. Las observaciones de los modernos sedimentos ricos en materia orgánica indican que los tres procesos microbiológios ocurren secuencialmente. El metabolismo aerobio queda restringido a unos pocos centímetros superiores y le sigue la reducción del sulfato, allá donde éste se encuentre disponible, hasta una profundidad de 5 m o menos. Más allá de este punto predominan las reacciones de fermentación.

El límite inferior del metabolismo aerobio viene marcado por la profundidad a la que el oxígeno no disuelto puede sobrevivir al trasporte a través del sedimento suprayacente sin ser consumido por el metabolismo aerobio. Más abajo de esta profundidad prevalecen las condiciones anaerobias y las siguiente reacción energéticamente favorable es la reducción del sulfato. El límite inferior de la zona de reducción del sulfato está controlado por factores análogos a los que han definido el límite del metabolismo aerobio, o sea la profundidad a la cual los iones sulfato disueltos pueden subsistir al transporte por la zona de reducción del sulfato antes de ser consumidos completamente. Esta profundidad es mayor que la correspondiente al metabolismo aerobio debido a que existe una más alta concentración de sulfato en el agua marina ($2{,}8 \times 10^{-2}$ mol l^{-1}) y al hecho de que la reducción del sulfato ocurre con menos rapidez que el metabolismo aerobio. Por debajo de la profundidad de penetración del sulfato difusivo dentro de la fermentación sedimentaria, la reacción energéticam ente menos favorable tiene lugar a profundidades de enterramiento de 1 Km aproximadamente.

De todo esto puede deducirse que el grosor de las zonas depende de factores cinéticos. Cada proceso microbiológico sucesivo tiene lugar sólo mientras la velocidad de suministro de agentes oxidantes excede la velocidad de descomposición microbiológica. Cuando esta condición deja de cumplirse, los agentes oxidantes residuales terminan agotándose rápidamente y ese proceso microbiológico particular acaba siendo reemplazado por su sucesor. La situación global es esencialmente estática, con una serie de zonas microbiológicas desarrolladas a distancias fijas por debajo de la superficie sedimentarias. (Figura 1.3)(Raivell y col, 1983). Sin embargo, en un sistema natural los sedimentos están siendo continuamente añadidos a la superficie, aunque el efecto de esto no altere necesariamente la posición de una zona dada con respecto a la interfase dimentos/agua, puesto que los factores que determinan la extensión de cada zona son ellos mismos dependientes de la profundidad.

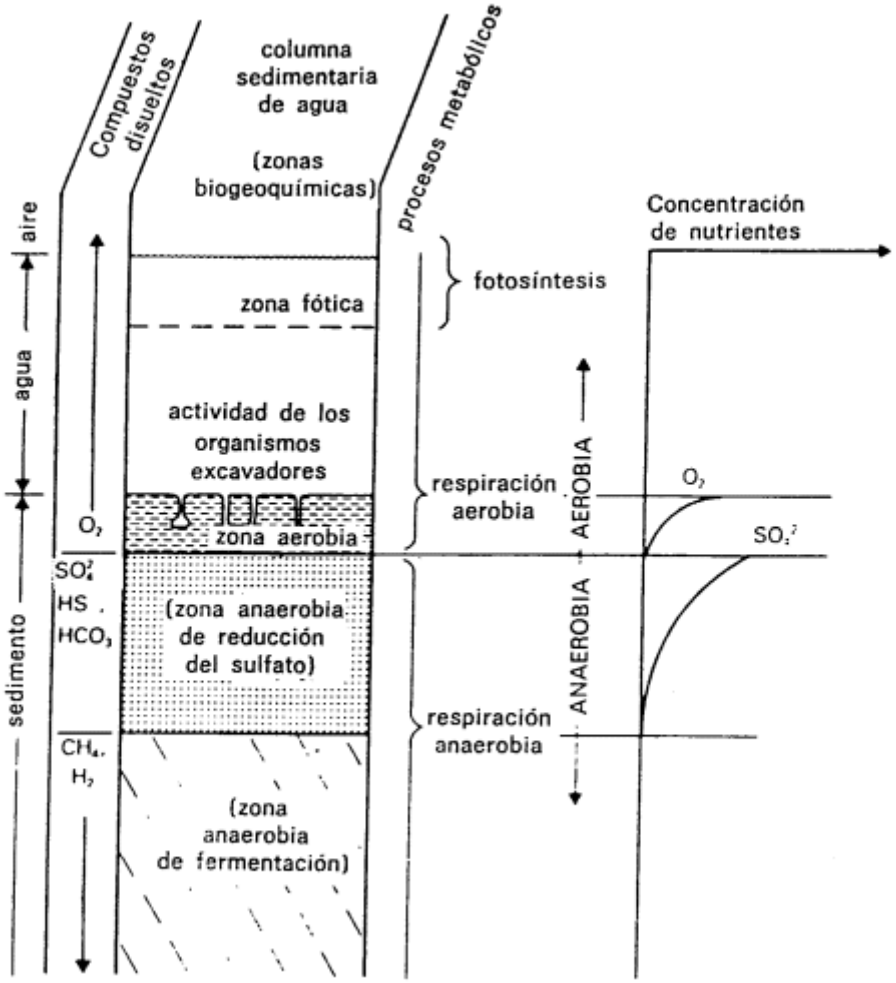


Figura 1.3 Perfil vertical idealizado de un sedimento rico en sustancias orgánicas

El factor clave que controla la evolución de los sedimentos ricos en materia orgánica es el tiempo consumido en cada zona sucesiva, y éste, a su vez, es dependiente de la velocidad a la que los nuevos sedimentos se añaden a la superficie. El sedimento que es depositado contiene una concentración fija de materia orgánica particulada que es máxima en la superficie sedimentaria. En ausencia de deposición, toda la materia orgánica de la superficie del sedimento es destruida por el metabolismo aerobio y cuando la sedimentación se reanude no queda ya materia para ser enterrada. Una vez que es destruida la materia orgánica cesan los procesos microbiológicos y la superficie de los sedimentos consiste únicamente en los componentes inorgánicos relativamente no reactivos, probablemente deyecciones de aluminosilicato. Sin embargo, si tiene lugar una deposición lenta, los estratos que originariamente se encuentran en la superficie

pueden atravesar la zona del metabolismo aerobio antes de que sea consumida toda la materia orgánica. La reducción del sulfato resulta ahora posible y se formará el mineral pirita como subproducto. Si la deposición es bastante más rápida el contenido de la materia orgánica es suficientemente elevado, una parte de la materia orgánica sea capaz de sobrevivir más allá de la profundidad límite de reducción de sulfato y podrán ocurrir reacciones de fermentación. De este modo, la velocidad de sedimentación rige cada proceso microbiológico sucesivo y, como consecuencia, produce diferentes tipos de sedimento a partir de la misma mezcla inicial de componentes orgánico e inorgánicos.

1.6.3. Vertidos submarinos

El camino tradicional para la descargas de aguas residuales en el mar es transportarlas a través de una tubería, que está fijada en el fondo, hasta un lugar seleccionado o a una cierta distancia de la costa y a una determinada profundidad. Esto es lo que se denomina emisario submarino. Allí se liberan las aguas de desecho en un chorro simple o a través de un difusor múltiple. Las aguas negras se mezclan con el agua del mar circundante y la mezcla va a la deriva de acuerdo con la corriente dominante.

Los objetivos que persigue un emisario submarino son dos: en primer lugar, alejar el vertido de la costa y en segundo lugar, facilitar y aumentar su dispersión. Las instrucciones para el proyecto de conducciones de vertidos desde tierra al mar están recogidas en la Orden de 13 de junio de 1993 (BOE, 1993).

En el diseño de un emisario submarino se combinan la longitud de la tubería y el dispositivo de difusión para, considerando la concentración de contaminantes en el agua residual, cumplir los standards de calidad del agua requeridos en la costa con el mínimo coste.

Los fenómenos de dispersión y mezcla del agua residual con el agua de mar a la salida del emisario son considerablemente complejos y han recibido abundante tratamiento en la literatura, ya que su conocimiento resulta de fundamental importancia para la predicción de los niveles de contaminación, diseño y ubicación de los emisarios submarinos. A estos efectos, el agua residual vertida por el emisario se comparta con respecto el agua del mar como un fluido perfectamente miscible y de menor densidad.

Cuando se está realizando un vertido continuo a través de un emisario submarino pueden observarse dos zonas claramente diferenciadas: la zona de inyección, donde se produce un intenso mezclado de l efluente con el agua del medio receptor debido a la fuerte turbulencia originada por la velocidad inicial del efluente y la fuerza ascensional que éste experimenta debido a su menor densidad. Si el agua residual contuviera un trazador visible, la apariencia que tendría esta zona sería la de un conjunto de chorros que salen de los orificios del difusor impulsados por la velocidad del agua en la cañería y que se curvan para seguir una trayectoria ascendente engrosándose cada vez más, cuyo aspecto es similar al del humo que sale por una chimenea. Al llegar a la superficie se produce una importante disminución en la velocidad del efluente. El afloramiento del mismo produce una perturbación en la superficie del mar muy característica, con una fuerte turbulencia denominada "boil".

A partir de este momento la mezcla evoluciona principalmente por la acción de las corrientes propias del medio receptor, Esta es la denominada zona de evolución. Esta zona de evolución que puede tener una extensión de varios kilómetro s tiene la forma general de una pluma cuyo extremo agudo corresponde a la denominada como zona de inyección o "boil". Las características de la pluma dependen de las corrientes dominantes en el medio receptor.

2.OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

2. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

El presente estudio se enmarca dentro de la línea de investigación de reducción de tensioactivos aniónicos que desde el año 1987 se desarrolla en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante en colaboración con la empresa Petroquímica Española, S.A.

Los estudios efectuados hasta ahora se han centrado en los tensioactivos sintéticos más utilizados como son los alquilbenceno sulfonato lineales, LAS. Con la presente investigación se amplían los estudios a los tensioactivos de origen natural más utilizados, que son los jabones.

Se ha estudiado la eliminación de los jabones en la etapa de tratamiento anaerobio de lodos de un sistema de tratamiento de aguas residuales mediante lodos activos, determinándose la biodegradación de los mismos en los digestores anaerobios de la EDAR Rincón de León (Alicante).

Por otra parte, debido al uso que se realiza de los lodos de aguas residuales para el enmendado de campos de cultivo, se ha realizado un seguimiento de la evolución de la concentración del jabón en un campo de viñedos enmendado con lodos.

Para completar el estudio de las distintas matrices ambientales, se ha determinado la presencia de jabón en sedimentos marinos de la bahía de Alicante, en puntos cercanos a un vertido al mar, que contiene caudales depurados y sin depurar.

Con el fin de verificar el comportamiento de los jabones en condiciones anaerobias, se ha realizado un estudio de degradación de jabones en digestores anaerobios de laboratorio utilizando lodos de la EDAR Rincón de León (Alicante).

Finalmente se estudió la influencia de la concentración y la temperatura en la degradación de jabones mediante incubación de lodo en condiciones controladas de laboratorio.

3. MATERIALES Y METODOS

3. MATERIALES Y METODOS

3.1. INSTALACIONES DE DEPURACION Y MATRICES AMBIENTALES

En la figura 3.1 se muestra el esquema simplificado del ciclo ambiental de los jabones.

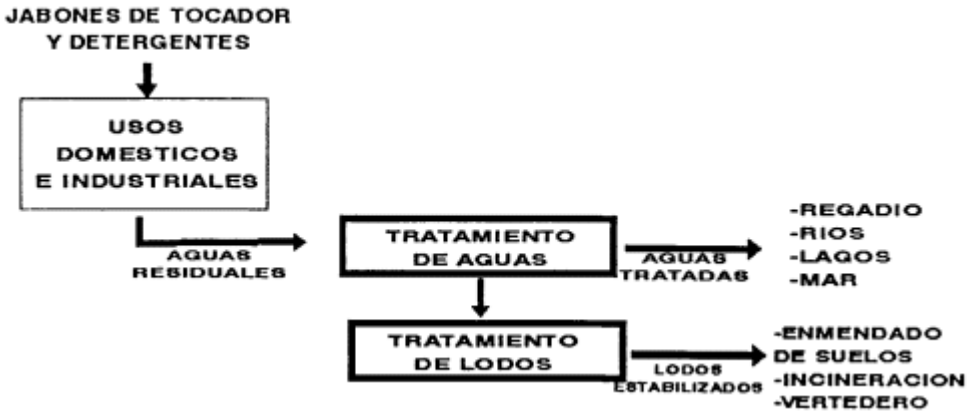


Figura 3.1. Ciclo ambiental de los jabones

Como ya se ha comentado en la introducción, las sales cálcicas y magnésicas de los jabones son muy insolubles lo que conduce a que en presencia de iones alcalinotérreos en el agua prácticamente todos los jabones estén en forma adsorbida o precipitada en los sólidos en suspensión que arrastran las aguas residuales. Consecuentemente la vía más importante de eliminación en las depuradoras es a través de los lodos generados. Por tanto, en el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento ambiental de los jabones en los digestores anaerobios de una EDAR, así como en campos de cultivos enmendados con lodos de depuradora. Además teniendo en cuenta la deposición final del agua en el mar, también se han estudiado los sedimentos marinos.

3.1.1. Lodos de estación depuradora de aguas residuales

En las estaciones depuradoras de aguas residuales que disponen de un sistema de estabilización de lodos mediante digestores anaerobios, la forma de operación más habitual consiste en bombear periódicamente a los digestores lodos procedentes del espesador, verificar la digestión durante 20-30 días a 35 ºC

y extraer los lodos de forma continua de los digestores hasta un tanque de acumulación de donde son bombeados de forma periódica para su deshidratación mecánica.

Los digestores se pueden considerar reactores de mezcla completa, ya que continuamente un caudal de lodos se hace pasar por un sistema intercambiador de calor para mantener las condiciones de temperatura y se recirculan al reactor, manteniéndolos completamente mezclados.

Dadas las características del sistema de alimentación se considera que es representativo para las muestras antes de la digestión el tomarlas dentro de la tubería que conduce los lodos del espesador al digestor. Se puede conocer de esta forma las características del lodo a la entrada del proceso de digestión.

Para determinar las concentraciones a la salida un punto de muestreo adecuado puede ser la conducción de lodos a los intercabiadores de calor.

La EDAR cuyos lodos fueron objeto de estudio ha sido la de Rincón de León de la ciudad de Alicante, cuyos digestores tienen un volumen total de 6058 m^3 y un tiempo de residencia de 26 días.

3.1.1.1. Descripción del proceso de depuración

La estación depuradora de aguas residuales de Rincón de León se encuentra situada en el margen derecho del Barranco de las Ovejas, un kilómetro al este del Barrio de San Gabriel y trata las aguas residuales de la ciudad de Alicante por los colectores General, Oeste y Plá de Vallonga, con una contribución industrial de 20%

Se trata de una planta depuradora de tratamiento biológico convencional mediante lodos activados y digestión anaerobia de lodos. Tiene una capacidad máxima de tratamiento de 36000 m^3/día correspondientes a una población de 180000 habitantes equivalentes.

Los parámetros de operación de la estación depuradora se muestran en la tabla 3.1.

Proceso de depuración

Las aguas residuales, una vez eliminados los gruesos, son elevadas desde el pozo de bombeo a través de una conducción de 1500 metros de longitud hasta la zona de depuración. La planta de tratamiento está constituida por dos líneas paralelas independientes, y en ella se realizan las siguientes operaciones:

Tabla 3.1. Parámetros de operación. Valores medios 1994.

AGUA BRUTA	
Caudal (m^3/d)	28.000
Sólidos en suspensión (mg/L)	426
pH	7.8
Dureza (mg/L)	300
AGUA DECANTADA	
Sólidos en suspensión (mg/L)	114
AGUA TRATADA	
Sólidos en suspensión (mg/L)	31
pH	7.5
LODO ACTIVADO	
Tiempo de retención hidráulico (h)	6.1
Tiempo de retención de lodo (d)	7.5
Solidos en suspensión totales (mg/L)	3240
Sólidos en suspensión volátiles (mg/L)	2930
Carga másica (d^{-1})	0.31
Relación de recirculación	1.54
O.D. en el efluente (mg/L)	1.2
Temperatura (ºC)	18
DIGESTORES ANAEROBIOS	
Caudal (m^3/d)	244
Tiempo de residencia (d)	26
Temperatura (ºC)	33
Materia orgánica en el alimento (%)	3.76
Materia orgánica en sólidos (%)	2.21
Biogás producido (m^3/d)	3500
PORCENTAJE DE EFICACIA	
DBO_5 (%)	92
DQO (%)	88
Sólidos en suspensión totales (%)	90

Desarenado

El desarenado se efectua mediante un desarenador circular de 5.7 m de diámetro y 4 m de altura total.

En el desarenador se mantiene en suspensión la materia orgánica mediante una corriente de aire. La extracción de la arena se hace por medio de un air-lift, mandándose primero a un separador de gruesos y posteriormente a un separador de fijos desde donde el agua filtrada retorna a la planta.

Decantación primaria

Se dispone de dos decantadores circulares de 27 m de diámetro y 2.7 m de altura, estando provistos de una rasqueta de fondo para la concentración del lodo y una rasqueta de superficie para la recogida de grasas y sobrenadantes.

El tiempo de retención a caudal medio es de 2.5 horas y la velocidad ascensional a caudal medio 1.31 m^3/m^2 h. El fango y las grasas eliminadas en los decantadores primarios son enviados a sendas arquetas desde donde se bombea al proceso de digestión anaerobia.

Tratamiento biológico

El tratamiento biológico es de lodos activos. Se dispone de dos líneas de aireación con un volumen unitario de 3780 m^3, siendo el tiempo de retención de 6.5 horas a caudal medio. Cada línea va provista de tres aireadores de superficie con una potencia unitaria de 75 CV.

El agua depurada se recoge en dos arquetas móviles, de tal manera que se pueda regular su altura y por lo tanto la inmersión de las turbinas.

A cada línea de aireación se recircula una determinada proporción de los lodos que sedimentan en el fondo del decantador secundario, estando automotizada esta recirculación por medio de un controlador de flujo.

Decantación secundaria

Se lleva a cabo en dos decantadores secundarios de 35 m de diámetro y 3 m de altura cilíndrica, con un tiempo de retención de 4.6 horas a caudal medio y una velocidad ascensional de 0.78 m^3/m^2 h, para dicho caudal medio. Cada decantador va provisto de rasquetas de fondo para la concentración del fango.

La recirculación de fango se efectúa mediante tres bombas verticales con un caudal de 750 m^3/h y una potencia unitaria de 30 CV. Para la purga de lodos en exceso se dispone de dos bombas verticales de 84 m^3/h de caudal y 5.5 kW de potencia, siendo su accionamiento automático mediante un temporizador.

Cloración

La instalación está construida por dos cloradores de 20 kg/h de capacidad unitaria siendo la dosis de cloro de 5 mg/L.

Espesado de lodos

Se realiza en dos espesadores de lodo de 16 m de diámetro y 1.8 m de altura cilíndrica, con un tiempo de retención de 33 horas. El funcionamiento de los espesadores es intermitente, de manera que siempre habrá uno de ellos en fase de llenado y el otro en fase de purga. Los espesadores reciben los lodos procedentes primarios así como el lodo en exceso eliminado en los decantadores secundarios.

Las grasas, en cambio, se mandan directamente al proceso de digestión, sin el previo paso por los espesadores. La concentración del lodo se consigue por medio de unas rasquetas de fondo, eliminándose el agua escurrida por medio de tres válvulas situadas a diferentes alturas.

Digestión primaria

Dos digestores primarios de 17 m de diámetro y 15.2 m de altura total, con un volumen unitario de 3029 m^3 y un tiempo de retención de 26 días. Cada digestor va provisto de un sistema de agitación temporizado y un colector de gases de digestión. La temperatura de trabajo es de 33 ^oC, alcanzándose dicho valor mediante la combustión de los gases de digestión. El pH de trabajo se sitúa en torno a 7.2 y la reducción de materia volátil es del 50%.

Digestión secundaria

Un digestor secundario de 18 m de diámetro y de 11.5 m de altura total. El volumen del digestor es de 2505 m^3 y el tiempo de retención es de 9.5 días.

El digestor dispone de una campana flotante para almacenamiento del gas de digestión, con un volumen útil de 738 m^3. Dicha

campana presuriza todo el sistema de gas hasta una presión de 150 mm de columna de agua. El gas es conducido por un colector común que une digestores, gasómetro, calderas y quemador de gas sobrante.

Secado de lodos

Para el secado de lodos se utilizan dos centrífugas de tornillo sin fín, con un caudal unitario de 14 m^3/h y una potencia de 15 kW. Cada una de ellas es capaz de procesar el lodo correspondiente a una semana, sobre la base de 16 horas diarias de trabajo durante 6 días.

El fango es enviado al proceso de secado desde el digestor secundario, utilizando para ello tres bombas volumétricas de caudal regulable hasta 14 m^3/h y 3 CV de potencia.

Para el correcto funcionamiento del proceso de sacado es necesaria la adición de floculante, generalmente polielectrolitos del tipo acrilamida. La adición del polielectrolito se lleva a cabo por medio de tres bombas dosificadoras de una caudal regulable hasta 113 L/h. La dosis de polielectrolito utilizada es de tres kilogramos por tonelada de materia seca alimentada a la centrífuga.

En la figura 3.2 se representa un esquema del proceso de depuración de la EDAR Rincón de León (Alicante). Y en la figura 3.3 se representa con más detalle la línea de digestión de lodos con los digestores anaerobios objeto de estudio.

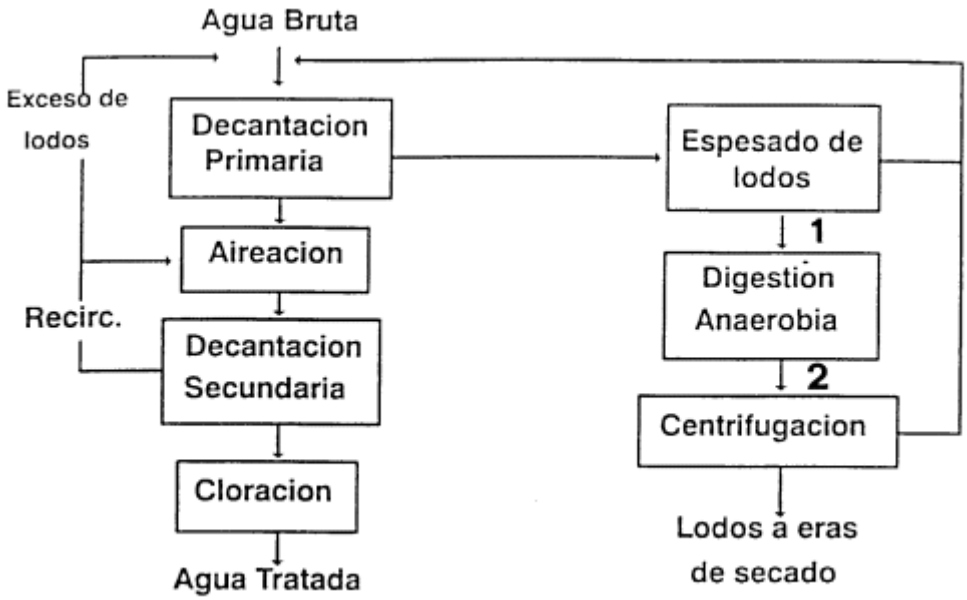


Figura 3.2 Esquema del proceso de depuración EDAR Rincón de León

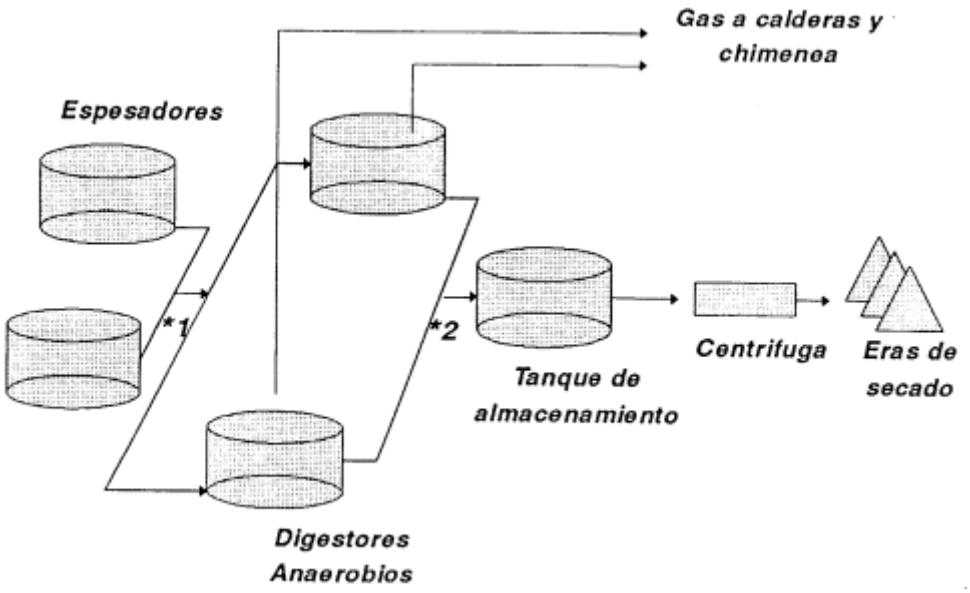


Figura 3.3 Detalle de la línea de digestión de lodos

3.1.1.2. Períodos de muestreo

Las muestras de lodo fueron recogidas en la EDAR Rincón de León en los puntos indicados en la figura 3.3, coincidiendo el punto 1 con la entrada de lodo a los digestores primarios y el punto 2 con la salida de los mismos. Los períodos de muestreo se indican en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Periodos de muestreo

Período	Fechas de muestreo
I	23/11/92 al 29/11/92
II	17/12/92 al 27/12/92

Durante cada período de muestreo se tomaron tres muestras puntuales (9:00, 15:00 y 21:00 horas) durante siete días consecutivos, a la entrada y salida de digestores. Para cada día se preparó una muestra compuesta mediante la integración de las tres muestras simples. Se obtuvo así siete muestras integradas de entrada y siete de salida para cada uno de los períodos de muestreo. En total se dispuso de 14 muestras integradas en entrada y 14 en salida.

medida de caudales

La medida de los caudales se realizó de forma continua, mediante un medidor electromagnético situado en la entrada de digestores.

Se disponía asimismo de medidores para el caudal de biogas, midiéndose independientemente el utilizado para el acondicionamiento de los lodos y el quemado en chimenea.

Diariamente se contabilizaron los caudales medios, tomándose un caudal medio para cada período de 26 días.

3.1.1.3. Preparación y conservación de muestras

Dada la biodegradabilidad del tensioactivo estudiado es necesario preservar las muestras desde el mismo momento del muestreo

hasta el análisis. La conservación de la muestras se puede conseguir destruyendo los microorganismos presentes. Se utiliza frecuentemente la adición de pequeñas cantidades de cloruro mercúrico o formaldehido (Swisher, 1987). En este trabajo las muestras de lodo se estabilizaron por adición de formaldehido (3% p/p).

Previamente al análisis de jabón, las muestras se secaron a 60 -70 ^{o}C hasta la pérdida de la humedad. Posteriormente son molidas.

3.1.1.4. Parámetros analízados

Parámetros determinados en los lodos EDAR

A cada una de las muestras se les determinaron los sólidos totales, sólidos volátiles y jabones.

Determinaciones de sólidos totales y volátiles

Los sólidos volátiles se determinaron por gravimetría, siendo la diferencia de peso entre una muestra de lodo húmedo y tratada a 105 ^{o}C hasta peso constante. La diferencia entre este peso y el de muestra tratada a 550^{o}C en mufla representa a los sólidos volátiles.

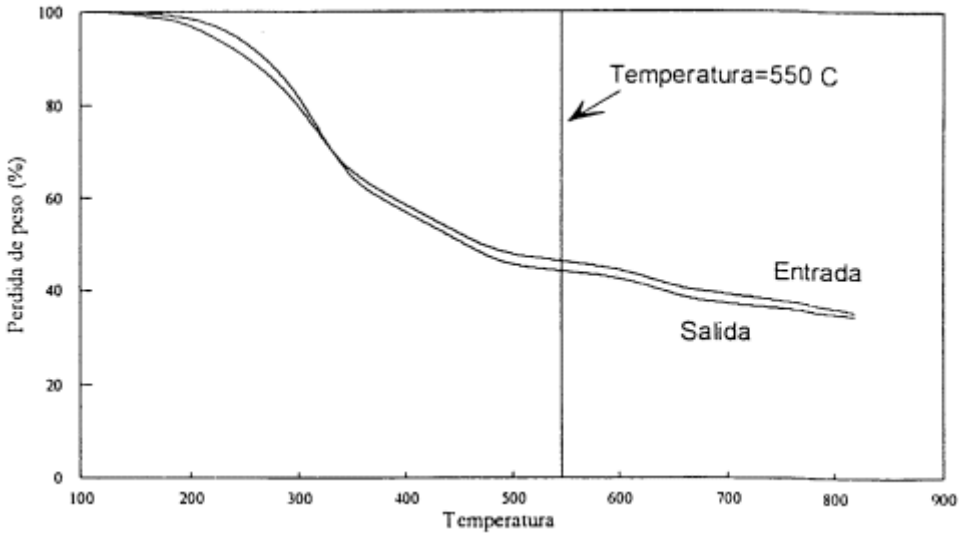


Figura 3.4 Perdida de peso para un lodo

Para comprobar la validez de estas temperaturas recomendadas en Standard Methods (1992) se realizaron ensayos termogravimétricos sobre la perdida de peso experimentada por lodos digeridos y no digeridos. En la figura 3.4 se representa la perdida de peso para estos lodos. La temperatura de 550ºC se encuentra en una zona relativamente llana, por lo que los posibles errores se minimizan.

Determinación de jabones

Para obtener un método de determinación específico de jabones, es necesario la introducción de un grupo cromóforo sensible al ultravioleta o a la fluorescencia. Métodos basados en la conversión a esteres metálicos para su posterior determinación por cromatografía de gases no presentan la sensibilidad necesaria.

En la bibliografía existente pueden encontrase fundamentalmente dos agentes derivatizadores, la 2-4 dibroacetofenona y la brometil metoxi-cumarina. Esta última ha sido la más ampliamente utilizada (Dünges, 1977; Lam, 1978; Voelter, 1981; Hayashi, 1984; Moreno, 1993). El método utilizado está basado en la adaptación de Moreno 1993, del método de Hayashi.

La determinación y cuantifiación de este compuesto se realiza mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), lo cual permite la cuantifiación individual de los distintos homólogos. A continuación se describe paso a paso este proceso:

a) Extracción soxhlet de todos los lípidos presentes en la muestra usando eter de petróleo (40-60 ºC) durante 70 horas. Con ello se trata de purificar los jabones y evitar que la reacción de derivatización se extienda a cualquier grupo cabonílico presente (Almendros y col, 1989).

b) Conversión a jabones potásicos. Se utilizan 0.3 g de K_2CO_3, 0.1 g de EDTA-3K y 0,5 de lodo seco extraido, la mezcla es diluida en 2.5 mL de agua y se calienta a ebullición durante unos minutos, posteriormente se seca a 60 ºC en estufa. La reacción que se produce es:

Jabón.Ca + K_2CO_3 + EDTA-3K --> Jabón.K + EDTA-Ca + K_2CO_3 (exceso)

El método de cuantificación de los picos cromatográficos que se obtendrán en una etapa posterior es el de patrón interno. Se utilizó como patrón interno la sal cálcica del ácido margárico, que es un ácido graso saturado de 17 carbonos que no esta presente en la naturaleza. El patrón se adicionó previamente a esta etapa de conversión a jabones potásicos.

c) Extracción soxhlet de los jabones potásicos utilizando 200 mL de metanol durante 24 horas. Al final de la extracción del metanol se reduce por evaporación hasta obtener 100 mL de solución metanólica.

d) Derivatización. A 0.5 mL del extracto metanólico se le añade 1 mL de acetona, 1 mL de eter corona y 0.2 mL de Br-MnC (bromometil metoxicumarina). La mezcla se digiere a 70ºC durante 30 minutos. En la figura 3.5 se muestra un esquema de la reacción de derivatización.

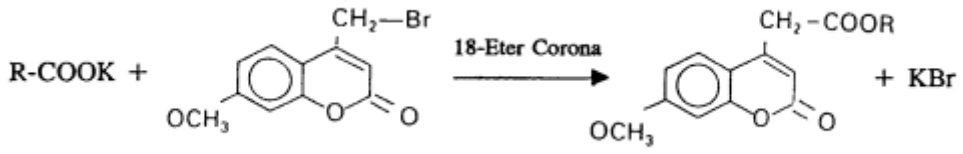


Figura 3.5 Derivatización con bromometil metoxicumarina

e) Análisis de HPLC. Para el análisis cromatográfico se empleó un cromatógrafo Shimadzu con detección de fluorescencia. Las condiciones en que se realizaron los análisis son las siguientes:

- columna: Licrocart 100/4.6mm RP-8, 5µm.
- detector: Shimadzu RF-551,
longitud de onda de emisión = 380 nm y
longitud de excitación = 328 nm
- fase móvil: solvente A: MeOH/H_2O(20/80)
solvente B: Acetonitrilo

El gradiente usado fue: tiempo 0, A = 40%; tiempo 10, A = 25%
- flujo fase móvil: 1,3 mL/min.

En la figura 3.6 se muestra de modo esquemático el proceso.

Reactivos y productos

- Acidos grasos puros C12-C18, utilizados para la calibración de Sigma Chemicals Co. (St. Louis, Mo, USA).
- Bromo Metil MetoxiCumarina y ácido margárico C17 de Sigma Chemicals Co. (St. Louis, Mo, USA).
- EDTA 3K, carbonato potásico y 18 ether-corona (1,4,7,10,13,16 hexaoxaciclooctadieno) de Merck (Alemania).
- Columna Licrocart para HPLC de Merck (Alemania).

Las sales sódidas de los jabones se han preparado a partir de los ácidos grasos puros por precipitación en medio acetónico con sosa. La s sales cálcicas correspondientes se prepararon por precipitación de las sódicas con cloruro cálcico en agua caliente.

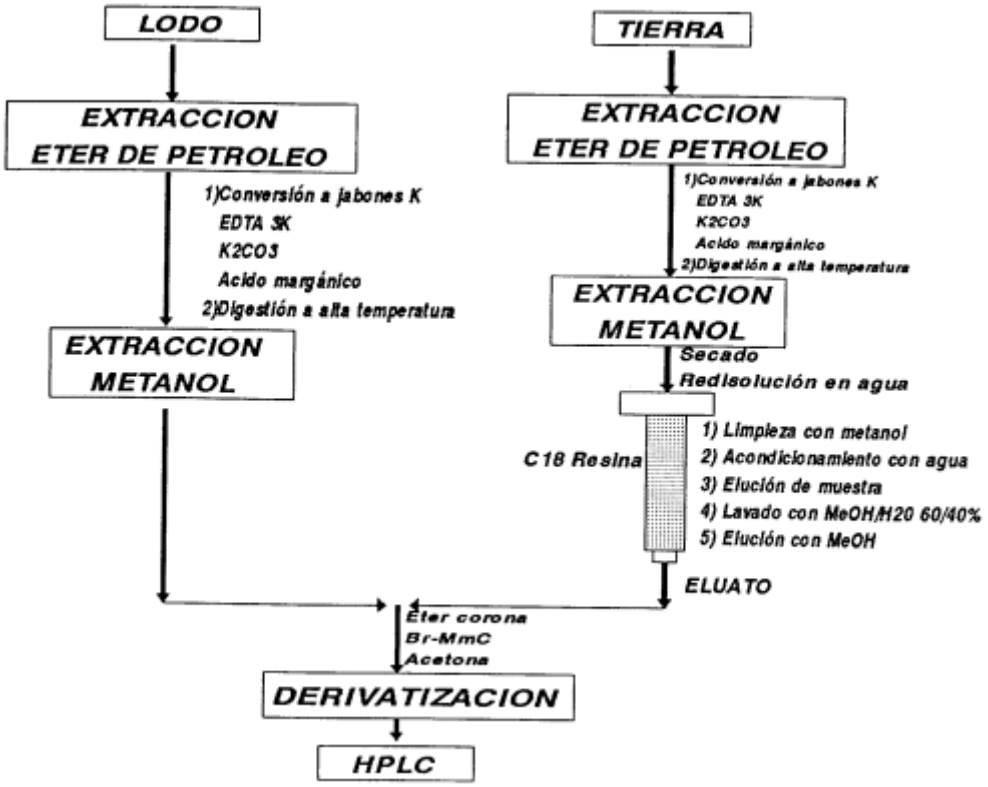


Figura 3.6 Esquema del proceso de análisis

Cuantifiación

Todos los jabones cálcios estudiados (C12 - C18 saturados e insaturados) se cuantificaron usando maganato cálcio (C17) como patrón interno. En la figura 3.6 se presenta el cromatograma correspondiente a los patrones utilizados.

Las correspondientes curvas de calibración se han obtenido representando las areas de los picos frente a las concentraciones utilizadas. En la figura 6.7 del Apéndice se muestran las curvas de calibración obtenidas.

En las figuras 3.8 y 3.9 se representan los cromatogramas correspondientes a un lodo sin digerido y digerido respectivamente.

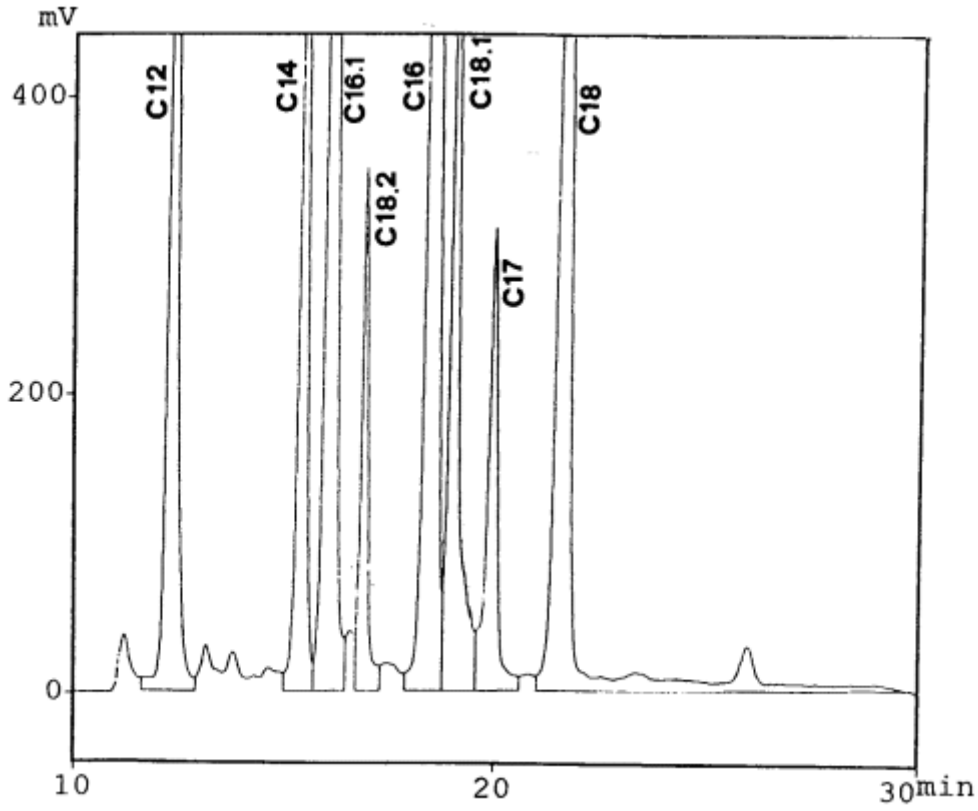


Figura 3.7 Cromatograma de patrón de jabones

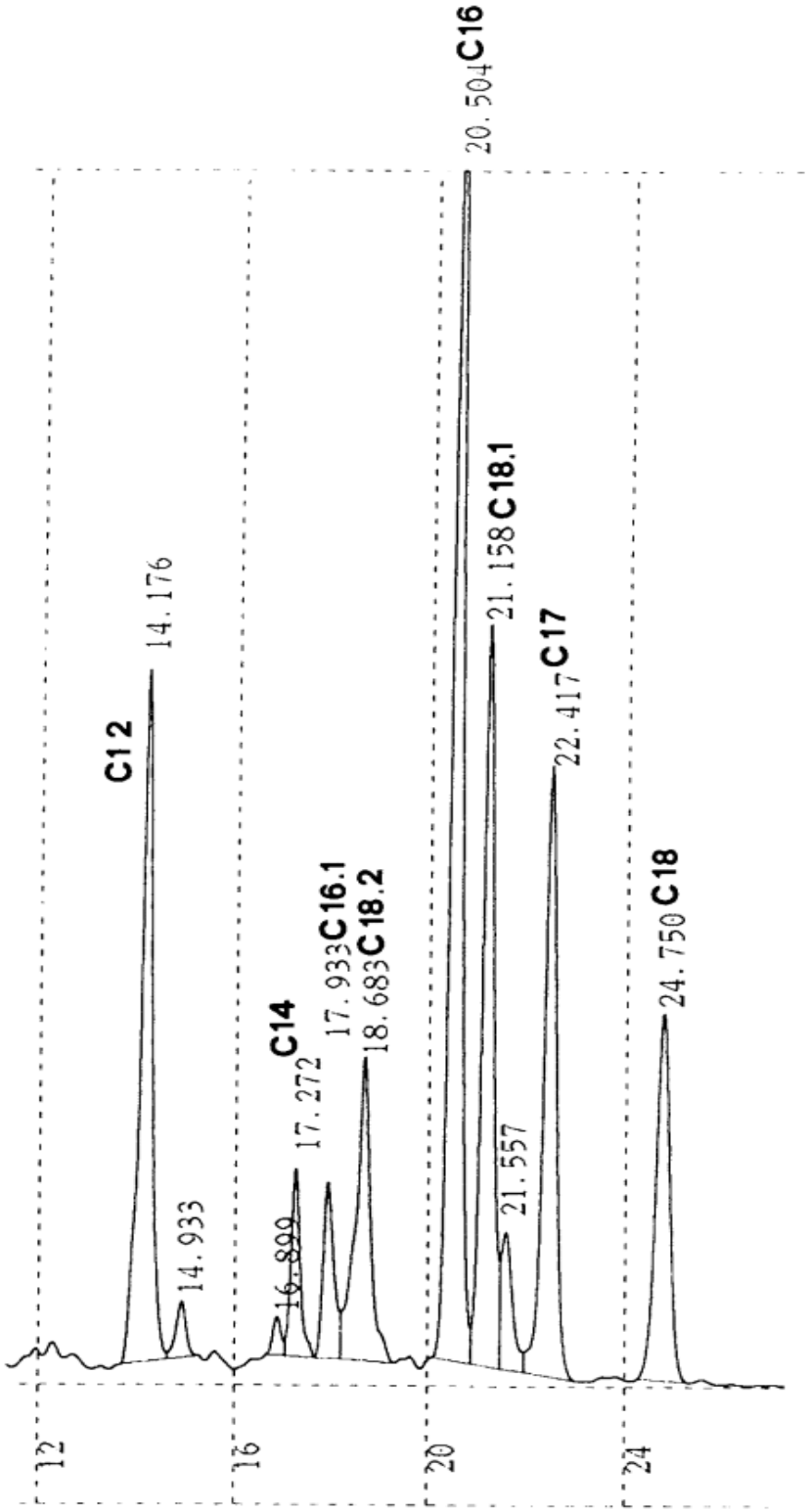


Figura 3.8 Cromatograma de un lodo sin digerir

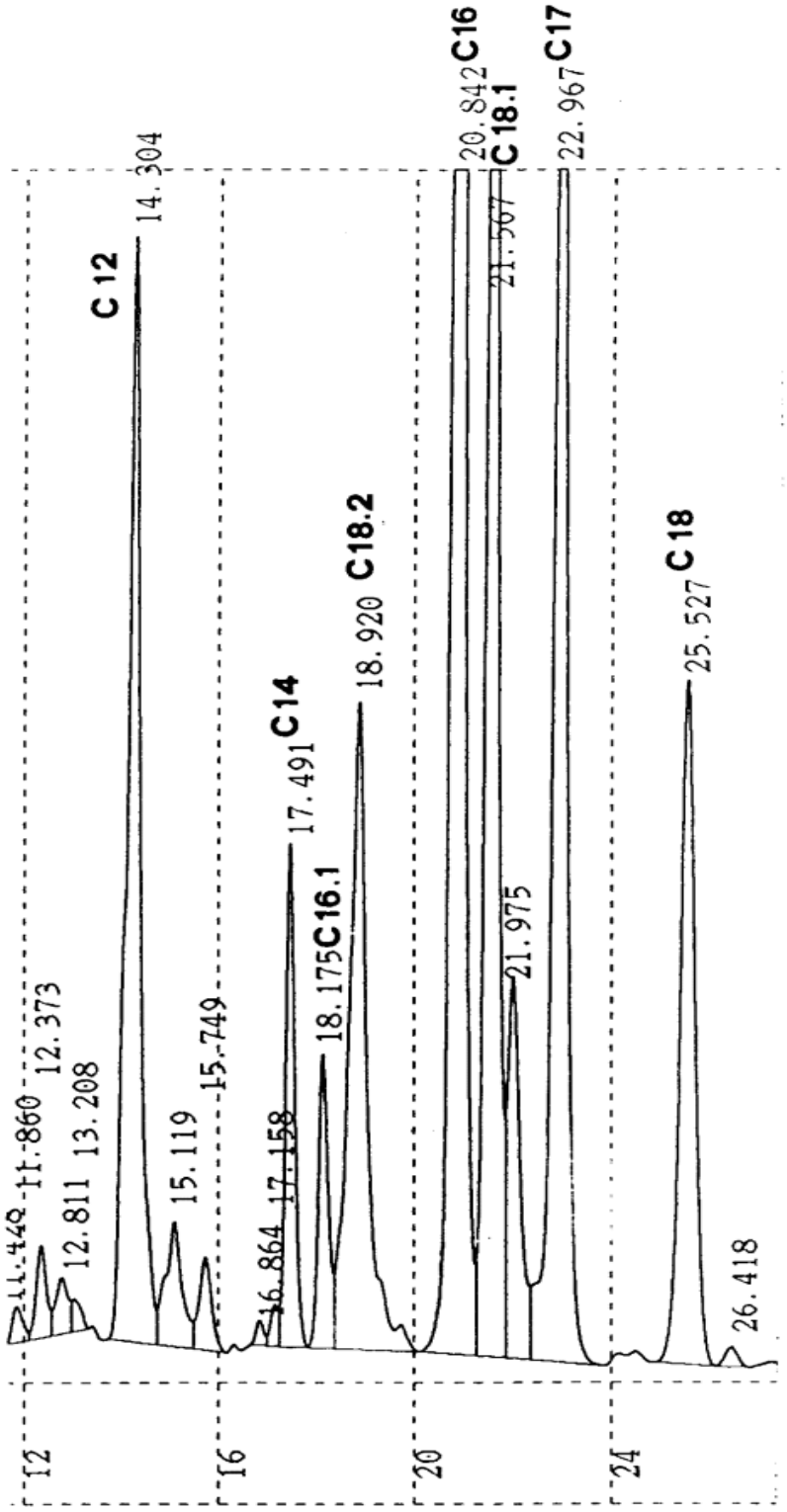


Figura 3.9 Cromatograma de un lodo digerido

3.1.2. Campos de cultivo enmendados con lodos

El lodo resultante de las operaciones de tratamiento de una planta depuradora es normalmente sometido a un proceso de digestión, bien sea en condiciones aerobias o anaerobias. En algunos países una alta proporción de lodos son destinados a uso agrícola como una fuente de nutrientes. Así en Alemania y Reino Unido de un 40 a 45% de este lodo se utiliza para este fin (Waters y col., 1989), mientras que en Suiza se llega a usar aproximadamente un 70% (McEvoy y Giger, 1985). En la Comunidad Europea el 37% del lodo producido en plantas de tratamiento se destina a su recliclado en el terreno, bien para usos agrícolas, en horticultura o para la adecuación de terrenos forestales (Mattehews, 1992). En nuestro país el mayor uso al que se destina el lodo es la actividad agrícola (45%) (MOPT, 1992).

En nuestra región los lodos se utilizan directamente o bien mezclados con compost procedente de Residuos Sólidos Urbanos. Se aplican a una gran diversidad de suelos y cultivos, incluyendo desde terrenos de secano hasta cultivos de invierno.

Dado que el jabón no se degrada completamente en condiciones anaerobias, el lodo procedente de las EDAR que utilizan la digestión anaerobia para el tratamiento de lodos contiene una considerable concentración de jabón. Si este lodo es aplicado como abono en los campos, la concentración de jabón debe disminuir con el tiempo ya que el suelo abonado es un medio aerobio.

Para verificar este comportamiento de los jabones en campos de cultivo se estudio un campo de cultivo abonado con lodos procedentes de la EDAR Rincón de León (Alicante), observando la evolución de la concentración del jabón con el tiempo en el campo enmendado.

3.1.2.1. Descripción y características de la zona de estudio

El estudio se realizó en un campo de viñedos perteneciente al término municipal de La Romana (Alicante). Ese campo había sido abonado previamente con otro tipo de abono (Nitrofosca, derivado del compost de residuos sólidos urbanos).

Se seleccionó una parcela de estudio de 20x20 m, que fue abonada-enmendada con lodos procedentes de la estación depuradora de Rincón de León (Alicante). Las cantidades de lodo utilizadas fueron las habituales en estas operaciones (unos 4 Kg de lodo "húmedo" por cepa). La cantidad total de lodo añadido fue de 400 Kg, correspondientes a 33 Kg por fila abonada y 1 Kg/m^2 de campo. Después del abonado el campo se sometió a las labores normales de producción de uva de mesa.

En la figura 3.10 se muestra un esquema del campo, señalando las zonas de muestreo. En cada muestreo se prepararon muestras integradas a partir de las muestras puntuales de cada subparcela de 5 x 5 m recogidas en cada fila, I a IV, indicadas en la figura.

3.1.2.2. Periodo de muestreo

Se realizaron cuatro muestreos durante el año 1992, las fechas de muestreo se muestran en la tabla 3.3. El campo fue también muestreado antes del primer abonado. En el último muestreo se tomaron las muestras para la caracterización del tipo de suelo.

Tabla 3.3 Fechas de muestreo

muestreo	fecha
1	14 abril
2	18 mayo
3	1 julio
4	9 septiembre

3.1.2.3. Preparación de muestras

Las muestras son sometidas a un proceso de secado a 70 ºC y tamizado a través de una malla de 1,4 mm previa a la determinación de jabón.

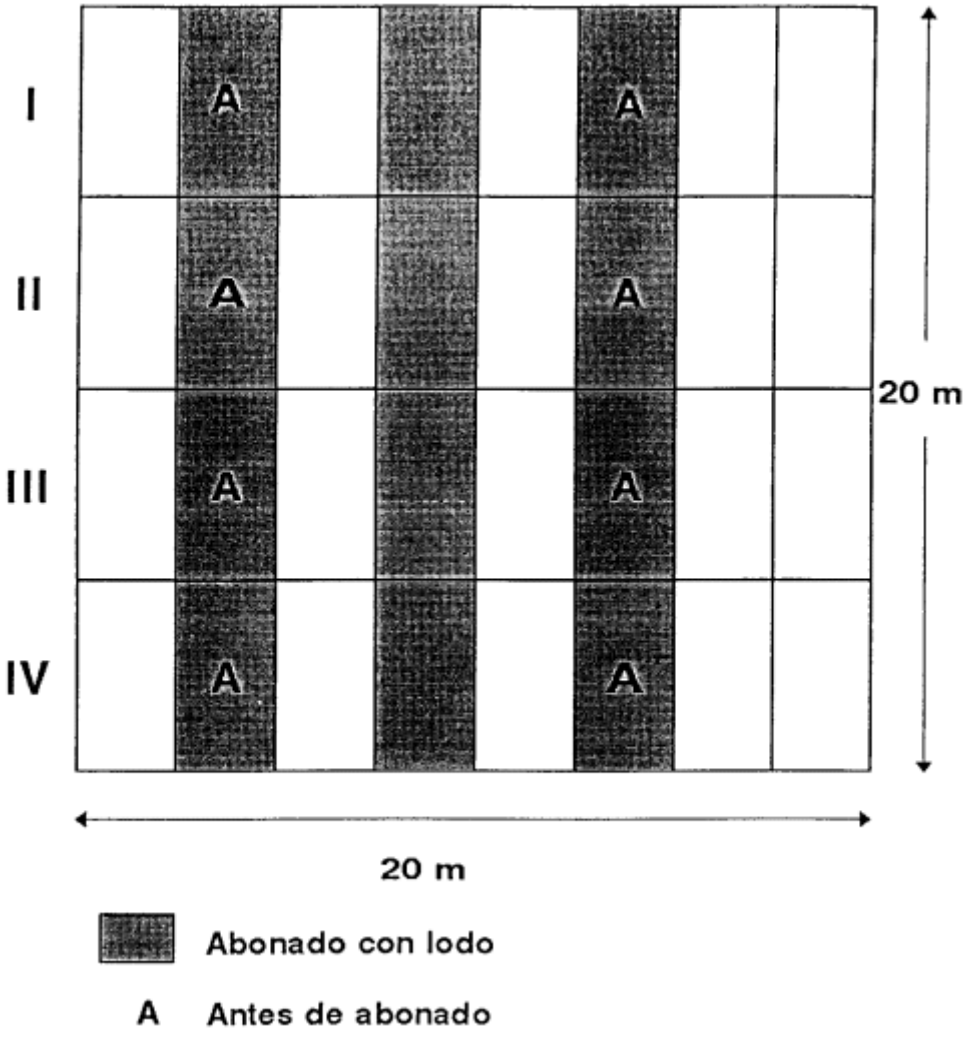


Figura 3.10 Campo estudiado y puntos de toma de muestra

3.1.2.4. Parámetros analizados

Características del suelo

Se determinóla humedad y la distribución granulométrica para todas las muestras, y para valorar globalmente la calidad del suelo agrícola se analizaron en las muestras del último muestreo, los parámetros: arena, limos, arcillas, pH, M.O., fósforo, potasio, carbonato, caliza activada, conductividad y nitrogeno.

Características del lodo utilizado en la enmienda

Se analizarón, al igual que en el campo objeto de estudio, los parámetros típicos de valoración de calidad agrícola del lodo utilizado en la enmienda, como son: arena, limos, arcillas, pH, M.O., fósforo, potasio, carbonato, caliza activada, conductividad y nitrógeno.

Determinación de jabones

La determinación y cuantifiación de jabones se realiza de la misma forma expuesta para los lodos, con la particularidad que en tierras se realiza una etapa de concentración mediante extracción en fase sólida mediante columna de fase reversa C18. En la anterior figura 3.6 se muestra esquemáticamente el proceso de análisis, especificando la secuencia de etapas para concentración y purificación con C18.

3.1.3. Sedimentos marinos

Los detergentes domésticos constituyen una de las principales fuentes de sustancias químicas orgánicas e inorgánicas que son vertidas al medio ambiente, normalmente a través de sistemas municipales de aguas residuales. El impacto ambiental en las medios receptores finales debe ser estudiado y son escasos los trabajos que estudian la presencia de jabones en estas matrices (sedimentos fluviales y marinos).

3.1.3.1. Descripción y características de la zona de estudio

El área seleccionada se encuentra en la Bahía Babel (Alicante). Esta zona esta situada cerca del puerto de Alicante. Se trata de una zona rocosa y de difícil acceso debido a una red ferroviaria que discurre paralela a la costa. Hay una planta industrial de trasformados metálicos y un pequeño astillero. La descarga del agua residual se efectúa a través de una emisario de muy corta longitud, que se encuentra roto en el punto de su entrada al mar, por lo que las aguas residuales se depositan en la superficie a pie de costa.

El volumen máximo de vertido es de 48000 m^3/día con un valor máximo de 60000 m^3/día y un valor mínimo de 30000 m^3/día . La descarga se realiza ininterrumpídamente y por gravedad. Del total de las aguas vertidas, aproximadamente 30000 m^3/día son sin depurar de tipo urbano e industrial (20% de contribución industrial), y el resto son aguas del mismo tipo pero previamente depuradas en una EDAR de fangos activos. Dicho vertido es un punto censado como de vertido al mar de coordenadas UTM (X=171600, Y=4244545), censado con el código 10708(COPUT,1989), las características de dicho vertido están recogidas en la tabla 3.4.(COPUT, 1989). En la figura 3.13 se muestra la zona de estudio en la Bahía de Alicante.

3.1.3.2. Períodos de muestreo

La toma de muestra se realizó mediante un muestreador cilíndrico, rído, de 4 cm de diametro interior que permitia tomar una columna de sedimentos sin mezclase entre si. Se realizaron dos muestreos, el primero con fecha 30/11/94 y el segundo el 21/2/95. Se tomaron columnas de sedimento de 25 a 30 cm en distintos puntos (figura 3.12). En el primer muestreo se tomaron los puntos numerados del 1 al 5, en dirección N-S preferentemente, que conincide con la dirección paralela a la costa. En los puntos 1, 3 y 5, las muestras se limitaron a la capa superficial del sedimento. En el segundo muestreo se tomaron los puntos 6 al 11, siguiendo la dirección O-E, que coincide con la dirección perpendicular a la costa en el punto de

vertido. En los puntos 8, 9, 10 y 11 fueron únicamente las capas superficiales las que se pudieron obtener.

Todos los puntos fueron tomados mediante un buceador con equipo de inmersión, y la situación de cada punto fue determinada mediante un sistema de posicionamiento global vía satélite o G.P.S.

En la tabla 3.5 se muestra la profundidad y distancia de los puntos de muestreo al vertido.

Tabla 3.4 Características del vertido censado

Parámetro	**valor**
pH	8.7
redox	-146
conductividad (μS/cm)	2620
temperatura (ºC)	18.2
oxigeno disuelto(mg O_2/L)	3.3
amonio (mg NH_4^+/L)	20.0
fosfatos(mg P/L)	10.0

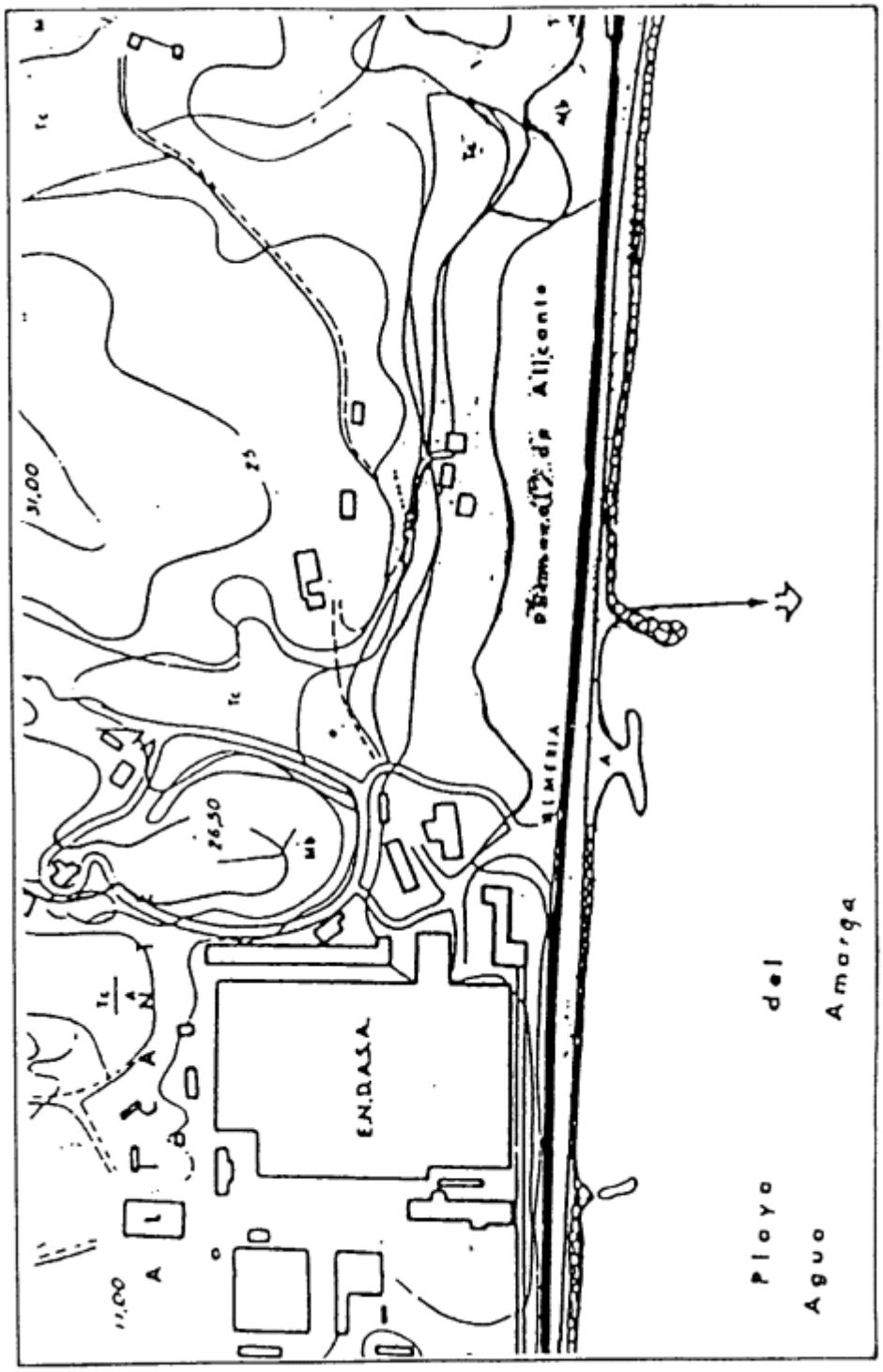


Figura 3.11 Zona de estudio en la Babía de Babel

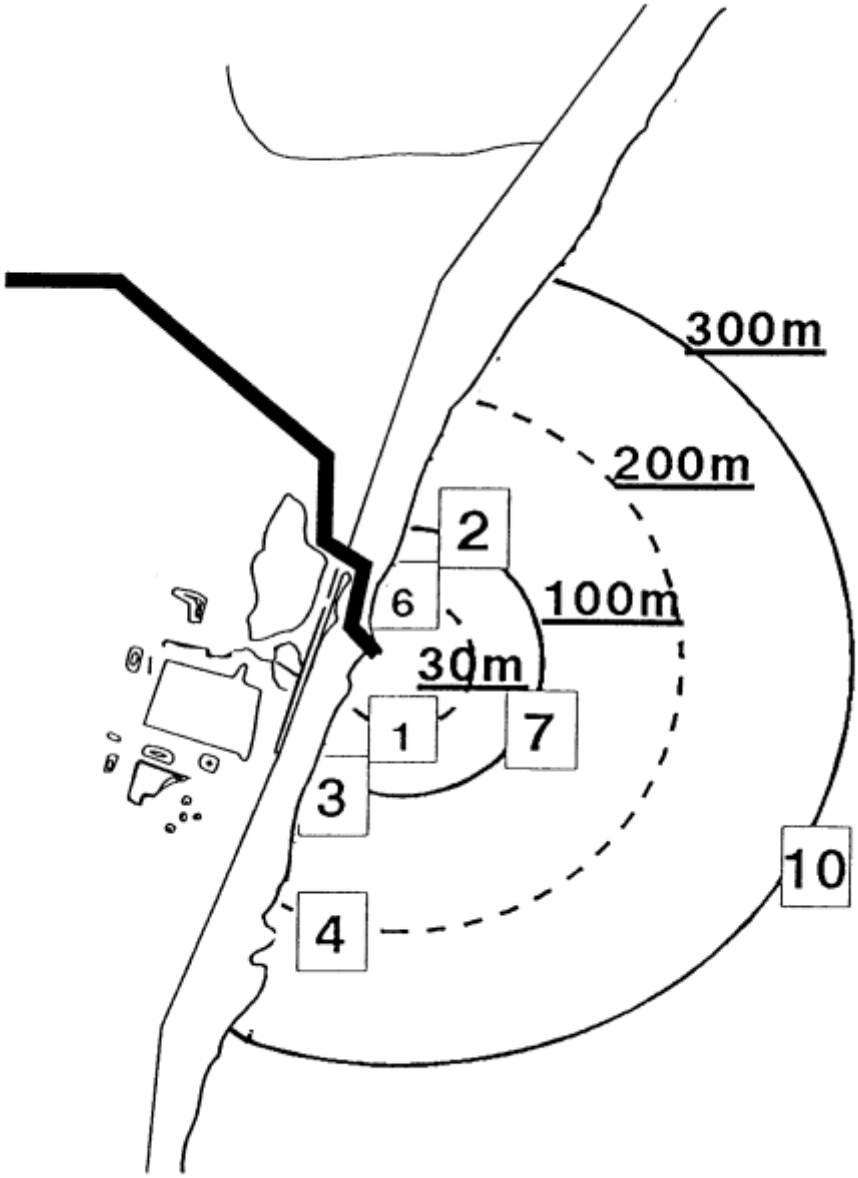


Figura 3.12 Puntos de muestreo

Tabla 3.5 Profundidad y distancia de los puntos de muestreo al vertido

Fecha de muestreo	Punto	Profundidad (m)	Distancia al vertido (m)
30/11/94	1	Superficial	30
30/11/94	2	0-5	100
		5-10	
		10-15	
		15-20	
		20-25	
		25-30	
30/11/94	3	Superficial	100
30/11/94	4	0-5	200
		5-10	
		10-15	
		15-20	
21/2/95	6	0-5	30
		5-10	
21/2/95	7	0-5	100
		5-10	
		10-15	
21/2/95	10	Superficial	300

3.1.3.3. Preparación y conservación de muestras

En los puntos donde se tomó la columna de sedimentos, este se dividió en capas de 5 cm. Cada una de las fracciones se seco a 70 ^{o}C antes de proceder a su extracción.

3.1.3.4. Parámetros analizados

Caracterización del vertido

El agua residual vertida por el emisario se caracterizó determinando solidos en suspensión (SS), demanda bioquímica de oxígeno DBO_5), demanda química de oxígeno (DQO) de doce muestras tomadas durante 1994

Los análisis de SS, DBO_5, DQO y materia orgánica se realizaron de acuerdo con Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1992).

Caracterización de los sedimentos

En las muestras de sedimentos se analizó el contenido de materia orgánica y jabones.

Análisis de jabones

Los jabones en sedimentos fueron analizados mediante HPLC después de su extracción. El método seguido fue el mismo descrito para el análisis de jabones en tierras de cultivo enmendadas con lodos.

Porcentaje de materia orgánica

El porcentaje de materia orgánica se cálculo mediante calcinación de los sedimentos a 550 ^oC en mufla durante 3 horas. Previamente se secaron las muestras a 105 ^oC hasta perdida de humedad.

3.2. MONTAJES EXPERIMENTALES EN LABORATORIO

Para estudiar el comportamiento de los jabones edurante la digestión anaerobia, se han realizado dos montajes experimentales en laboratorio. El primero en régimen semicontinuo a 35 ºC, que intenta reproducir a escala el comportamiento de los digestores anaerobios de las EDARs que utilizan este procedimiento para el tratamiento de lodos. El segundo es un experimento en régimen discontinúo a varias temperaturas, que se realizó siguiendo el procedimiento de ECETOC (Birch y col, 1989) para comprobar los aspectos de biodegradación de los jabones y la influencia de la concentración y la temperatura en dicho proceso.

3.2.1. Experimento en régimen semicontinuo

Para la realización de este experimento se diseñó un montaje experimental, que consiste en tres digestores anaerobios que trabajan a 35ºC, acondicionados para realizar las operaciones de alimentación, salida de lodo y gases, toma de muestra de lodo y gases en condiciones anaerobias.

3.2.1.1. Dispositivo experimental

El montaje experimental consta de tres digestores. Cada unidad esta constituida por un matraz esférico de vidrio de 5L de volumen útil, cerrado al exterior por una tapa de cinco bocas. En una entrada se instaló un embudo de decantación cerrado internamente con una llave, que evitaba la entrada de aire durante la operación de alimentación de lodo. En otra boca se acopló un sistema de recirculación de lodos conectado a la parte inferior del reactor, que servía para tomar muestras. Una tercera boca se utilizó para instalar un agitador. Finalmente una cuarta boca se conectaba a un sistema de recogida de biogás con lectura a presión compensada. La boca sobrante estaba sellada herméticamente por un tapón de vidrio con silicona. Un esquema del montaje experimental puede observarse en la figura 3.13.

Con el fin de realizar la digestión dentro del intervalo mesofílico estos reactores anaerobios se colocaron en el interior de un baño termostático. La temperatura de este se mantuvo durante todo el experimento a 35ºC.

Los agitadores estaban conectados a un temporizador. Este estaba programado para períodos de agitación de tres minutos seguidos de períodos de parada de 15 minutos. Se permitía de esta forma el contacto entre

lodo y flóculos dando un tiempo suficiente para la formación de nuevos flóculos. La velocidad de agitación se situóen 200 r.p.m.

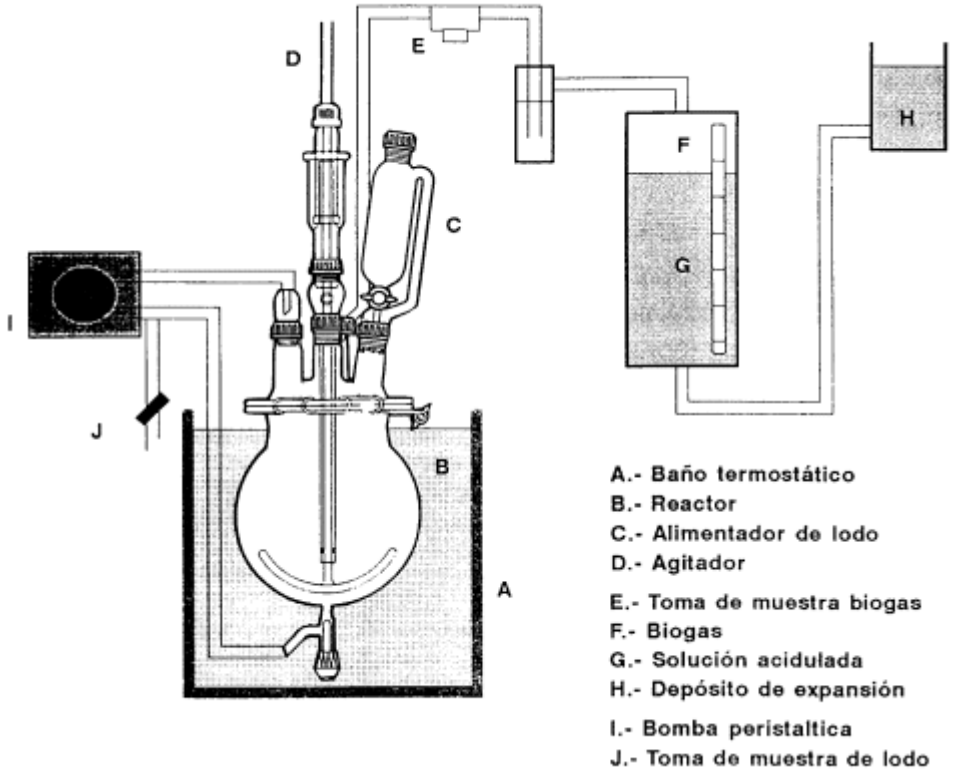


Figura 3.13 Esquema del montaje de digetión anaerobia

El embudo de alimentación permitía la purga del lodo con gas inerte para eliminar el aire antes de alimentarlo al reactor. Para ello se mantenía un caudal de gas inerte de aproximadamente 5 litros por minuto durante 5 minutos. A continuación se cerraba el embudo y se procedía a la alimentación, abriendo el circuito del embudo de compensación de presión.

La recirculación de lodos se realizaba por medio de una bomba peristáltica. La bomba se ponía en funcionamiento durante aproximadamente 5 minutos antes de realizar la extracción de fangos diario.

Los digestores estaban conectados a un sistema de almacenamiento de gases. El sistema consistía en un depósito de 3 litros lleno de una disolución de desplazamiento. Esta disolución consistía en una disolución al 30% de cloruro sódico al 10% en ácido sulfúrico y anaranjado de metilo. Esta disolución impedía la solubilización en ella de parte del CO_2 procedente de la digestión anaerobia.

El volumen de biogás producido era relacionado con el volumen de disolución desplazado. Una vez determinado el volumen de gas se expulsaba diariamente al exterior antes de la nueva alimentación.

Puesta en marcha de los digestores anaerobios

La puesta en marcha de los digestores se realizó siguiendo la siguiente secuencia:

- Se tomaron 20 litros de lodos procedentes de los digestores de la EDAR de Rincón de León. Este lodo fue tamizado a través de una malla de 0.84 mm de tamaño de luz. Se llenó cada reactor con 4,5 L de lodo.

- Todo el circuito de los digestores fue purgado con una corriente de nitrógeno durante 15 minutos.

- El lodo procedente de los digestores de la EDAR fue introducido en los digestores por cargas de 0,5 litros. Cada carga fue sometida a un proceso de purga con nitrógeno durante 5 minutos antes de ser introducido en el reactor.

- Con el fin de modificar el tiempo de residencia de cada digestor, se fue variando el volumen de lodo alimentado diariamente en los digestores número 2 y 3 hasta alcanzar el tiempo de residencia deseado en cada uno de ellos, que fue de 40 días para el digestor número 2 y 60 días para el digestor número 3. El digestor número 1 funcionó desde la carga con un tiempo de residencia de 26 días.

3.2.1.2. Período de muestreo

Este experimento en reactores anaerobios se realizó desde el 3/11/93 al 7/5/94. En la tabla 3.6 se muestran las fechas de inicio de cada una de las semanas y del período del muestreo. Para cada una de estas semanas se preparóuna muestra integrada.

Tabla 3.6 Fechas de las distintas muestras

Semana	Toma de muestra	Semana	Toma de muestra
1	15/11/93	13	7/02/94
2	22/11/93	14	14/02/94
3	29/11/93	15	21/02/94
4	6/12/93	16	28/02/94
5	13/12/93	17	7/03/94
6	20/12/93	18	14/03/94
7	27/12/93	19	21/03/94
8	3/01/94	20	28/03/94
9	10/01/94	21	4/04/94
10	17/01/94	22	11/04/94
11	23/01/94	23	18/04/94
12	31/01/94	24	25/04/94

3.2.1.3. Preparación de muestras

Las muestras eran obtenidas por la integración de 50 mL del lodo de alimentación de cada día durante siete días consecutivos, lo que generaba una muestra integrada semanal. Las muestras de lodo digerido fueron obtenidas de igual forma integrando 50 mL de cada uno de los digestores durante siete días, por tanto se dispuso de una muestra integrada semanal para cada uno de los digestores.

A cada toma de muestra diaría se añadió formaldehído al 3% p/p para asegurar la preservación de las mismas. Cada una de las muestras integradas se deseco a 70 ºC. La muestra seca fue molida antes de proceder a su extracción.

3.2.1.4. Control analítico

Parámetros analizados

Se establecieron distintos períodos de análisis para los diferentes parámetros. El pH, potencial redox y volumen de biogás producido fueron medidos diariamente. Alcalinidad oxígeno disuelto y ácidos volátiles libres se analizaron periódicamente para comprobar el correcto funcionamiento de los digestores. La composición del biogas se analizóuna vez durante la realización del experimento.

Sólidos totales y volátiles fueron analizados semanalmente. El mismo día eran analizados en entrada y salida de cada uno de los digestores.

Las análisis de jabónes se realizaron sobre muestras integradas.

Métodos de análisis

pH

Se utilizó un electrodo combinado de vidrio Ingold U-455, conectado a un pH-metro Radiometer pH M61. Este era calibrado con disoluciones tampón de pH 4 y 7 antes de realizar las medidas.

Potencial Redox

Se utilizó un electrodo combinado de plata-cloruro de plata, Crison conectado a un pH-metro Crison 506. Este electrodo era calibrado con una disolución de potencial conocida antes de realizar las medidas.

Alcalinidad y ácidos volátiles

La valoración de una muestra centrifugada hasta pH=5.75 con ácido clorhídrico 1 N da una medida de la alcalinidad debida al bicarbonato alcalinidad parcial AP, y hasta pH=4.3 de la alcalinidad intermedia AI, que se puede relacionar con la debida a los ácidos grasos volátiles. La relación AI/AP representa de una manera precisa la evolución de la concentración de ácidos volátiles (Ripley, 1986; Balaguer, 1989). A partir de los resultados obtenidos se calculóla relación AI/AP.

Oxígeno disuelto

Se utilizó un electrodo de oxígeno conectado a un oxímetro Crison modelo Oxi92. Este electrodo era calibrado antes de la realización de las medidas.

Metales alcalinoterreos

Previamente al análisis de metales alcalinoterreos se realizó la solubilización de los metales pesados utilizando un horno de microondas. El programa y los reactivos utilizados son los siguientes:

EQUIPO

Microwawe Oven MILISTONE MLS 1200
Bessels HPV 80

PREPARACION DE MUESTRA

-0,2 g de muestra
- 3 ml de ácido nítrico concentrado
- 0,2 ml de peróxido de hidrógeno
- 5 gotas de 2 etil-hexenol.

PROGRAMA DE DIGESTION

Se utilizóel siguiente programa de digestión:

1.- 1 minuto a 100 W.
2.- 10 minutos a 200 W.
3.- 1 minuto a 100 W.
4. 5 minutos de aireación.

El extracto obtenido se afora a 50 mL y con esta disolución se realiza otro aforo 1:50 con el cual se determinan los metales por absorción atómica.

Análisis de jabones

Para el análisis de jabnes de estas muestras de lodo se ha seguido el mismo procedimiento que para el análisis de las muestras de lodo de EDAR.

Composición del biogas

La composición del biogas se analizó en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14A. Para la identificación de los compuestos, se ha

utilizado una columna Porapak Q(80-100 mesh) de acero, de 1/8" de diámetro interno y 6 metros de longitud y detector de conductividad térmica.

Las condiciones cromatográficas empleadas fueron los siguientes:

-Volumen inyectado: 1 mL.
-Temperatura del inyector: 120 ºC.
-Temperatura del detector: 230 ºC.
-Temperatura inicial del horno: 35 ºC duratne 6 min.
-Velocidad de calentamiento: 8 ºC/min
-Temperatura final: 170 ºC durante 15 min.
-Flujo del gas potador (helio): 45 mL/min.

El calibrado se realizó con mezcla de gases de composición conocida suministrados por Alltech Associates Inc.

3.2.2. Experimento en régimen discontinuo

El fin de este experimento es determinar el grado de biodegradabilidad de los jabones C12Na y C18Na en condiciones anaerobias, y la influencia sobre la misma que tienen la concentración (1º experimento) y la temperatura (2º experimento). Para ello se siguió el método propuesto por ECETOC (Birch y col, 1988) y se diseño un dispositivo experimental apropiado.

3.2.2.1. Procedimiento estándar para la biodegradación anaerobia

En comparación con la biodegradabilidad aerobia, muy pocos métodos de medida de la degradación anaerobia han sido publicados. Estos métodos están basados todos ellos en el estudio en discontínuo; las razones para ello son la dificultades intrínsecas de los procesos anaerobios.

Un método sencillo (Nottingham y Hunter, 1969) usa tubos cerrados con tapones de caucho butílico y cultivo enriquecido diluido procedente de un digestor de laboratorio. Este método fue rechazado por ASTM (1979) debido al alto periodo de climatización necesario, manipulación directa, falta de un indicador interno de las condiciones anaerobias y a los métodos imprecisos de medida del biogas producido. En cambio, ASTM (1979), decidió adoptar el método usado por Healy y Young (1978,1979) y Owen y col. (1979) que utilizan la resorzina como indicar redox de las condiciones anaerobias y utilizan trasductores de presión para cuantificar el volumen de biogas producido. Este método de cultivo ha sido mejorado por medio de una serie de modificaciones en el medio de cultivo por Shelton y Tiedje (1984) y Battersby y Wilson (1988).

Una agrupación de técnicos del European Chemical Industry and Toxicology Centre-ECETOC- (Birch y col, 1989) estudió sistemáticamente un gran número de las variables que afectan a estos test, tales como el tampón y otros contenidos del medio (indicador redox, elementos traza, método de dispensa del medio, concentración de los compuestos químicos, medida de la producción de CO_2 y CH_4).

De estos estudios dos métodos han sido reconocidos:

A. UK Standing Committee of Analist (1989), basado sobre el método de Shelton y Tiedje (1984) y Battersby y Wilson (1988).
B. International Organisation for Standarization (ISO, 1993) basada sobre el método de la ECETOC (1989) y en un ejercicio

de intercalibración del método, reconocido por ISO, 1993.

Diferencias entre los métodos

Hay dos diferencias esenciales entre los dos métodos.

El Método A mide sólo la fase gas y tiene en cuenta la solubilidad del CO_2 y CH_4 en el medio. Calcula la producción teórica de los dos gases con la fórmula de Buswell aceptada generalmetne (Buswell y Mueller, 1952). El Método B de ECETOC/ISO determina el DIC (carbono inorgánico disuelto) en el medio, así como el gas producido, debido a que las condiciones para la solubilidad de los gases son problemáticas. En segundo lugar el método B calcula teóricamente el CO_2 más CH_4 del carbón añadido del compuesto químico, que es sencillo ya que ambos gases son monoatómicos con respecto al carbon y constituyen el volumen de gas producido.

Si embargo, para reducir la alta concentración de DIC en el lodo y para permitir valorar el DIC formado debido al compuesto químico añadido con suficiente precisión y exactitud, el lodo anaerobio debe ser lavado y centrifugado para reducir la concentración de DIC a menos de 10 mg/L. También por supuesto no se puede usar tampón carbonato/bicarbonato.

También hay pequeñas diferencias en el medio usado; ambos usan tampones de fosfato y resorzina, pero en el Metodo A a los elementos traza no se le añade sulfito sódico, mientras que en el Metodo B se adiciona sulfito sódico, si bien la adición de los elementos trazas es opcional.

Concentración del test químico

A los efectos de hacer posible la medida con la preción adecuada del CO_2 más CH_4 producido al añadir el compuesto químico al test y el producido sólo por el inóculo, la concentración optima del compuesto químico en el test debe estar alrededor de 50 mgC/L, esta es la recomendación del Método A.

En el método B son normales concentraciones de 100 mgC/L, aunque pueden usarse concentraciones de 20 mgC/L o más bajas pero sólo si hay predigestión o sólo si se esta determinando la biodegradabilidad primaria.

Equipo (para ambos métodos)

Los reactores deben de ser de vidrio resistente de un volumen es de 0.1 a 1 litro, cada reactor se cierra con un septum ajustado impermeable

al gas y capaz de resistir una presión de 2 bar. Las botellas de suero se sellan con tapones de caucho butílico y se precintan con anillos de aluminio. La medida de presión se realiza por una jeringa o por medio de un trasductor de presión conectado a la aguja de una jeringa y los volúmenes son obtenidos de una curva de calibración presión -volumen previamente preparada. Es conveniente chequear la producción de metano, por ejemplo, con un análisis del gas en la cámara que hay en la botella por cromatografía de gases.

3.2.2.2. Dispositivo experimental usado en el presente trabajo

Equipo

- Como cámara de incubación termostatizada, se utilizo una cámara Heraus termostatizada a 35 ºC, a 20 ºCy a 55 ºC.
- Recipientes de vidrio resistentes a la presión, de 250 mL de volumen suministrados por Kimble (Chicago, EEUU) y sellados con tapones de caucho capaces de resistir una presión de 2 atm; se utilizaron tapones de goma siliconada con aro de aluminio para sellado también suministrados por Kimble (Chicago, EEUU).
- Manómetro de presión digital, modelo KM5032 de Kane -May Limited (England).
- Jeringas (Becton Dickinson, Braunscheweig, Germany).
- Agujas esteriles (0,8 x40 mm)(Becton Dickinson, Braunscheweig, Germany).
- Filtros Milex-HV de 0,45 µm de Millipore Corporation. Bedford, MA, USA.

Medio de ensayo

Las sales minerales del medio se prepararon disolviendo en agua desionizada las siguientes cantidades en un litro (Birch y col,1989):

hidrógeno fosfato potásico	KH_2PO_4	0.27g
hidrógen o fosfato disódico	$Na_2HPO_4.12H_2O$	1.12g
cloruro amonio	NH_4Cl	0.53g
cloruro calcio	$CaCl_2.2H_2O$	0.075g
cloruro de magnesio	$MgCl_2.6H_2O$	0.10g
cloruro ferroso	$FeCl_2.4H_20$	0.20g
resorzina (indicador redox)		0.0001g

El pH del medio es de 7 ± 0.2. El oxígeno es desplazado del medio purgando con nitrógeno durante 1 hora inmediatamente antes de su uso.

Medida del pH

Se utilizó un electrodo combinado de vidrio Ingold U-455 conectado a un pH-metro Radiometer pHM61. Este se calibró con disoluciones tampón de pH 4 y 7 antes de realizar la medidas.

Compuestos a ensayar

Las sales sódicas de los compuestos ensayados (laurato sódico C12Na y estearato sódico C18Na) se obtuvieron de sus respectivos ácidos puros por precipitación en medio acetónico con hidróxido sódico.

Los ácidos láurico y esteárico fueron suministrados por Sigma Chemicals, Co. (St. Louis, Mo, USA), con una pureza mayor del 90%.

3.2.2.3. Preparación del muestras

Lodo anaerobio

Las muestras de lodo fueron recogidas de los digestores anaerobios de la EDAR Rincón de León (Alicante) en recipientes de vidrio de 2,5L. Inmediatamente antes de su uso el lodo fue tamizado a través de una malla de 0,84 mm^2 de paso.

1º experimento

Las características del lodo tomado el 18/8/95, fueron las siguientes:

- pH: 7.7
- Sólidos totales (g/L): 4.53
- Sólidos volátiles (%): 63

2º experimento

Las características del lodo tomado el 8/11/95, fueron las siguientes:

- pH: 7.9
- Sólidos totales (g/L): 3.06
- Sólidos volátiles (%): 70

Preparación del inóculo

Antes del ensayo el lodo fue lavado con el medio preparado para reducir el contenido de carbono inorgánico a la concentración adecuada. Los lavados se realizaron centrifugando el lodo a 3000 g durante 5 minutos a temperatura ambiente. El sobrenadante del lavado se desecho y el lodo se resuspendió en el medio, esta operación se repitió cuatro veces hasta que el Carbono inorgánico Disuelto fue de 8.2 mg/L en el lodo utilizado para el 1º experimento y 7.7 mg/L en el lodo utilizado para el 2º experimenteo.

Preparación de las botellas

Cada botella se llenó con 25 mL de lodo más 175 mL de medio, las botellas se prepararon por triplicado para cada concentración de jabón ensayada y un blanco por triplicado para cada uno de los jabones ensayados. Cada envase antes de sellarlo se purgó con nitrógeno durante 15 minutos, posteriormente se cerraron con tapón de caucho siliconado y se sellaron mediante un aro de aluminio. Los compuestos y concentraciones ensayadas se presentan en la tabla 3.7 y 3.8.para cada experimento respectivamente.

Tabla 3.7 Compuestos y concentraciones ensayadas a 35 ºC (1º experimento)

Compuesto	Concentración (mg C/L)	Replicados
C12Na	100	3
	200	3
	400	3
	600	3
	1000	3
C18Na	100	3
	200	3
	400	3
	600	3
	800	3

Tabla 3.8 Compuestos y concentraciones ensayadas (2º experimento)

Compuesto	Concentración (mg C/L)	Replicados	Temperatura (ºC)
C12Na	200	3	20,35,55
	400	2	20,35,55
C18Na	200	3	20,35,55
	300	1	35
	400	2	20,35,55

3.2.2.4. Período de ensayo

En el momento de sellar las botellas, estas presentaban un color rosado, que desapareció de las 24 -48 horas de incubación mostrando que se alcanzaban las necesarias condiciones anaerobias.

Las botellas se agitaron cuidadosamente dos veces por semana y antes de la medida de presión.

1º experimento

Todas las botellas se incubaron a 35 ºC durante 60 días. Posteriormente al sellado de las botellas se agitaron y después de una hora de incubación se purgaron y se volvieron a incubar a 35 ºC y en la oscuridad. Las medidas se efectuaron a las 24 horas, a los 7 días y posteriormente cada semana hasta finalizar el tiempo del experimento.

2º experimento

Todas las botellas se incubaron a 20ºC, 35ºC y 55ºC hasta que la producción de gas llego a la fase estacionaria. Los períodos de ensayo para cada una de los compuestos estudiados se muestran en la tabla 3.9.

Tabla 3.9 Períodos de ensayo (2º experimento)

Compuesto	tiempo(días)	Temperatura (ºC)
C18Na	81	35
	123	55
	210	20
C12Na	105	35
	133	55
	210	20

3.2.2.5. Control analítico

Medida del carbono inorgánico disuelto (DIC)

Se realizaron medidas del DIC en el líquido de lavado del lodo que se utilizo para el inóculo y en el líquido sobrenadante al final del experimento. Para el análisis del DIC se utilizó un analizador de carbono orgánico total Shimadzu modelo TOC 5000. Las muestras se extraen de los recipientes mediante una jeringa provista de una aguja que atraviesa el tapón, sin necesidad de abrir el envase, y previamente a la inyección en el analizador fueron filtradas a través de un filtro de 0,45 µm.

El carbono inorgánico (CI) se midió inyectando la muestra (33 microlitros) en la cámara de reacción de CI. Previamente a la introducción de la muestra en la cámara de reacción el gas portador (aire de alta pureza) burbujea en una solución acidificada con ácido fosfórico. Bajo estas condiciones ácidas todo el CI es convertido a CO_2, que es detectado por un analizador de gas de infrarrojo no dispersivo.

Las condiciones de operación son:

-Temperatura del horno 680 ºC.
-Presión del gas portador: 4,5 bar.
-Caudal del gas portador: 150 mL/min.

Para la calibración del carbono total (CT), se utilizó biftalato de potasio anhidro, y para la calibración de carbono inorgánico (CI) se utilizó una mezcla de carbono de sodio anhidro y de bicarbonato de sodio anhidro al 50%. Las curvas de calibración para el carbono total y para el carbono inorgánico se presentan respectivamente en la figuras 6.8 y 6.9 del Apéndice.

Medida del gas producido

Para el cálculo del gas producido se midió la presión de cada uno de los envases a las 24 horas y posteriormente cada semana hasta finalizar las ocho semanas del experimento, utilizando un manómetro digital, cuya aguja se inyectaba através del tapón de caucho en cada medida, después de cada medida se purgaba
el gas contenido en los viales.

Cálculo de la biodegradación

Se siguen los siguientes pasos:

(a) De las leyes de los gases se puede calcular el C neto producido por el gas, C_H esta dado por:
$C_H = 12.10^3 \times dpV_H/RT$, donde V_H = volumen en el espacio superior de la botella.
dp = Diferencias entre las presiones final acumulada en el envase de ensayo menos la presión final acumulada en el envase de blanco control.
T = temperatura, 308 ^oK.
R = constante de los gases (8,312 Nm/mol.K)

(b) El contenido de C inorgánico en el líquido C_L se calcula de $C_L = IC_{net}.V_L$, donde IC_{net} = media de IC en los ensayos de las muestras menos el control al final del test (mg/L), V_L = volumen del líquido (L).

(c) El total de carbono gasificado, $C_T = C_H + C_L$

(d) El carbono adicionado por el compuesto químico, C_V, esta dado por:
$C_V = C_S.V_L$, donde C_S = concentración del compuesto en el test.

(e) Extensión de la biodegradación, D_G %, en el espacio de vacío de la cabeza de la botella esta dado por: $D_G = C_H/C_V.100\%$
y la biodegradación total D_T esta dado por: $D_T = C_T/C_V. 100\%$

Interpretación

Valores de D_T sobre el 60% se considera indicativo que el compuesto químico puede ser potencialmente degradado en digestores anaerobios. Compuestos químicos degradados del orden de un 80% indican degradación completa.

Cálculo de la inhibición

Para calcular la inhibición se ha seguido el método propuesto por Woods y col, 1992, en donde el porcentaje de inhibición de cada concentración del compuesto químico se cálcula de:

$$(1 - Vt/Vc) \times 100$$

Vt = volumen equivalente final acumulado generado en la botella que contiene el compuesto químico.
Vc = volumen equivalente final acumulado generado en la botella de control.

3.2.2.6. Modelos cinéticos

Para representar las curvas cinéticas obtenidas en la digestión anaerobia de lodos se han utilizado en la bibliografía varios modelos, siendo los más simples los basados en cinéticas de primer orden. Los más utilizados son los basados en la ecuación de crecimiento de Monod.

El modelo de Monod se utiliza generalmente en crecimientos limitados por el sustrato de células simples (Monod, 1949):

$$\mu = \mu_m (S /(S + K_s)) \qquad (3.1)$$

en donde:

μ = es la velocidad específica de crecimiento
μ_m= es la máxima velocidad específica de crecimiento
S = representa la concentración de sustrato
K_s= es la constante de saturación de sustrato

La velocidad de crecimiento, R_x vendrá dada por:

$$R_x = dX/dt = \mu X = \mu_m (S X/ (S + K_s)) \qquad (3.2)$$

donde X representa la concentración de microorganismos.

Algunos autores (Mosey, 1981, Kennedy y col, 1987) han introducido modificaciones al modelo de Monod, añadiendo un coeficiente de extinción "b" , que esta relacionado con el consumo de sustrato para la supervivencia de los microorganismos:

$$\mu = \mu_m (S / (S + K_s)) - b \qquad (3.3)$$

En el caso de inhibición por el propio sustrato Andrews (1969) recoge esta modificación al modelo de Monod:

$$\mu = \mu_m (1/(1 + K_s/S + S/K_i)) \text{ o } \mu = \mu_m S / (S + K_s + S^2/K_i) \qquad (3.4)$$

donde K_i representa la constante de inhibición.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Se presentan inicialmente los resultados correspondientes a concentraciones de jabones encontradas en las distintas matrices ambientales estudiadas: lodos de estación depuradora de aguas residuales, tierras enmendadas con lodos y sedimentos marinos.

Posteriormente se presentan los datos correspondientes a la concentración y eliminación de jabones en varios experimentos de laboratorio, en régimen semicontinuo a 35 ^{o}C (digestores anaerobios experimentales) y en régimen discontinuo a varias temperaturas (biodegradación anaerobia).

4.1. FERMENTACION ANAEROBIA LODOS DE ESTACION DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES (EDAR)

Tal como se ha comentado anteriormente muchos de los tensioactivos, fundamentalmente los jabones, presentan la característica de precipitar en aguas de dureza cálcica-magnésica por lo que en las aguas residuales se encuentran en una elevada proporción adsorbidos o precipitados en los sólidos en suspensión. El agua de la ciudad e Alicante es muy dura, con valores de 670-700 mg $CaCO_3$/L durante el período de monitorización, con lo que cabe esperar que todos los jabones se encuentren en los sólidos en suspensión y se separen en la línea de lodos de la estación depuradora.

Algunas características del agua residual bruta en la entrada de la EDAR de Rincón de León durante el período de muestreo se indican en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Características del agua residual

DQO (mg/L)	DBO_5(mg/L)	S.S.(mg/L)
900-1100	300-400	500-700

4.1.1. Caracterización de la línea de lodos

Caudales

Los caudales diarios de los lodos en los meses en que se realizó el estudio de los digestores se muestran en las tablas 6.1 y 6.2 del Apéndice.

En la figura 4.1 y 4.2 se representan respectivamente los valores de los caudales de gas y lodo en los digestores durante el período de estudio de los mismos. Se puede observar que la variación fluctúa sobre el mismo valor medio considerándose que los digestores se encuentran trabajando en estado estacionario.

En la tabla 4.2 se muestras los caudales medios de lodo a la entrada de los digestores y los de gases a calderas y a chimenea para los periodos de muestreo.

Tabla 4.2. Caudales medios en los digestores

PERIODO	Lodo entrada (m^3/día)	Biogás a calderas (m^3/día)	Biogás a chimenea (m^3/día)
I	209.4	1184.4	2190.0
II	200.9	1530.3	1276.9

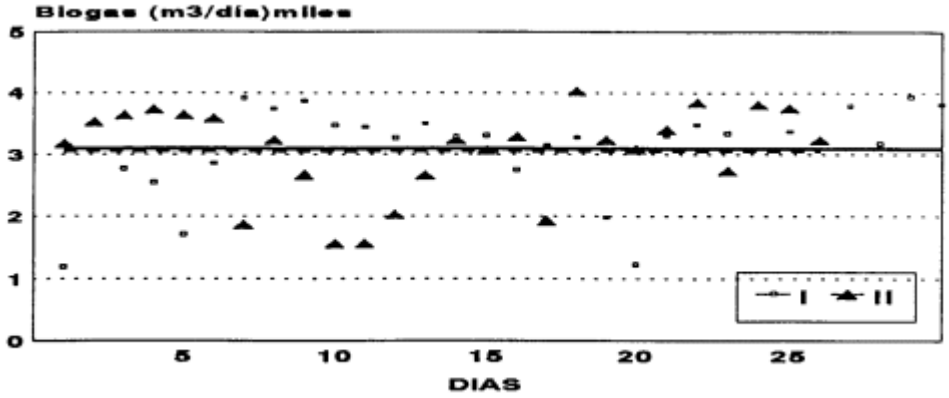


Figura 4.1. Evolución de los caudales de biogas durante el estudio

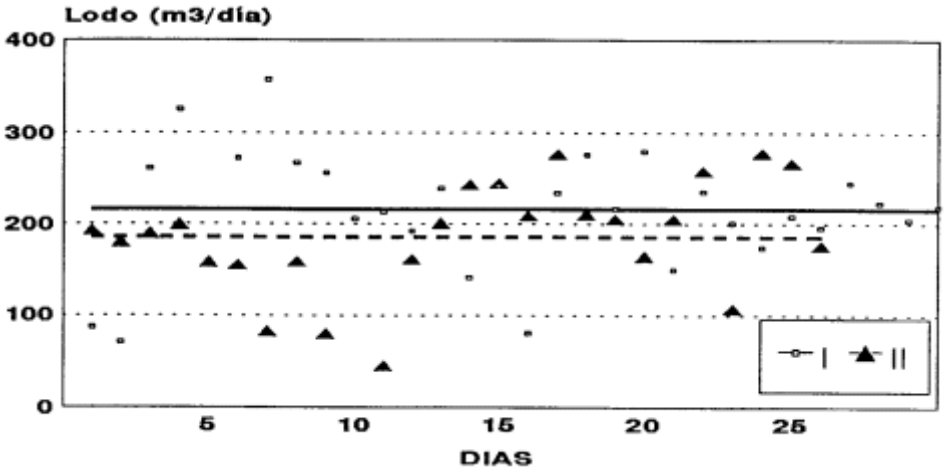


Figura 4.2. Evolución de los caudales de lodo durante el estudio

Sólidos totales y cenizas

Para todas las muestras de entrada y salida se determinaron los sólidos totales y las cenizas. En la tabla 4.3 se muestran los valores medios de sólidos y cenizas obtenidos para las entradas y salidas de los muestreos.

Tabla 4.3 Valores medios de sólidos totales y cenizas de los tres muestreos

MUESTREO	Sólidos totales (g ss/g lodo x 100)	Cenizas (g cenizas/g ss x 100)
I Entrada	5.09	26.04
I Salida	3.58	35.98
II Entrada	5.28	26.65
II Salida	3.52	37.34

En las tablas 6.3 a 6.6 del Apéndice se muestran los resultados obtenidos de Sólidos totales y Cenizas para cada una de las muestras de entrada y salida en los muestreos realizados.

Metales alcalinotérreos

En la tabla 4.4 se muestran los resultados de calcio y magnesio para las entradas y salidas de los distintos muestreos.

Tabla 4.4 Concentraciones de metales alcalinotérreos

MUESTREO	Ca (mg/gss)	Mg (mg/gss)	Ca+Mg (mg/gss)
I Entrada	46.6	2.9	48.3
I Salida	61.4	5.3	66.7
II Entrada	44.9	3.4	49.6
II Salida	66.1	4.9	69.4

4.1.2. Concentración de jabones

En la tabla 4.5 y 4.6 se muestra respectivamente la concentración media de jabones a la entrada y salida de los digestores anaerobios en los muestreos realizados.

Tabla 4.5 Concentración media de jabón (mg/g ss). Entrada.

	C12	C14	C16.1	C18.2	C16	C18.1	C18	TOTAL
I	12,8	5,39	3,51	6,19	30,3	15,4	19,5	93,0
II	20,4	4,31	3,73	10,9	27,6	20,4	9,04	96,4

En la tabla 6.7 a 6.10 del Apéndice se muestran los resultados obtenidos para todos las muestras, ordenados por muestreos. Los valores de las concentración de jabones se expresan en miligramos por gramo de sólido seco (mg/gss).

Tabla 4.6 Concentración media de jabón (mg/g ss). Salida.

	C12	C14	C16.1	C18.2	C16	C18.1	C18	TOTAL
I	1,93	1,35	1,71	3,18	8,64	6,53	2,96	26,3
II	3,05	1,46	1,90	4,33	8,41	8,88	2,63	30,7

Se ha encontrado presencia de jabones en grandes cantidades (20 - 30 mg/g ss) para lodos digeridos y de (90 - 100 mg/g ss) para lodos sin digerir. Estas concentraciones se sitúan dentro del rango encontrado por otros autores para lodos de EDAR (Moreno y col,1993, Painter, 1994). Los principales sales de ácidos grasos encontradas en los lodos son las sales de los ácidos grasos saturados mirístico (C14), palmítico (C16) y esteárico (C18) y de

los insaturados oleico y linolénico.

Lo que concuerda con lo informado por otros autores (Kovak, 1970, Viswanathan, 1962).

En la figura 4.3. se representa la variación de las concentraciones de jabón encontradas a la salida y a la entrada de los digestores en los períodos de monitorización efectuados.

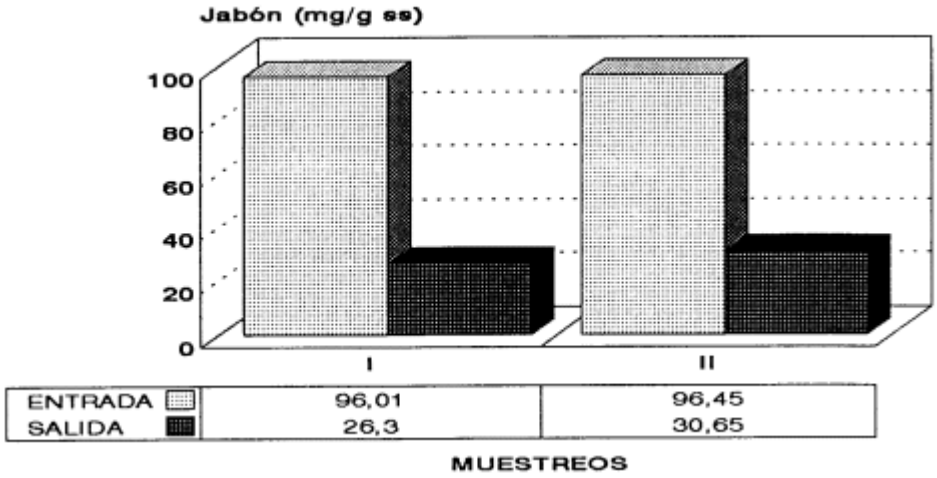


Figura 4.3 Evolución del jabón en los digestores anaerobi os de EDAR.

4.1.3. Distribución de jabones

En la tabla 4.7 y 4.8 se muestran respectivamente los porcentajes medios de distribución de jabones a la entrada y salida de los digestores anaerobios. Los valores están expresados en tanto por ciento sobre el total.

Tabla 4.7 Distribución de jabón. Entrada.

	C12	C14	C16.1	C18.2	C16	C18.1	C18
I	13,67	5,73	3,71	6,80	32,59	16,40	21,10
II	21,31	4,51	3,91	11,61	27,86	21,41	9,39

Tabla 4.8. Distribución de jabón. Salida.

	C12	C14	C16.1	C18.2	C16	C18.1	C18
I	7,33	5,12	6,52	12,09	32,86	24,83	11,25
II	9,78	4,77	5,91	14,39	27,59	28,80	8,76

En las tablas 6.11 a 6.14 del Apéndice se muestran los porcentajes de los homólogos obtenidos para todos las muestras, ordenados por muestreos.

En la Figura 4.4 se representan los porcentajes medios de la distribución de las distintas cadenas carbonadas a la entrada y salida de los digestores anaerobios. En la misma se puede observar que los porcentajes de la distribución de las cadenas de los ácidos grasos insaturados es mayor en los lodos digeridos que en los lodos sin digerir. Asimismo los porcentajes de la distribución de los ácidos grasos saturados analizados son mayores en el lodo sin digerir que en los digeridos. Desde el punto de vista ambiental, esta situación presenta efectos positivos, ya que los ácidos grasos insaturados se biodegradan más fácilmente que los saturados.(Novak 1979, Mix-Spagl 1991).

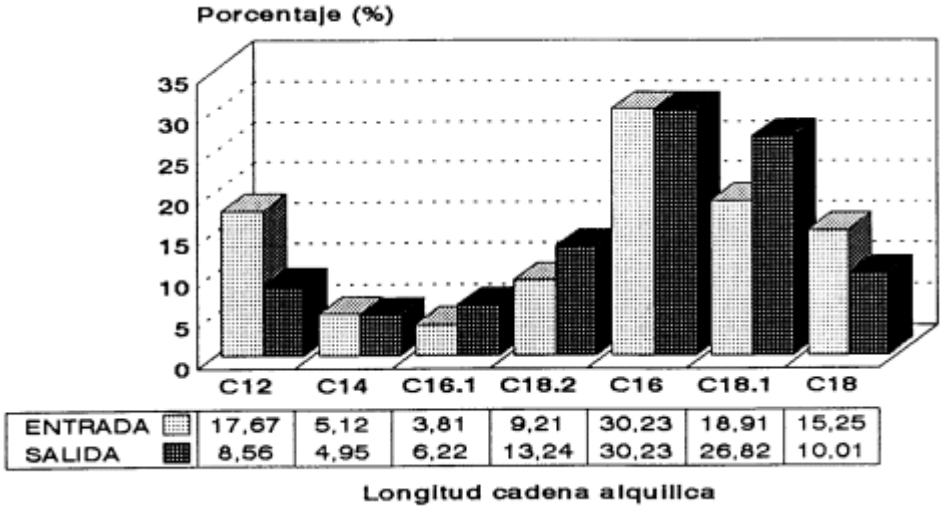


Figura 4.4 Variación de la distibución de jabones

4.1.4. Eliminación de jabones

Se han calculado los porcentajes de eliminación de jabones en los digestores anaerobios de la EDAR de Rincón de León utilizando tres procedimientos. En dos de ellos se han utilizado un componente inerte, como han sido las cenizas y los metales alcalinotérreos, refiriéndose las concentraciones de jabón al inerte. El otro método se ha basado en los correspondientes caudales másicos.

Empleo de cenizas

En la tabla 4.9 se muestran las concentraciones de jabones referiadas a las cenizas y los porcentajes de eliminación calculados.

Tabla 4.9. Eliminación de jabón utilizando cenizas

MUESTREO	cenizas (g/g ss)	jabón (mg/g ss)	jabón/cenizas (mg/g)	eliminación (%)
1-ENTRADA	0.2606	93,01	356,91	79,5
1-SALIDA	0,3598	26,30	73,10	
2-ENTRADA	0,2665	96,45	361,91	77,3
2-SALIDA	0,3735	30,65	82,06	

Empleo de metales alcalinoterreos

El procedimiento es similar al utilizado cuando se emplea como componente inerte la ceniza. En la tabla 4.10 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4.10 Eliminación de jabón utilizando calcio y magnesio

MUESTREO	Ca+Mg (mg/g ss)	jabón (mg/g ss)	jabón/Ca+Mg (mg/g)	eliminación (%)
1-ENTRADA	48,34	93,01	1,92	79,5
1-SALIDA	66,71	26,30	0,39	
2-ENTRADA	49,52	96,45	1,95	77,3
2-SALIDA	69,38	30,65	0,44	

Empleo de caudales másicos

Para el cálculo de los distintos porcentajes de eliminación por medio de los caudales másicos de jabón, los caudales volumétricos de que disponemos deben ser convertidos a másicos.

a) El caudal de lodo procedente de los espesadores es convertido a másico multiplicado por su densidad. Se considera la densidad del lodo igual a la del agua.

b) El caudal de lodo a la salida de los digestores es calculado restando al caudal de lodos que entra en los digestores el correspondiente caudal másico de biogás que sale de estos. Este caudal es calculado usando un peso molecular medio para el biogás (70% metano y el 30% restante CO_2).

c) Se calculan con los anteriores caudales y los correspondientes valores de sólidos totales indicados en la tabla 4.3 los caudales másicos de jabón en entrada y salida de los digestores.

La exactitud de este balance se puede verificar por medio de los caudales obtenidos para las cenizas a partir de los datos calculados de sólidos totales y los correspondientes valores de porcentajes de cenizas. En la tabla 6.15 del Apéndice se muestra los caudales de sólido seco en el digestor de la EDAR durante el tiempo de monitorización.

En la tabla 4.11 se muestran los porcentajes de eliminación para el jabón calculado por medio de caudales másicos.

En la tabla 4.12 se muestran de forma comparada los porcentajes de eliminación obtenidos utilizando los distintos procedimientos indicadas. Y en la figura 4.5 se representa mediante diagrama de barras la eliminación de jabón obtenida utilizando los métodos indicados.

Como puede observarse en la tabla 4.12 los porcentajes de eliminación obtenidos por medio de los tres procedimientos son equivalentes para los muestreos efectuados.

Tabla 4.11 Eliminación de jabón utilizando caudales másicos

MUESTREO	ss (Kg/día)	jabón (mg/g ss)	jabón (Kg/día)	eliminación (%)
1-ENTRADA	10658	93,01	991,3	80,4
1-SALIDA	7370	26,03	193,8	
2-ENTRADA	10607	96,45	1023,0	79,1
2-SALIDA	6967	30,65	213,5	

Tabla 4.12 Porcentajes de eliminación de jabón en digestores EDAR

MUESTREO	Cenizas	Metales	Caudales
I	79,5	79,5	80,4
II	77,3	77,3	79,1
MEDIA	78,4	78,4	79,8

Los porcentajes de eliminación obtenidos son comparables a los encontrados en la EDAR de Estepona utilizando balance másico, en la que se encontróuna eliminación del 70,1% (Moreno y col, 1993).

Los porcentajes de eliminación encon trados muestran que no todo el jabón que ha entrado al digestor se ha biodegradado anaeróbicamente.

Hasta ahora la falta de datos experimentales sobre la degradación de los jabones en las plantas de tratamiento de aguas residuales ha llevado algunos autores a considerara que el jabón es degradado completamente en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Hack, 1991). Los datos aportados en la presente memoria, demuestran que la reducción de los jabones en los digestores anaerobios de una planta d e

tratamiento de aguas residuales es de un 80%. Se comprueba que no hay una biodegradación total y es interesante seguir la pista a este jabón residual que sale de la planta depuradora con los lodos que pueden utilizarse normalmente en el abonado de campos, y va a encontrarse en un medio aerobio y posiblemente menos aglomerado.

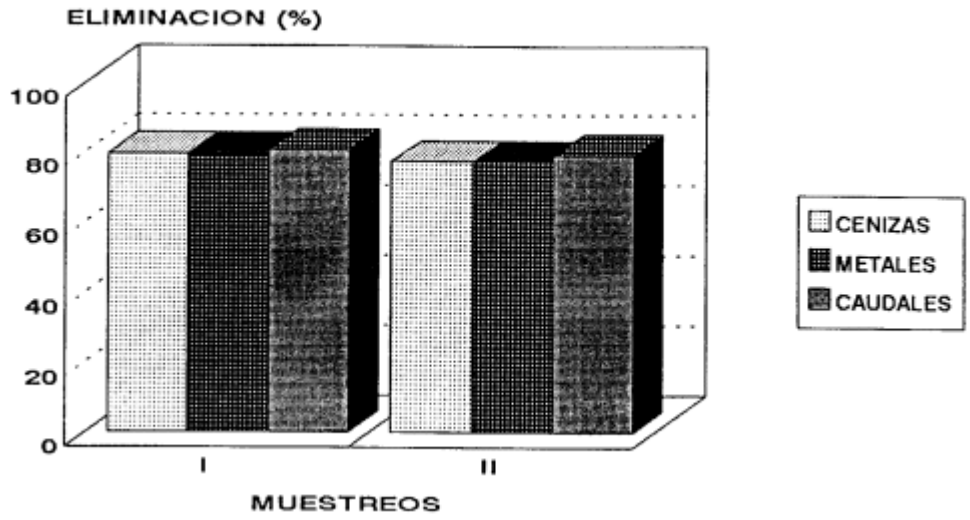


Figura 4.5 Eliminación de jabón (%) en EDAR

4.2. CAMPOS DE CULTIVO ENMENDADOS CON LODOS

4.2.1. Caracterización físico -química del suelo

Se han analizado los parámetros típicos de valoración de un suelo agrícola. En la tabla 4.13 se muestran los resultados para el campo estudiado.

Las muestras son sometidas a un proceso de secado a 70 ºC y tamizadas a través de una malla de 1,4 mm previo a la determinación específica de jabón. Los datos de humedades y fracción de partículas tamizadas para el campo muestreado se presentan respectivamente en las tablas 6.16 y 6.17 del Apéndice.

Tabla 4.13 Características físico-químicas del suelo

PARAMETRO	CAMPO
Arena (%)	27
Limo (%)	34
Arcilla (%)	39
pH	7,07
Mat. Org. (%)	1,06
Fósforo (mg/Kg)	75,0
Potasio (mg/Kg)	290
CO_3 (%)	63,3
Caliza Act. (%)	19,1
Conductividad (mS/cm)	260
Nitrógeno (%)	0,09

4.2.1. Concentración de jabones

En la tabla 4.14 se muestran las concentraciones medias encontradas en los distintos muestreos en el campo estudiado. Se dan las concentraciones en la fracción menor de 1,4 mm. Y en la tabla 4.15 los porcentajes de distribución medios de jabones. Las concentraciones en los puntos muestreados para los muestreos realizados (I,II,III y IV), así como para el campo antes de abonar se presentan en las tablas 6.17 a 6.21 del Apéndice.

En las tierras enmendadas con lodos los principales sales de ácidos grados son las que proceden de los ácidos palmítico (C16), esteárico (C18), mirístico (C14) y laurico (C12). Las sales de los ácidos insaturados oleico (C18.1) y linolénico (C18.2) son muy abundantes, mientras que las sales procedentes del ácido palmitoleico no es predominante, lo que concuerda con las fracciones de ácidos grados más abundantes encontradas en otros estudios con lodos (Almendros y col, 1989).

Tabla 4.14 Concentración media de jabón (mg/g ss) en los muestreos

	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18	TOTAL
A	0,14	0,08	0,07	0,04	0,18	0,02	0,04	0,57
I	0,27	0,17	0,16	0,12	0,37	0,23	0,14	1,46
II	0,11	0,10	0,05	0,08	0,23	0,12	0,07	0,76
III	0,18	0,10	0,05	0,05	0,18	0,05	0,05	0,68
IV	0,13	0,05	0,03	0,05	0,13	0,03	0,03	0,47

A=Antes de abonado

Tabla 4.15 Distribución de las concentraciones medias de jabón (%)

	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18
A	27,36	14,16	8,75	7,40	32,01	3,35	6,97
I	18,50	12,11	10,45	7,89	26,45	14,44	10,17
II	14,10	12,78	7,05	10,57	29,96	16,30	9,25
III	26,60	15,27	7,88	7,88	27,09	7,88	7,39
IV	38,22	10,01	5,76	8,59	24,73	6,08	6,60

A=Antes de abonado

Al comparar los porcentajes de la distribución de jabón en l as muestras de antes y después del abonado se puede observar, de forma similar a lo que sucede con la distribución del jabón de los lodos digeridos anaerobicamente, que los porcentajes de distribución de los jabones de las cadenas de los ácidos grasos insaturados son mayores en las muestras correspondienes a los campos enmendados que en las muestras de campo sin enmendar. Asimismo los porcentajes de distribución de jabones de los ácidos grasos saturados analizados son mayores en el campo sin enmedar que en los enmendados. Esta misma tendencia se presenta también en los resultados de ácidos grasos encontrados por Almendros y col, 1989, en muestras de lodos sin compostar y compostados.

4.2.3. Cinética de la degradación de jabón

La evolución de la con centración de jabón en el campo estudiado se puede observar de manera gráfica en la figura 4.6.

A efectos compartaivos con el comportamiento de otras sustancias en el medio ambiente, es frecuente evaluar la disminución de la concentración con el tiempo de una sustancia asimilándola a una cinética empírica de orden uno.

Utilizando una cinética de primer orden para la degradación del Jabón en estas condiciones es posible realizar el ajuste de los puntos experimentales y por medio de dicho ajuste calcular las constantes empíricas de degradación y los tiempos medios de vida en el campo estudiado.

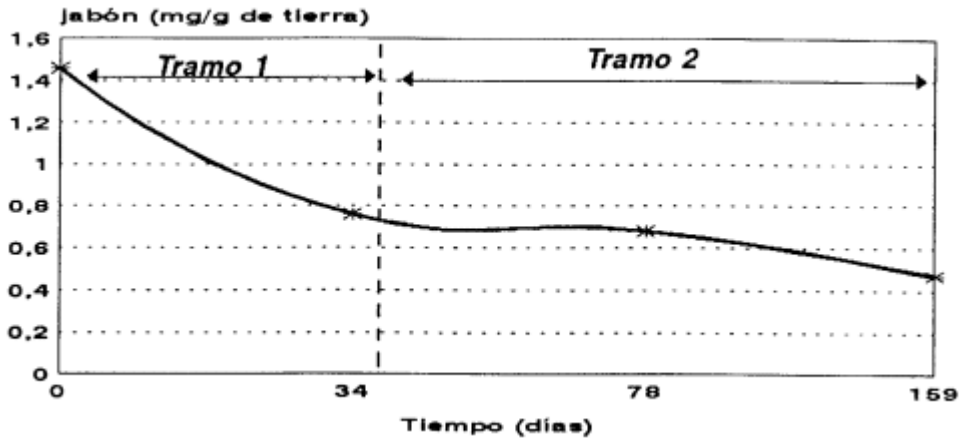


Figura 4.6 Evolución de la concentración de jabón en el campo enmendado

A la vista de la figura se han considerado dos tramos con pseudocinéticas de primer orden, el primero entre los tiempos 0 y 34 días, y el segundo entre los tiempos 34 y 149 días. Los datos cinéticos obtenidos para el jabón en estas condiciones a partir de la ecuación integrada

$$\ln Co/C = K \times t$$

se muestran en la tabla 4.16. y en la tabla 4.17.

Tabla 4.16 Datos de concentración y tiempo para el estudio cinético

Tiempo (días)	Jabón (mg/g ss)	Co/C
0	1,46	1
34	0,76	1,9277
78	0,68	2,1557
149	0,47	3,0955

Tal como sucede con otros tensioactivos aniónicos como el LAS en que la concentración del mismo en los campos enmendados disminuye con el tiempo (Giger y col, 1989, Ruiz y col,1989, Prats y col, 1993), en el caso del jabón también se observa esta tendencia, si bien la vida media del jabón es más elevada que la del LAS, que oscila entre 10 y 30 días en estudios similares realizados en campos (Waters y col, 1989)(Berna y col, 1989).

Tabla 4.17 Degradación del jabón en el campo estudiado

TRAMO	k(días^{-1})	$t_{1/2}$(días)
primero	0,0191	36
segundo	0,0043	161

Así pues la utilización de lodos para el enmendado de suelos agrícolas completa la degradación anaerobia que el jabón sufre en los digestores de las EDAR, reduciéndose considerablemente la concentración con el tiempo.

4.3. SEDIMENTOS MARINOS

En general se considera que los sedimentos actúan como sumideros permanentes de los contaminantes, sin embargo también puede considerarse que en ciertas condiciones pueden actuar como fuente de polución, ya sea por transporte de los mismos cuando las características del medio acuático lo permiten (fuertes corrientes), o bien por la intervención de la mano del hombre, como ocurre cuando tienen lugar procesos de dragado.

Tal como se ha indicado anteriormente, para completar el estudio del comportamiento de los jabones en las matrices ambientales se han estudiado los sedimentos marinos en una zona de la Bahía de Babel (Alicante) que coincide con el punto de descarga de un vertido de aguas residuales de la ciudad de Alicante.

4.3.1. Caracterización del vertido

En la tabla 4.18 se muestra los resultados de los parámetros analizados correspondientes al agua residual vertida. Estos valores corresponden a la media de 12 muestras puntuales realizadas durante el año 1994. En la tabla 4.19 se muestran los resultados correspondientes a los mismos parámetros analizados en una serie de muestras puntuales tomadas el 10/5/1995.

Tabla 4.18 Caracterización del agua residual vertida (valores medios 1994)

PARAMETRO	S.S.	DQO	DBO_5
Concentración (mg/L)	385	660	325
Caudal máx.(Kg/día)	23100	39600	19500
Caudal mín. (Kg/día)	11550	19800	9750

Tabla 4.19 Caracterización del agua residual vertida (muestra integrada)

Hora	S.S.(mg/L)	DQO (mg/L)	DBO_5(mg/L)
10:00	330	780	150
12:00	690	1300	220
14:00	520	950	680
16:00	770	1300	430
18:00	2800	1500	520
Media	1020	1160	400

Se puede observar que las características medias del agua residual vertida por el emisario son del tipo de contaminación media, con cierta carga industrial ($DQO/DBO_5 > 2$) y equivalentes a un agua sin tratar. En las muestras tomadas el 10/5/95 se encontró una contaminación bastante elevadas, sobre todo de sólidos en suspensión y DQO,

4.3.2. Materia orgánica en las muestras de sedimento

En la tabla 4.20 se muestran los valores correspondientes a la materia orgánica en los mismos puntos correspondientes a los que se ha realizado toma de muestra para análisis de jabones. Los valores de la materia orgánica (M.O.) se expresan en (%) referido al sedimento seco.

En casi todos los puntos en los que se han tomado muestras profundas, se observa una tendencia a disminuir el porcentaje de materia orgánica en función de la profundidad del sedimento. A efectos ilustrativos en la figura 4.6 se muestra el perfil de concentraciones en función de la profundidad para los puntos 2,4, 6 y 7.

Tabla 4.20 Materia orgánica (%)

Punto	Profundidad (cm)	Distancia al vertido (m)	M.O. (%)
1	0	30	1.84
2	0-5	100	3.13
	5-10		2.57
	10-15		2.85
	15-20		2.39
	20-25		2.48
	25-30		2.16
3	0	100	2.87
4	0-5	200	3.03
	5-10		3.07
	10-15		2.62
	15-20		2.60
6	0-5	30	2.30
	5-10		1.63
7	0-5	100	1.92
	5-10		2.43
	10-15		2.45
	15-20		1.98
10	0	300	2.65

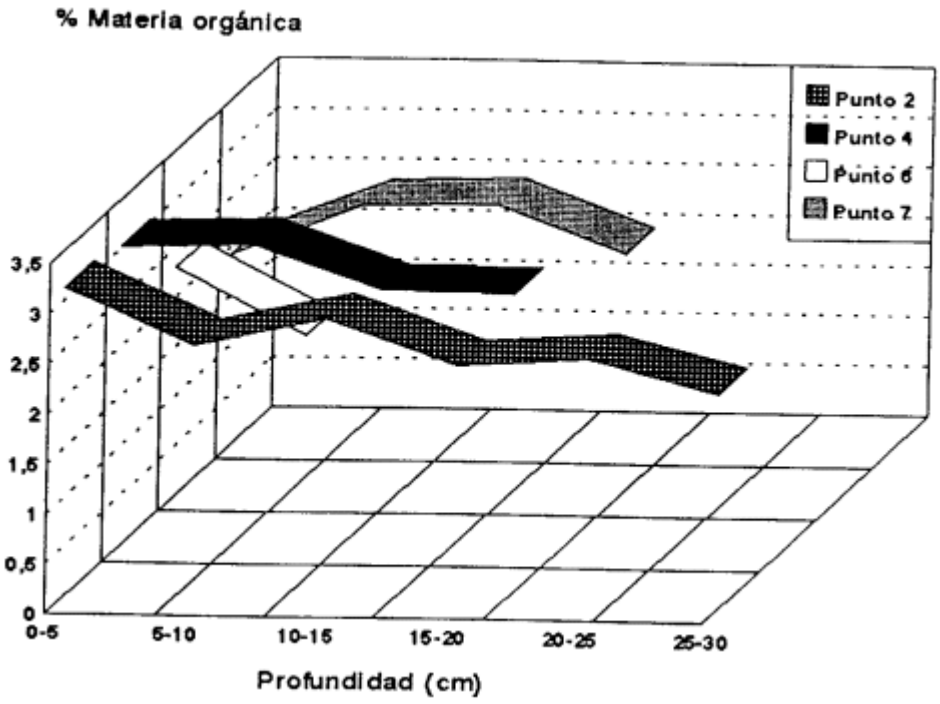


Figura 4.7 Porcentaje de materia orgánica en función de la profundidad

4.3.3. Concentración y evolución de jabones

En la tabla 4.21 se muestran los resultados correspondientes a las concentraciones de jabones en todos los puntos muestreados. Y en la tabla 4.22 los porcentajes de distribución.

Las concentraciones de las muestras superficiales oscilan entre 0,082 y 0,142 mg/g ss. Estos valores son de un orden de magnitud 10 veces inferiore al encontrado en los suelos abonados con lodos.

En estudios similares realizados con LAS (Prats y col, 1995) se encuentran concentraciones 0,20 a 6,40 μg/gss, unas 100 veces inferiores.

Respecto a las concentraciones en capas más profundas se observa una cierta tendencia a disminuir en función de la profundidad del sedimento. Esta tendencia a la disminución de la concentración de jabones con la profundidad es semejante a la observada para la materia orgánica. Lo que parece razonable en base a las distintos procesos de degradación que se purden producir en los sedimentos.

Esta tendencia no es tan clara en otros tensioactivos, como el LAS (Prats y col, 1995). A efectos ilustrativos en la figura 4.7 se muestra el perfíl para las muestras tomadas en profundidad.

Tabla 4.21 Concentraciones de jabón (mg/g ss)

PUNTO	C-12	C-14	C16.1	C18.2	C-16	C18.1	C-18	TOTAL
1(Sup)	0,028	0,025	0,012	0,012	0,036	0,008	0,012	0,134
2(0-5)	0,019	0,021	0,015	0,010	0,030	0,009	0,011	0,116
2(5-10)	0,022	0,022	0,022	0,013	0,029	0,012	0,014	0,134
2(10-15)	0,015	0,017	0,010	0,011	0,024	0,009	0,010	0,097
2(15-20)	0,026	0,016	0,003	0,006	0,022	0,002	0,008	0,083
2(20-25)	0,017	0,010	0,002	0,004	0,019	0,002	0,008	0,061
2(25-30)	0,022	0,017	0,003	0,007	0,027	0,004	0,014	0,093
3(Sup)	0,017	0,015	0,011	0,006	0,025	0,004	0,003	0,082
4(0-5)	0,027	0,023	0,010	0,008	0,035	0,008	0,012	0,122
4(5-10)	0,026	0,020	0,013	0,008	0,031	0,011	0,011	0,120
4(10-15)	0,030	0,023	0,015	0,046	0,040	0,020	0,025	0,119
4(15-20)	0,018	0,016	0,008	0,008	0,025	0,005	0,004	0,084
6(0-5)	0,017	0,021	0,011	0,012	0,037	0,015	0,024	0,154
6(5-10)	0,024	0,023	0,019	0,011	0,037	0,015	0,024	0,154
7(0-1)	0,023	0,025	0,013	0,006	0,025	0,017	0,019	0,128
7(5-10)	0,022	0,015	0,016	0,006	0,025	0,016	0,009	0,109
7(15-20)	0,030	0,023	0,021	0,012	0,029	0,016	0,018	0,123
10(Sup)	0,027	0,017	0,023	0,007	0,030	0,024	0,013	0,142
MEDIA	0,023	0,019	0,013	0,011	0,029	0,011	0,013	0,119

Tabla 4.22 Distribución de jabón (%)

PUNTO	C-12	C-14	C16.1	C18.2	C-16	C18.1	C-18
1(Super)	20,8	18,7	9,31	8,73	27,0	6,28	9,20
2(0-5)	16,6	17,9	13,1	8,90	25,8	8,09	9,58
2(5-10)	16,2	16,4	116,6	9,61	21,9	8,90	10,4
2(10-15)	15,8	17,9	10,8	10,9	24,9	9,46	10,1
2(15-20)	31,1	19,4	3,86	7,25	26,4	2,75	9,30
2(20-25)	27,8	15,9	3,17	5,91	31,6	2,86	12,8
2(25-30)	23,3	17,84	3,35	7,28	28,8	3,87	15,6
3(Super)	20,9	18,7	13,8	6,90	30,7	5,05	3,96
4(0-5)	22,3	18,6	7,86	6,48	28,3	6,48	9,97
4(5-10)	21,6	16,4	11,1	6,82	25,8	9,07	9,31
4(10-15)	15,0	11,8	7,51	23,04	19,9	10,3	12,5
4(15-20)	21,6	19,3	9,20	9,55	30,3	5,53	4,53
6(0-5)	13,9	16,81	9,04	10,1	23,2	12,7	14,26
6(5-10)	15,4	15,9	12,4	7,45	24,4	9,82	15,3
7(0-5)	18,1	19,3	10,2	4,47	19,5	13,7	14,7
7(5-10)	20,01	14,0	14,3	5,58	23,2	14,6	8,21
7(10-15)	18,46	13,9	12,9	7,49	22,5	14,3	10,4
10(Super)	19,1	12,3	16,4	4,79	21,4	16,7	9,28
MEDIA	19,9	16,7	10,3	8,40	25,31	8,91	10,5

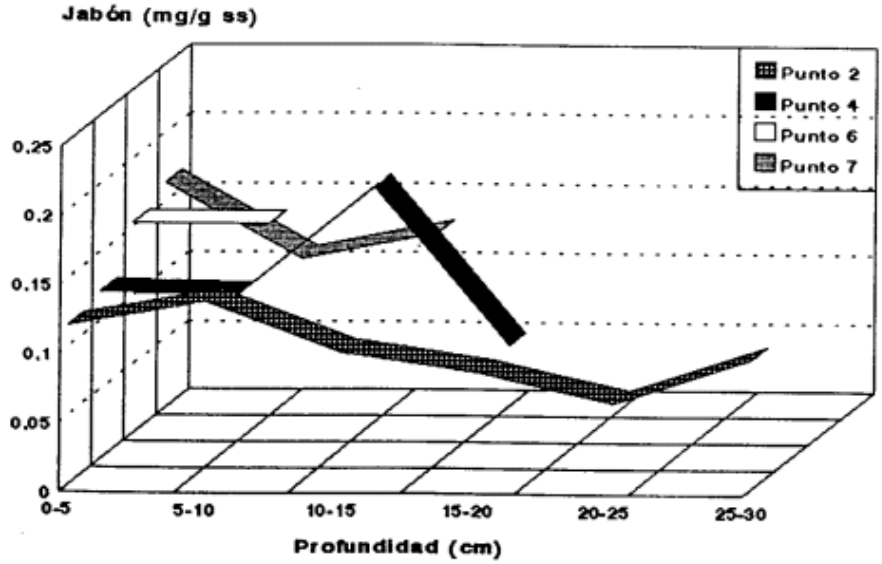


Figura 4.8 Concentración de jabón en profundidad

No se observa una clara reducción de las concentraciones a partir del punto de vertido, aunque las máximas concentraciones se encuentran en las proximidades del mismso. En la tabla 4.23 se incluyen las muestras superficiales junto con la distancia y dirección desde el vertido. Se observa un máximo de concentración de jabón en los puntos situados a 30 metros del vertido para las dos dirección estudiadas.

Tabla 4.23 Concentración de jabón en función de la distanci a al vertido

Punto	Distancia al vertido (m)	Dirección	Jabón total (mg/ gss)
1	30	Sur	0,134
2	100	Norte	0,116
3	100	Sur	0,082
4	200	Sur	0,122
6	30	Este	0,154
7	100	Este	0,128
10	300	Este	0,142

4.4. EXPERIMENTOS EN RÉGIMEN SEMICONTINUO

Tal como se ha comentado anteriormente se realizó un montaje experimental de tres digestores de 5 litros cada uno, que funcionaron en régimen semicontínuo a 35ºC durante 20 semanas. En estos reactores se realizó la digestión anaerobia de lodos tomados de la EDAR de Rincón de León. Cada reactor funcionó con distintos tiempos de residencia, 26 (tiempo de residencia de los digestores de la EDAR), 40 y 60 días. Las primeras 12 semanas del experimento se utilizaron para llevar los digestores a su estado estacionario. Los datos obtenidos de la semana 12 a la 20 se utilizaron para calcular la reducción del jabón en el proceso de digestión anaerobia, según los procedimientos utilizados en el apartado 4.1.1. de esta sección, comparando finalmente la reducción obtenida en planta industrial y en planta piloto.

4.4.1. Parámetros controlados

Se ha controlado el pH, potencial redox, oxígeno disuelto, volumen de biogás producido, sólidos totales, sólidos volátiles, alcalinidad y ácidos grasos volátiles.

En las tablas 6.23, 6.24 y 6.25 se muestran respectivamente las variaciones de estos parámetros para cada uno de los tres digestores desde el día de comienzo del experimento (3 de noviembre 1993) hasta el final del mismo (7 de mayo). En las figuras 4.8, 4.9 y 4.10 se representan respectivamente las variaciones del pH, potencial redox y volumen de biogás producido del digestor 1. Las variaciones de los parámetros indicados para los digestores 2 y 3 se presentan en las figuras 6.1 a 6.6 del Apéndice.

pH

En las figuras que representan el pH, se puede observar un alto grado de paralelismo en los valores de pH para los tres digestores. Después de un período inicial de unas 6 semanas el pH asciende desde 6 hasta valores medios de 7,5 a 8,0. Esto se debe a una baja concentración inicial de bacterias metonogénicas, que son estrictamente anaerobias, motivado por el proceso

de preparación de la muestra en el que se realiza un tamizado del lodo procedente de la EDAR previo a la alimentación de los reactores. Al no existir un número adecuado de bacterias metanogénicas que transformen los productos ácidos, se produce una acumumulación que condionan los bajos valores inciales de pH.

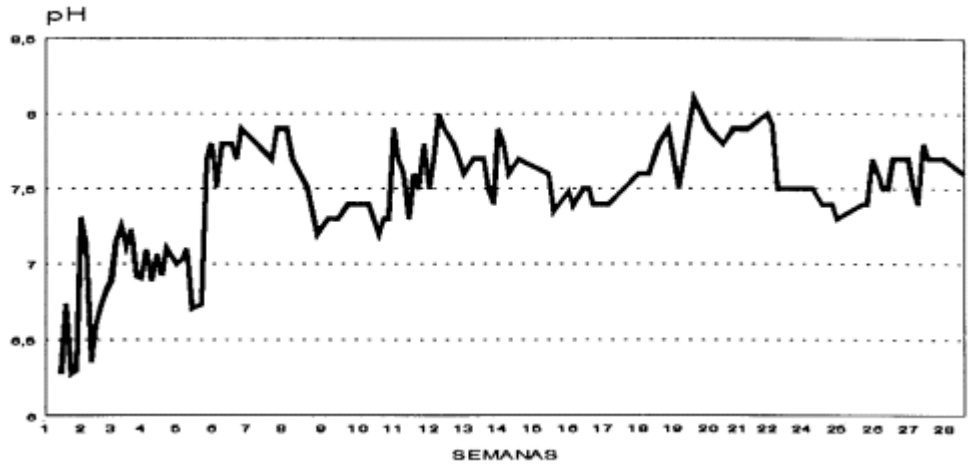


Figura 4.9 Variación del pH en el digestor 1

Potencial redox

Los gráficos que muestran las variaciones de pX en los digestores presentan como sucedia con las variaciones de pH, un comportamiento similar en los tres digestores. Los valores monitorizados se encuentran por encima de los valores descritos por Aguado, 1986 y Tijero, 1985. Estos autores obtienen valores de -190 a -345 en experimentos realizados con aguas lodos de aguas residuales. En nuestro caso se mantienen entre -80 y -280 mV, pero aún así no se han observado efectos negativos en el proceso de digestión anaerobia de los digestores.

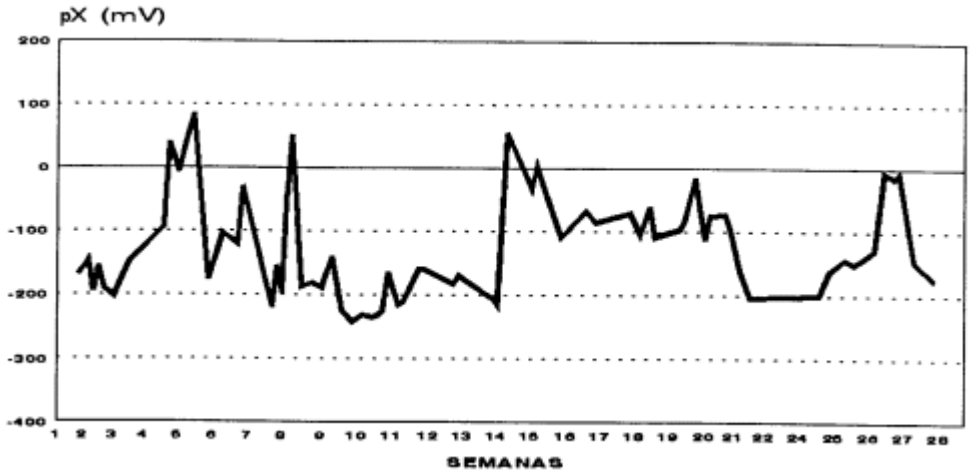


Figura 4.10 Variación del potencial redox en el digestor 1

Alcalinidad y ácidos grasos volátiles

La alcalinidad y los ácidos grasos volátiles representan una medida de la estabilidad del proceso de digestión anaerobio. Este análisis se realizó durante el período de puesta en marcha. En la tabla 6.27 del Apéndice se dan los resultados obtenidos para la alcalinidad y en la tabla 6.28 la relación obtenida para los ácidos grasos volátiles - alcalinidad.

Los valores encontrados para la alcalinidad garantizan que el proceso se encuentra perfectamente tamponado y por lo tanto las variaciones que puedan ser experimentadas en el pH no afectarán en gran medida al digestor que por medio del equilibrio carbónico amortiguara este cambio.

La relación AI/AP relaciona la alcalinidad debida a los ácidos grasos volátiles (AI) con la alcalinidad debida al bicarbonato (AP). Aunque se encuentran en el experimento valores por encima de 0,4 los digestores en ningún momento se situaron en pH ácidos que podrían interferir la acción de las bacterias metanogénicas.

Sólidos totales y volátiles

La determinación de sólidos totales y volátiles se llevó a cabo sobre una muestra puntual cada semana durante la realización del experimento. En la tabla 6.26 se muestran estos resultados con indicación de la semana correspondiente a la toma de muestra. Los sólidos totales oscilan entre 4,36 a 7,01 para el alimento y entre 3,09 a 4,33 para los digestores. Los sólidos volátiles entre 65,3 y 77,8 % en el alimento y 53,2 a 67,2 % para los digestores. Lo que confirma la dificultad de llegar a un estado estacionario de funcionamiento debido a las variaciones que se producen en las características del lodo que servía de alimento a los digestores.

Eliminación de la materia orgánica

En la tabla 4.24 se muestra la reducción de materia orgánica en cada uno de los digestores para el tiempo completo del experimento. Los valores representados en la tabla son valores medios de la concentración de materia orgánica a la entrada y salida de los digestores, a partir de la semana 12.

Tabla 4.24 Reducción de materia orgánica en los digestores

Digestor	Sólidos volátiles (%)		Reducción (%)
	Entrada	Salida	
	68.8		
1		59.5	13.5
2		58.4	15.1
3		57.9	15.8

Como se puede observar el porcentaje de reducción de la concentración de materia orgánica es similar en los tres digestores aunque aumenta ligeramente con el tiempo medio de residencia. Estos resultados muestran que la degradación se produce fundamentalmente en los primeros 26 días, aumentando muy poco al pasar a tiempos de residencia de 40 y 60 días. En la EDAR se encontraron reducciones de concentración de materia orgánica del 13,4 y 14,6 (calculados a partir de los datos de la tabla 4.3). Se puede observar por tanto que los digestores experimentales funcionan con los mismos rendimiento de reducción de matería orgánica que los de la estación depuradora.

Producción de biogás

Los volumens medios diarios de biogas en los tres digestores indican un comportamiento similar. Estos volumenes se encuentran en el rango descrito en la biliografía.

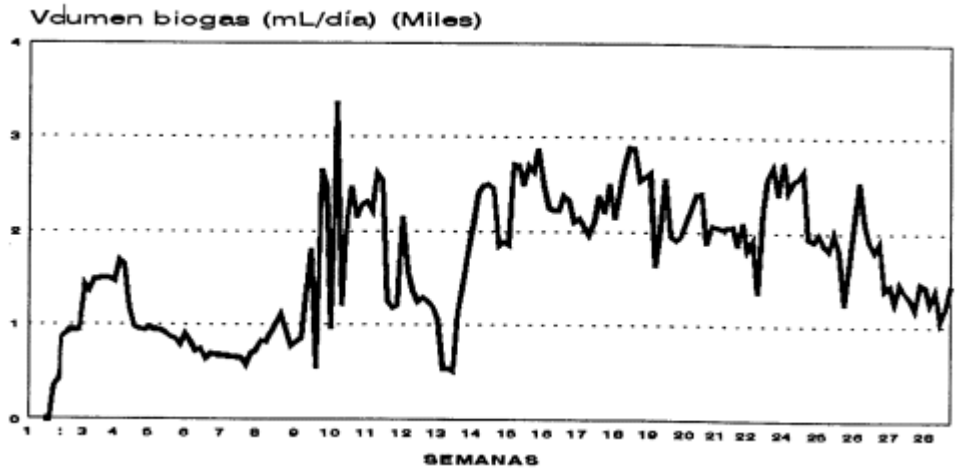


Figura 4.11 Variación del biogás en el digestor 1

En la tabla 4.25 se muestran los resultados para cada digestor considerando el período desde la semana 10 hasta el final del experimento. Se da el valor medio y se indica la desviación estándar calculado a partir de datos puntuales.

Tabla 4.25 Producción de biogás

Digestor	Tiempo de residencia medio (días)	Biogas producido (mL biogás/g SV alim.día)
1	26	330 ± 80
2	40	350 ± 150
3	60	350 ± 150

Se observa que la producción media de biogás es equivalente para los tres digestores, lo que esta en concordancia con la eliminación de materia orgánica. Los grandes valores de dispersión encontrados se pueden relacionar con las variaciones en la composición de la alimentación. En el caso de los digestores de la EDAR se obtuvieron producciones de 370 y de 440 mL de biogás/g SV alimentado (calculados a partir de los datos de las tablas 6.2, 6.3 y 4.3) que son del mismo orden de magnitud que la de los digestores experimentales.

Se realizó un análisis de la composición del biogás producido en la semana 10. En la tabla 4.26 se muestra las concentraciones del biogás obtenidas

Tabla 4.26 Composición del biogás producido

Digestor	% CH_4	% CO_2
1	69.5	30.5
2	58.8	41.2
3	63.6	36.4

Estos resultados se encuentran entre los valores indicados habitualmente en la bibliografía, así como en los informados por otros autores (Valles y col, 1980)(López Cabanes, 1989)(Pérez Dominguez, 1987).

Así pues, la composición del biogás, su caudal y las concentraciones y porcentajes de reducción de materia orgánica que se registraron durante la realización de los ensayos piloto muestran que los digestores funcionaron con rendimiento similares a los registrados en la EDAR.

Comprobación del balance másico

Durante el desarrollo de los experimentos en los reactores piloto se han ido tomando regularmente muestras en la salida de los reactores, tal como se ha indicado en el apartado de Materiales y Métodos. Con el fin de comprobar que la carga que se mantiene dentro del reactor permanece aproximadamente constante se puede calcular la entrada y salida de una sustancia inerte a los procesos que tienen lugar dentro del mismo y verificar así la igualdad entre los caudales de entrada y salida.

El balance se realiza contabilizando las cenizas existentes en los digestores en las semana 12, las que entran y salen a partir de esta semana hasta la semana 20 y las cenizas remanentes en los digestores al final del período. Los resultados (calculado a partir de los datos de la tabla 6.26 del Apéndice) se muestran en las tablas 6.29 a 6.31 del Apéndice.

Los tres reactores han observado el mismo comportamiento que se puede resumir como un ligero aumento en la cantidad de cenizas contenidas dentro del reactor debido a un aumento en la concentración de sólidos de los lodos de alimento durante el transcurso de los experimentos. Así, en el digestor 1 se parte de 54.5 g de cenizas en la semana 12, se adicionan 195.0 g durante 7 semanas, se extraen 192,5 g durante ese mismo período y quedan finalmente 63,0 g, o sea, contabilizando las entradas y salidas conjuntamente con los valores inicial más lo alimentado y el valor final más lo extraido (1,3% de diferencia relativa que en parte puede atribuirse a errores analíticos). En el caso del reactor 2 la diferencia relativa es

del 5.1% y en el caso del 3 de 4.4%.).

Como se puede observar en las representaciones gráficas de los parámetros controlados de los digestores experimentales se observan oscilaciones que indican, que no se puede considerar que se haya alcanzado completamente el estado estacionario de funcionamiento. Esto se puede deberse a la variación que experimenta el alimento durante el transcurso del experimento, ya que el lodo con el que se alimentaba los digestores se tomaba semanalmene de la EDAR y su concentración variaba.

4.4.2. Concentraciones de jabón

Para cada una de las semanas de duración del experimento se realizó una toma de muestra en el alimento a cada uno de los digestores, que posteriormente previo acondicionamiento y secado eran analizadas. Esta operación se repitió desde la semana 12 a la semana 20, sus resultados se muestran en las tablas 6.32 a 6.35 del Apéndice.

En la tabla 4.27 se muestra la concentración media de jabones para el alimento y para cada uno de los tres digestores.

Tabla 4.27 Concentración media de jabones (mg/g ss)

	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18	TOTAL
A	37,34	12,42	5,52	18,89	41,30	29,33	19,41	164,21
D1	11,54	3,17	3,77	9,36	7,72	11,87	2,34	49,76
D2	8,21	2,43	2,36	7,34	7,22	8,80	2,15	38,52
D3	8,50	2,50	3,62	8,20	6,32	10,87	1,78	41,79

A = Alimento
Dn= Digestor n

4.4.3. Distribución de jabón

En la tabla 4.28 se muestran los valores medios de los porcentajes de homólogos. Y en las tablas 6.36 a 6.39 del Apéndice se muestran los porcentajes correspondientes al alimento y a los digestores para todas las semanas del experimento.

Tabla 4.28 Valores medios de disbribución de jabones

	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18
A	22,96	7,56	3,32	11,39	25,31	17,50	11,97
D1	23,10	6,42	7,60	18,89	15,45	23,82	4,71
D2	20,99	6,45	6,22	19,68	18,22	23,08	5,35
D3	20,60	6,28	8,34	19,12	15,70	25,26	4,70

A = Alimento
Dn= Digestor n

En la figura 4.12 se representan los porcentajes medios de la distribución de las distintas cadenas carbonadas analizadas para cada uno de los digestores y para el alimento. Se observa que los porcentajes de distribución de las cadenas de los ácidos grasos insaturados es mayor en los lodos digeridos que en el alimento. Asimismo los porcentajes de distribución de los ácidos grasos saturados analizados son mayores en el lodo sin digerir que en los digeridos. Esto sucede también el los lodos de la EDAR. Lo que nos indica que se esta produciendo una degradación mayoritaria de ciertos homólogos del lodo en la digestión anaerobia que ocurre tanto en la instalación industrial como en los digestores experimentales.

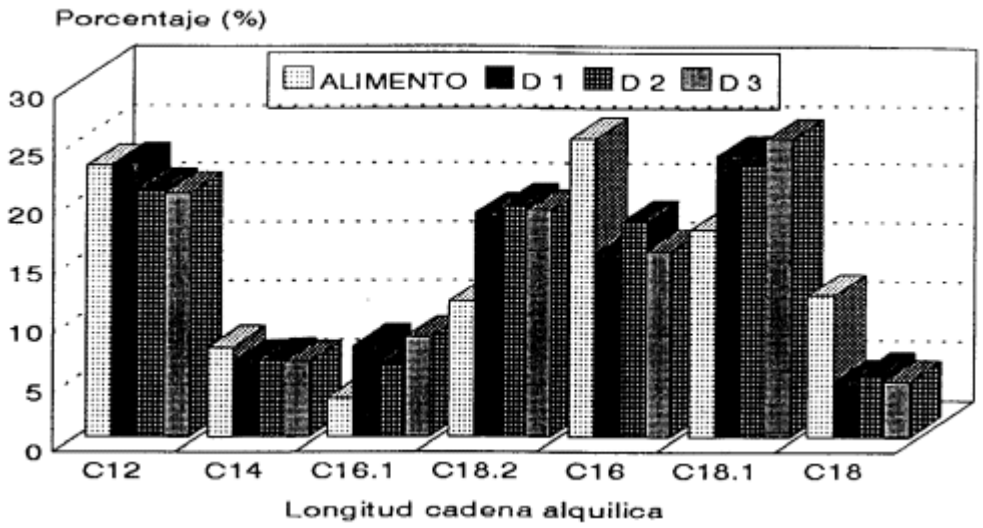


Figura 4.12 Variación de los porcentajes de los distintos jabones

4.4.4. Eliminación de jabones

Se ha calculado la posible degradación del jabón por dos procedimientos: a) en base a un componente inerte y b) a partir del balance de materia.

a) Cálculo tomando las cenizas como componente inerte

En las tabla 6.40 a 6.42 del Apéndice se presentan la concentraciones de jabones referidas a cenizas presentes en cada reactor en la semana 12, y las concentraciones medias entre esta semana y la 20, incluyendo la concentración final dentro de cada reactor. En las tablas se ha incluido el porcentaje de reducción que se obtiene a partir de estos valores. En la tabla 4.29 se muestra los porcentajes de eliminación de jabón utilizando este componente.

Tabla 4.29 Eliminación de jabón utilizando cenizas

DIGESTOR	ENTRADA jabón/cenizas (mg/g ss)	SALIDA jabón/ce nizas (mg/g ss)	ELIMINACION (%)
1	548.0	122.5	77.7
2	552.1	92.4	83.3
3	548,0	104,3	80.1

b) Cálculo a partir de caudales másicos

Utilizando los datos correspondientes a la cantidad alimentada y la concentración de sólidos en las corrientes de en trada y salida de los digestores, es posible calcular la degradación en la etapa de digestión anaerobia en función del tiempo de residencia.

Se ha seguido el mismo procedimiento al descrito en el balance de cenizas. Los resultados para cada uno de los digestores se muestran en las tablas 6.43 a 6.45 del Apéndice. En la tabla 4.30 se muestran los porcentajes de eliminación utilizando este procedimiento.

Tabla 4.30. Eliminación de jabón utilizando caudales másicos

DIGESTOR	ENTRADA mg jabón	SALIDA mg jabón	ELIMINACION (%)
1	82009	24929	69,6
2	53481	15757	70,6
3	37244	10654	71,4

Como se observa los porcentajes de eliminación utilizando cenizas son del mismo orden que los obtenidos para los digestores anaerobios de la EDAR Rincón de León, y coinciden igualmente con lo encontrado por Moreno y col, 1993, mientras que los valores calculados usando caudales másicos son algo menores, por lo que puede afirmarse que la degradación de jabón en condiciones anaerobias esta comprendida entre el 70 al 80%.

En la tabla 4.31 se presentan los resultados de eliminación en función del tiempo de residencia en los reactores anaerobios.

Tabla 4.31 Eliminación de jabón en los digestores anaerobios

Tiempo de residencia (dias^{-1})	Eliminación (%)
26	69.6
40	70.6
60	71.4

Se observa que el aumento en el tiempo de residencia no se tradece de forma significativa en un aumento del porcentaje de degradación.

De la comparación de los porcentajes de jabón encontrados en las matrices estudiadas, con la composición habitual de varios productos comerciales del tipo barra de jabón, se observa que los jabones C12, C14, C16 y C18 se encuentran en las matrices estudiadas en un porcentaje semejante a los obtenidos por George, 1994, en los diversos productos comerciales. En lo que respecta a los jabones de cadena insaturados el C18.1 se observa que se presenta en un porcentaje considerablemente menor en las matrices de tierra enmendada con lodo y en los sedimentos, lo que esta conforme con los resultados encontrados por Novak y Carlson, 1970, y Mix-Spagl, 1991, en el sentido que los ácidos grasos insaturados se biodegradan más fácilmente que los saturados.

4.5. EXPERIMENTOS EN RÉGIMEN DISCONTINUO

4.5.1. Biodegradación de laurato sódico y estearato sódico a diversas concentraciones

Utilizando el método propuesto por ECETOC (Birch y col, 1989) se ha estudiado la biodegración del lautaro sódico (C12Na) a concentraciones de 100, 200, 400, 600 y 1000 ppm de C y del estearato sódico (C18Na) a concentraciones de 100, 200, 400, 600 y 800 ppm de C a 35 ^{o}C.

En la figura 4.13 se representa el volumen en condiciones normales frente al tiempo a lo largo de las 8 semanas del experimento para el laurato sódico a diferentes concent raciones y en la figura 4.14 para el estearato sódico.

Las medidas de las presiones que se han obtenido de este ensayo se muestran en las tablas 6.46 y 6.47 del Apéndice para cada uno de los compuestos C12Na y C18Na respectivamente. Y las medidas del carbono inorgánico disuelto así como las cncentraicones de C_H, C_L y C_V para las distintas concentraciones de los compuestos ensayados se muestran en la tabla 6.48 de Apéndice.

En la tabla 4.32 se muestran la biodegradación obtenida utilizando las expresiones descritas en el apartado 3.2.2.5. En base a los criterios de interpretación del método ECETOC el estearato sódico es biodegradable en todas las concentraciones ensayadas (100,200,400,600 y 800 ppm de C). Y el laurato sódico deja de ser biodegradab le a la concentración de 1000 ppm de C, en la que se observa una inhibición total de los proceso de biodegradación anaerobia.

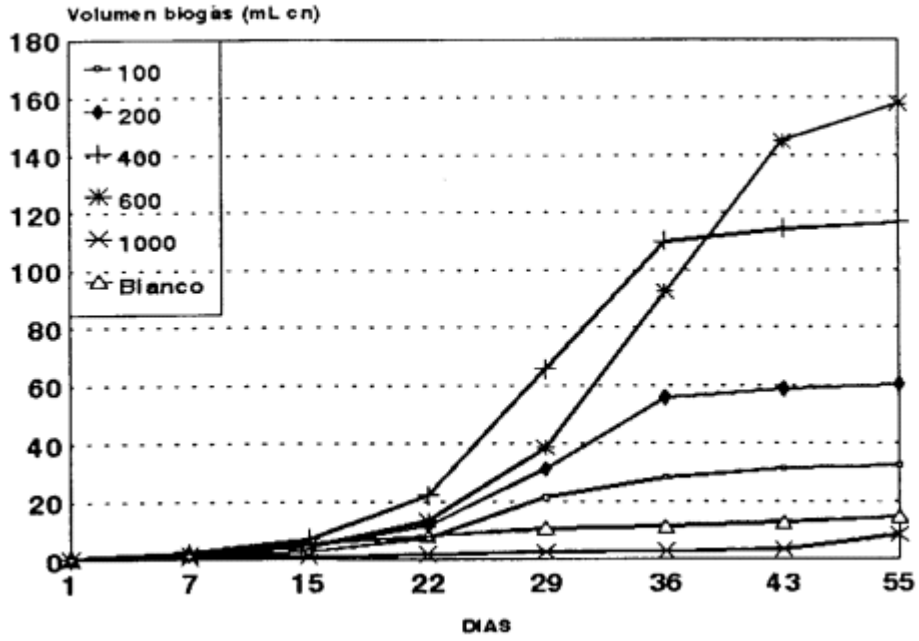


Figura 4.13 Volumen total acumulado del C12Na en función del tiempo para las concentraciones de 100 a 1000 mg C/L

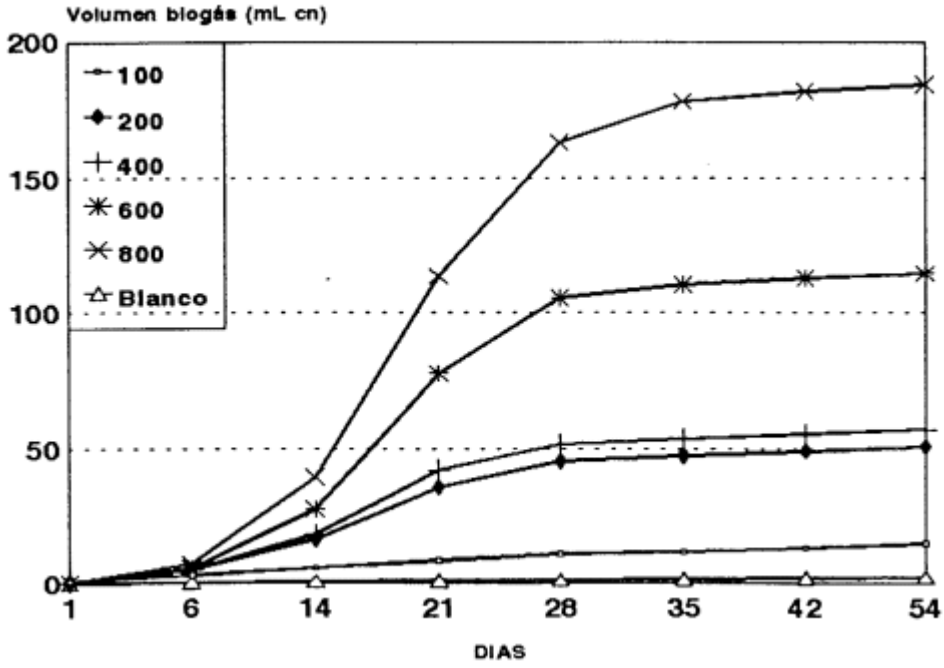


Figura 4.14 Volumen total acumulado del C18Na en función del tiempo para las concentraciones de 100 a 800 mg C/L

Tabla 4.32 Biodegradación potencial del laurato y estearato sódico en lodo digerido a 35 ºC

Compuesto	Concentración (mg C/L)	Replicados	Días	Biodegración (%)
C-12Na	100	3	54	100
	200	3	54	100
	400	3	54	100
	600	3	54	94
	1000	3	54	2
C-18Na	100	3	55	100
	200	3	55	93
	400	3	55	93
	600	3	55	100
	800	3	55	100

Los resultados obtenidos para la biodegradación de las sustancias ensayadas concuerdan con los informado por otros autores para el estearato sódico (Battersby y Wilson, 1989)(Urano y Saito, 1985)(Mix-Spagl,1990), y para el laurato sódico (Mix-Spagl,1990).

En cuanto a la inhibición del proceso de biodegradación anaerobia de los jabones no se han encontrado referencias que establezcan un limite de concentración que la produzca, Mix-Spagl utilizando el procedimiento de DBO_5 con tiempos de incubación de 20 días obtuvo que concentraciones de 630 mg C/L de laurato sódico no inhiben el proceso de degradación. En nuestra experimentación realizada con laurato sódico se demuestra que concentraciones de 1000 ppm de C si inhiben el proceso de biodegradación anaerobia, lo que fija un límite de inhibición para el laurato sódico a 35 ºC no establecido hasta el momento.

Así pues, solamente el compuesto C12Na a la concentración de 1000 ppm de C presenta inhibición del proceso de digestión anaerobia.

El porcentaje de inhibición calculado en base a lo indicado en 3.2.2.5 se muestra en la tabla 4.33.

Tabla 4.33 Inhibicción a 35 ºC

Compuesto	**Cocen-tración (ppm C)**	**Replicados**	**Días**	**Vt** (mL)	**Vc** (mL)	**Inhibición** (%)
C12Na	1000	3	54	9	15	40

Además de la inhibición total descrita, en todas las concentraciones ensayadas se produce un retraso en producción de biogas, lo que también ocurre en el blanco y puede ser debido a un período de adaptación bacteriana. En el caso de la concentración de 600 ppm el período de adaptación es mucho mayor.

El compuesto C18Na no presenta inhibición en la producción de biogas y produce en todas la concentraciones ensayadas mayor cantidad de biogas que el compuesto C12Na.

De forma cualitativa la producción neta de gas del lodo incubado con los compuestos químicos ensayados en este experimento puede se puede asemejar a alguna de las curvas que se muestran en la figura 4.15. La curva 1 representa un compuesto fácilmente degradable, que empieza a ser degradabo desde el primer momento de su incubación. La curva 2 muestra los compuestos que requieren un periodo de adapatación antes de empezar la biodegradación. La curva 3 muestra los compuestos químicos que no son degradados durante el curso de la incubación, y tienen un efecto inhibitorio en la producción de biogás.

La mayoría de concentraciones ensayadas asemejan su comportamienteo a la curva 1, son biodegradables desde el primer momento de su incubación con un pequeño período de adaptación. La concentración de 600 mg C/L de C12Na tiene un retraso como el que se indica en la curva 2. La concentración de 1000 mg C/L de C12Na presenta un comportamiento como el que ilustra la curva 3 de la figura.

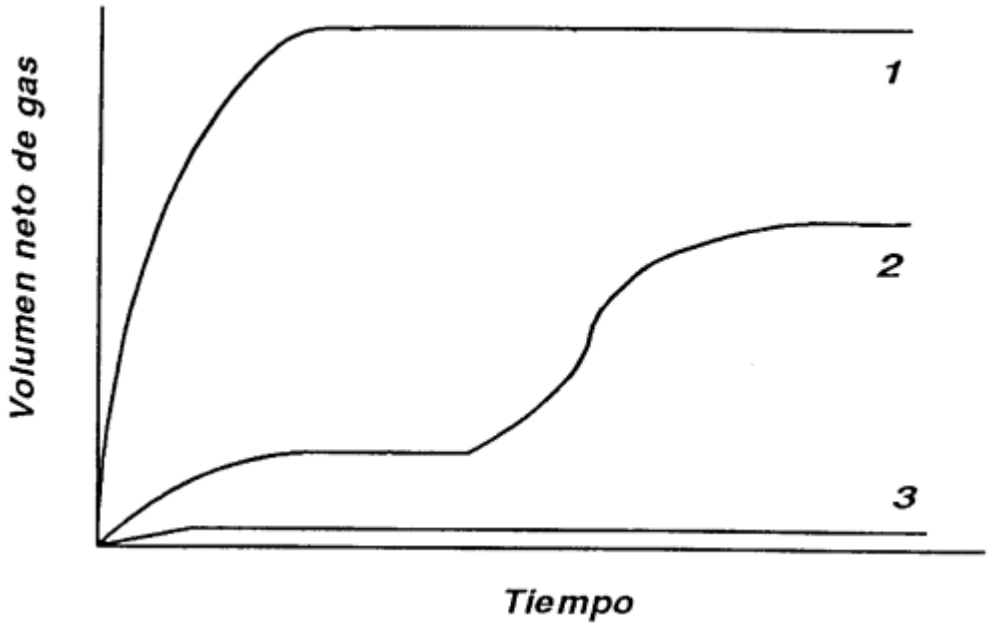


Figura 4.15 Curvas típicas de producción de gas de compuestos químicos incubados anaerobicamente

4.5.2. Biodegradación de laurato sódico y estearato sódico a diversas temperaturas

Se ha estudiado la biodegradación de los compuestos C12Na y C18Na a concentraciones entre 200 y 400 ppm de C. Se han realizado ensayos siguiendo la metodología propuesta por ECETOC (Birch y col, 1989), a las temperaturas de 20 ºC, 35 ºC y 55 ºC.

4.5.2.1. Experimento a 35ºC

En la figura 4.16 se representa el volumen en condiciones normales frente al tiempo a lo largo del experimento realizado a 35 ºC para el laurato sódico a las concentraciones de 200 y 400 ppm de C y en la figura 4.17 para el estearato sódico para las concentraciones de 200, 300 y 400 ppm de C.

En la tabla 4.34 se muestran la biodegradación obtenida utilizando las expresiones descritas en el apartaso 3.2.2.5 para las sustancias ensayadas a las concentraciones de 200 a 400 ppm de C. En base a los criterios de interpretación del método ECETOC el estearato y el laurato son biodegradables a las concentraciones ensayadas.

Las medidas de las presiones que se han obendio en este ensayo se muestran en las tablas 6.49 y 6.50 del Apéndice para cada uno de los compuestos C12Na y C18Na respectivamente. Y las medidas del carbono inorgánico disuelto, así como los valores de C_H, C_L y C_V para las distintas concentraciones de los compuestos ensayados se muestran en la tabla 6.53 del Apéndice.

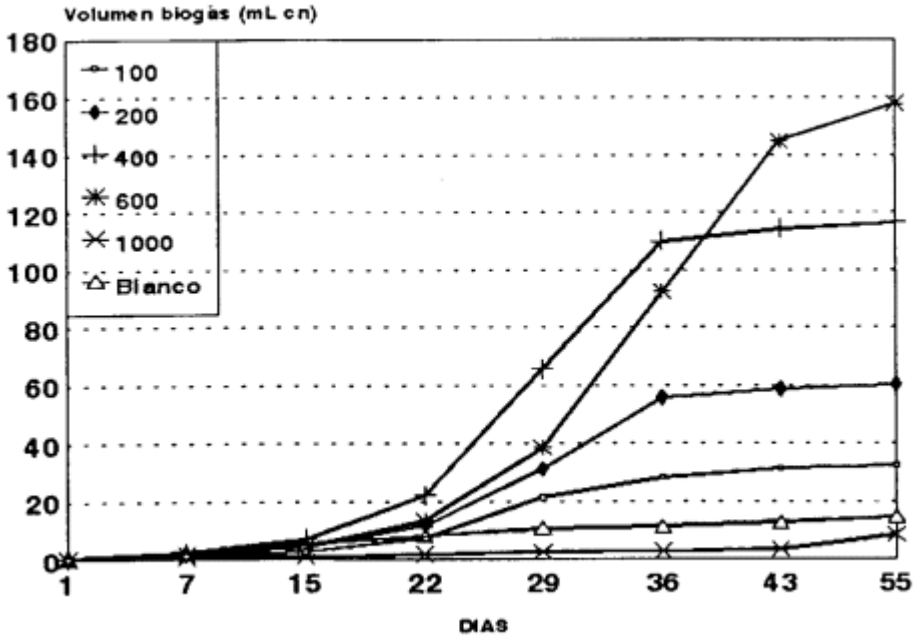


Figura 4.16 Volumen total acumulado del C12Na en función del tiempo para las concentraciones de 200 y 400 ppm de C a 35 ºC

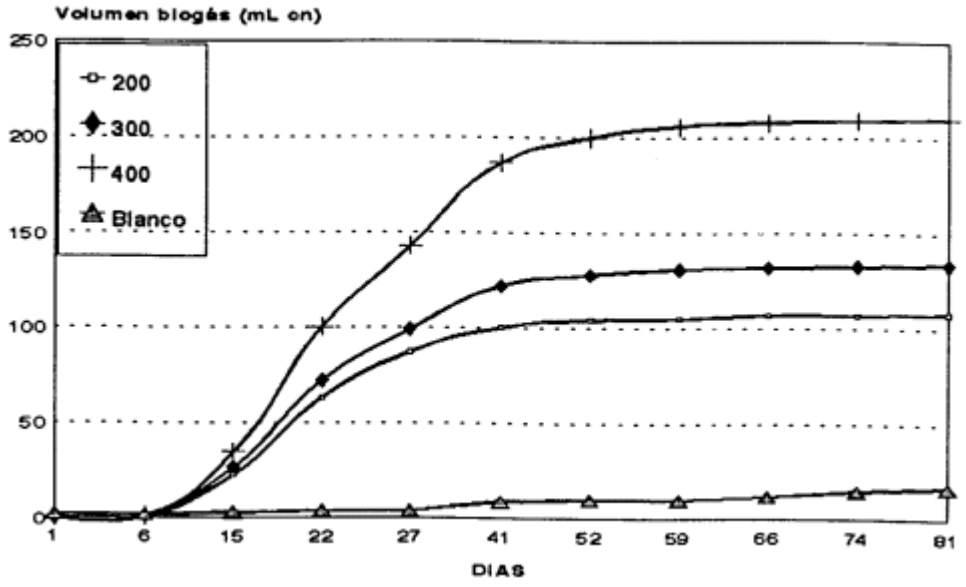


Figura 4.17 Volumen total acumulado del C18Na en función del tiempo para las concentraciones de 200 a 400 ppm de C a 35 ºC

Tabla 4.34 Biodegradación potencial del laurato y estearato sódico en lodo digerido a 35 ºC.

Compuesto	Concentración (mg C/L)	Replicados	Dias	Biodegración (%)
C-12Na	200	3	105	100
	400	2	105	100
C-18Na	200	3	81	100
	300	1	81	100
	400	2	81	100

4.5.2.2. Experimento a 55ºC

En la figura 4.18 y 4.19 se representa respectivamente el volumen en condiciones normales frente al tiempo a lo largo del experimento del estearato sódico y del laurato sódico para las concentraciones de 200 y 400 ppm de C.

Las medidas de las presiones que se han obtenido en este ensayo se muestran en las tablas 6.52 y 6.53 del Apéndice para cada uno de los compuestos C12Na y C18Na respectivamente. Y las medidas del carbono ionorgánico disuelto, así como las concentraciones de C_H, C_L y C_V para las distintas concentraciones de los compuestos ensayados se muestran en la tabla 6.54 del Apéndice.

En la tabla 4.33 se muestran la biodegradación obtenida utilizando las expresiones descritas en el apartado 3.2.2.5. En base a los criterios de interpretación del ECETOC el estearato es biodegradable a las concentraciones ensayadas. Y el laurato produce inhibición a las concentraciones ensayadas a 55 ºC. Conviene resaltar que la producción de biogás del blanco es equivalente o incluso algo mayor que en las otras temperaturas ensayadas.

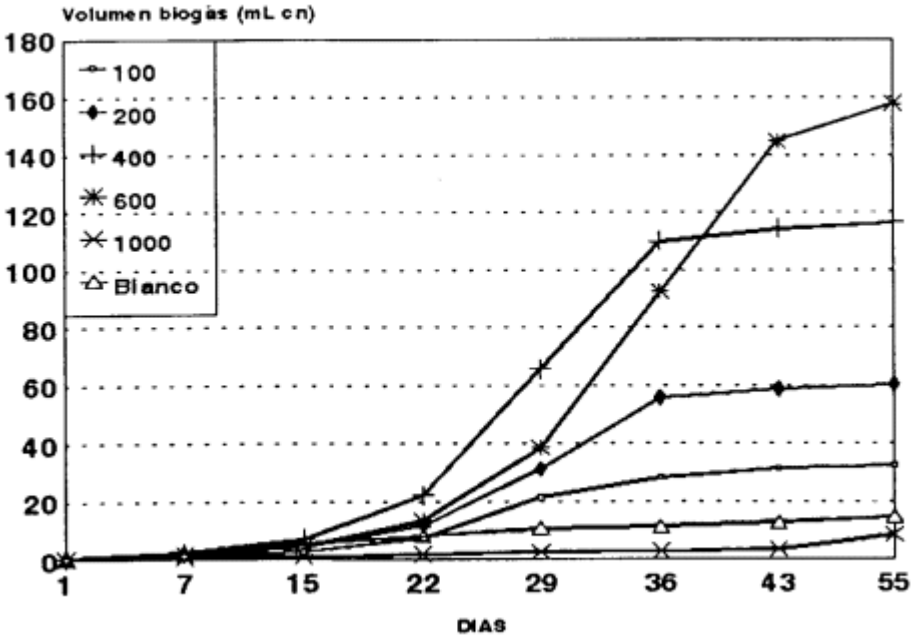


Figura 4.18 Volumen total acumulado del C18Na en función del tiempo para las concentraciones de 200 y 400 ppm de C a 55 ºC

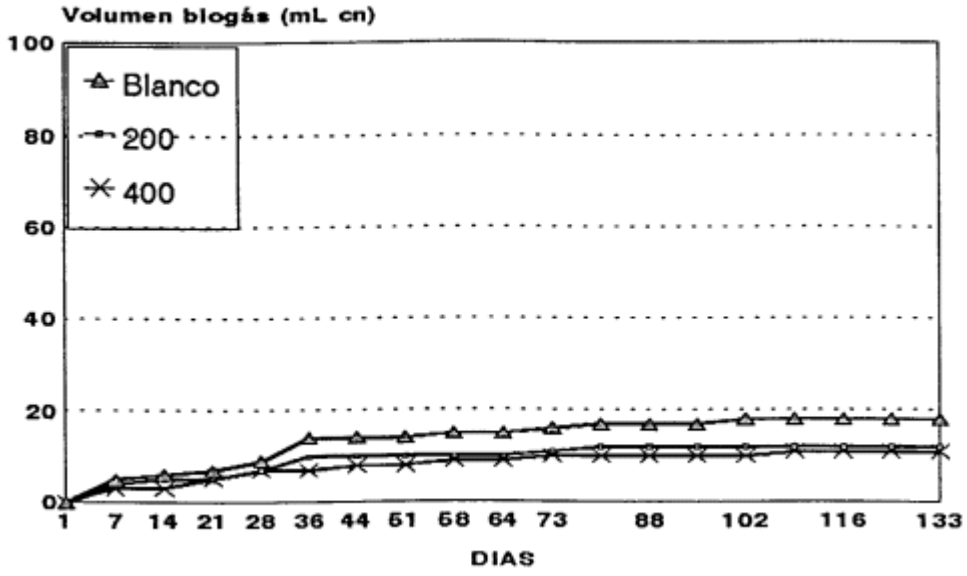


Figura 4.19 Volumen total acumulado del C12Na en función del tiempo para las concentraciones de 200 y 400 ppm de C a 55 ºC

Tabla 4.35 Biodegradación potencial del laurato y estearato sódico en lodo digerido a 55ºC.

Compuesto	Concentración (mg C/L)	Replicados	Dias	Biodegración (%)
C-12Na	200	3	133	0
	400	2	133	1
C-18Na	200	3	123	100
	400	2	123	100

4.5.2.3. Experimento a 20ºC

En la figura 4.20 se representa el volumen en condiciones normales frente al tiempo a lo largo del experimento para el laurato sódico a las concentraciones de 200 y 400 ppm de C y en la figura 4.21 para el estearato sódico para las concentraciones de 200, y 400 ppm de C.

Las medidas de las presiones que se han obtenido en este ensayo se muestran en las tablas 6.55 y 6.56 del Apéndice para cada uno de los compuestos C12Na y C18Na respectivamente.

En la tabla 4.36 se muestra la biodegradación obtenida para las sustancias ensayadas. En base a los criterios de interpretación del método ECETOC el estearato y el laurato son biodegradables a las concentraciones ensayadas. Y las medidas del carbono inorgánico disuelto, así como los valores de C_H, C_L y C_V para las distintas concentraciones de los compuestos ensayados se muestran en la tabla 6.57 del Apéndice.

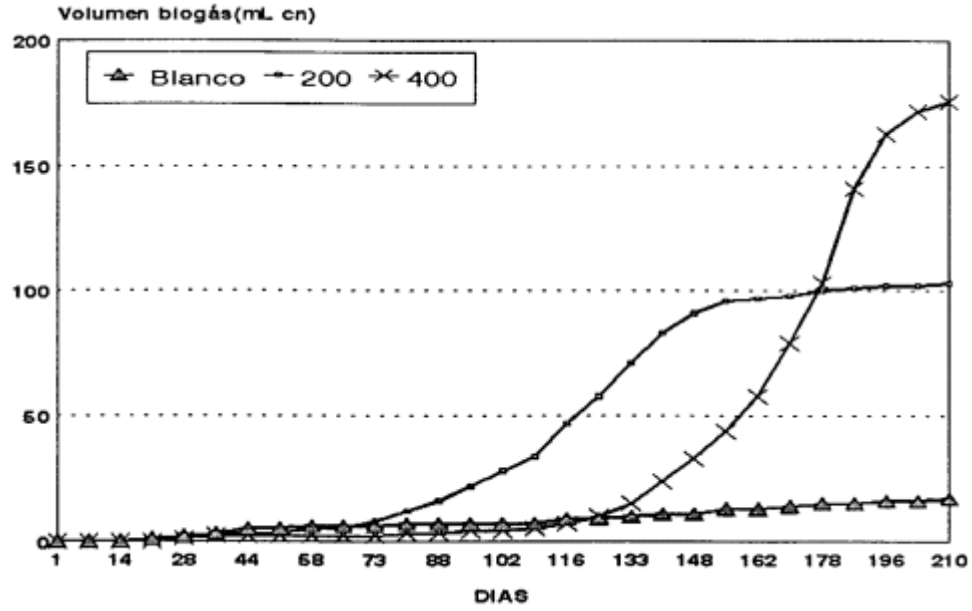


Figura 4.20 Volumen total acumulado del C12Na en función del tiempo para las concentraciones de 200 y 400 ppm de C a 20 ºC

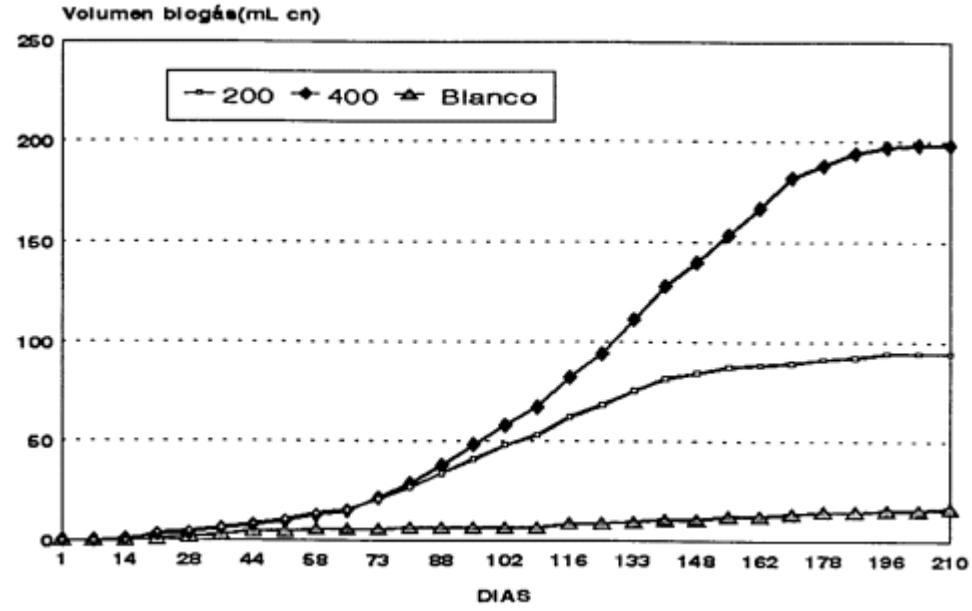


Figura 4.21 Volumen total acumulado del C18Na en función del tiempo para las concentracioens de 200 y 400 ppm de C a 20 ºC

Tabla 4.36 Biodegradación potencial del laurato y estearato sódico en lodo digerido a 20ºC.

Compuesto	Concentración (mg C/L)	Replicados	Dias	Biodegración (%)
C-12Na	200	3	210	100
	400	2	210	100
C-18Na	200	3	210	100
	400	2	210	100

4.5.2.4. Comparación de la biodegradación a distintas temperaturas

La temperatura de 35 ºC es a la que se produce mayor cantidad de biogas y con mayor rapidez.

Se observa que la biodegradabilidad de los jabones ensayados muestra una tendencia semejante a la encontrada por Yoshimura, 1984, es su estudio de la biodegradabilidad de los jabones en aguas de río, encontróque la mayor biodegradación se obtenía a 30 ºC, frente a las otras temperaturas ensayadas de 20 a 40 ºC.

Los volumen obtenidos de gas a 35 ºC en el segundo experimento son comparables a los generados por los compuestos ensayados a las concentraciones de 200 y 400 mg C/L en el primer experimento a la misma temperatura, lo que nos da una idea de la reproductibilidad de este tipo de ensayo. Si bien hay que considerar que el lodo que se utilizópara los dos experimentos a la temperatura de 35 ºC aunque procedía de la misma depuradora no tenía características idénticas.

A 35 ºC la comparación de los volúmenes de biogas generados por los dos compuestos C12Na y C18Na muestra que a la concentración inferior ensayada de 200 mg C/L y 400 mg C/L se producen prácticamente los mismos volúmenes, destacando la evolución de la producción de biogas

de los compuestos estudiados en que el compuesto C12Na presenta un retraso en completar la biodegradación de 30 días respecto al C18Na.

Al comparar las gráficas de producción de biogas del compuesto C18Na a las tres temperatura ensayadas se observa un retraso en alcanzar la biodegradación entre las diferentes temperaturas. Así para la concentración de 200 mg C/L se observa un retraso de 30 días entre la temperatura de 35 ºC y la de 55 ºC. Para la concentración de 400 mg C/L se observa igualmente un retraso entre las curvas de producción de biogas para la temperatura de 35 ºC y 55 ºC de 60 días.

Kotsyurbenko y col, 1993, estudiando la degradación metanogénica de la materia orgánica, encontró que a 15 ºC el proceso de descomposición de ácidos grasos tienen un retraso de 60 dias y el proceso se produce unas 10 veces más lento que cuando el mismo se produce a 28 ºC, y la generación de metano empieza sólo después de 100 días. Los retrasos que encontramos en el producción de gas a 20 ºC en nuestro experimento son del mismo orden que los indicados por Kotsyurbenko.

Comparación de los gráficas de producción de biogas a 35 ºC y a 20 ºC observamos que para los dos compuestos C12Na y C18Na se aprecia una retraso de 100 días en la producción de biogas para los dos concentraciones ensayadas de 200 y 400 mg C/L.

En el experimento realizado a 55 ºC, el compuesto C12Na a las concentraciones de 200 y 400 mg C/L presenta inhibición de formación de biogás. En la tabla 4.37 se presentan los porcentajes de inhibición calculados según se indica en el apartado 3.2.2.4.

Tabla 4.37 Inhibición a 55 ºC

Compuesto	Concen-tración (mgC/L)	Replicados	Días	Vt (mL)	Vc (mL)	Inhibición (%)
C12Na	200	3	133	14	20	26
	400	2	133	12	20	37

4.5.3 Estudio cinético del laurato sódico

Entre las ecuaciones que describen la cinética de degradación debida a microorganismos, se ha seleccionado la ecuación de Monod con la modificación de Andrews, de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.2.2.6.

Para la aplicación del modelo de Andrews a la digestión anaerobia discontinua usando los datos de monitorización obtenidos del método ECETOC, deben tenerse en cuenta las siguientes consideraciones:

1. La expresión general de la reacción que tiene lugar puede representarse por:

$$S + \text{microorganismos} \longrightarrow Y_p\,|\text{biogás}| + Y_x\,|\text{microorganismos}|$$

donde se tienen encuenta los factores de rendimientos (coeficientes estequiométricos) de producción de biogás (Y_p) y micororganismos (Y_x) por cada unidad de sustrato consumido.

2. Si consideramos el coeficiente de rendimiento de biogás tenemos;

$$Y_p(S_o - S) = V_p \qquad (4.1)$$

donde S_o es la concentración incial de sustrato y V_p es el volumen
de biogás generado.

3. La misma consideración sobre el coeficiente de rendimiento de microorganismos nos proporciona:

$$Y_x(S_o - S) = X - X_o \qquad (4.2)$$

donde X_o representa la concentración inicial de microorganismos.

4. El cociente entre las ecuaciones (4.1) y (4.2) nos permite relacionar el volumen de biogás producido y los microorganismos generados:

$$Y_p/Y_x = V_p/(X - X_o) \qquad (4.3)$$

A partir de la ecuación (3.4) propuesta por Andrew se puede llegar a la siguiente relación para calcular la velocidad de producción de biogás

$$dV_p/dt = 1/Y_p\ (\mu_m)(S/(K_s + S + S^2/K_i))\ X \qquad (4.4)$$

en donde:

Y_p	es el factor de rendimiento de biogás
μ_m	es la velocidad de crecimiento máxima
K_s	es una constante cinética
S	es la concentración de sustrato biodegradable remanente
X	es la concentración de masa celular
K_i	es la constante de inhibición

teniendo en cuenta las ecuaciones (4.1) y (4.2) obtenemos finalmente:

$$\frac{dV_p}{dp} = \frac{1}{Y_p}\left(\mu_m \frac{S_o - V_p/Y_p}{K_s+(S_o - V_p/Y_p)+(S_o - V_p/Y_p)^2/K_i}\right)(X_o + Y_x(V_p/Y_p)) \qquad (4.5)$$

Esta ecuación puede ser integrada por el método de Runge - Kutta de 4º orden.

La optimización de los parámetros cinéticos se obtiene mediante el método de Rosembrok, minimizando una función objetivo del tipo

$$F.O. = \Sigma (y_{expi} - y_{teoi})^2 \qquad (4.6)$$

El coeficiente de variación se define como:

$$CV = \left| F.O./(n^o \text{ ptos} - n^o \text{ par}) \right|^{1/2} / V \text{ medio} \qquad (4.7)$$

donde:

n^o ptos = número de puntos
n^o par = número de parámetros
V = volumen de biogás por unidad de volumen de reacción

El método permite calcular numéricamente el óptimo de una función de N variables independientes no restringidas. En nuestro caso permite el ajuste múltiple de las 7 constantes implicadas Y_p (mL biogás/mg C consumido), Y_x (mg microorganismos/ mg C consumido), K_s (mg C/L de lodo), μ_m (días^{-1}), S_o (mg C inicial/ L de lodo), X_o (mg C microorganimso inicial/ L de lodo), K_i (L de lodo/ mg de C). Para los valores iniciales se tuvieron en cuenta estudios de degradación sobre alquil sulfatos (Rodríguez, comunicación personal).

En la figura 4.22 se representan los datos del ajuste correspondiente a todas las concentraciones estudiadas para el compuesto C12Na a 35 ^oC, excepto la concentración de 100 mg/L que produce inhibición. En esta figura se ha representado con línea continua la curva experimental y con línea discontinua la curva teórica para cada una de las concentraciones ensayadas.

De la comparación de la curva teórica y experimental, se observa que el modelo reproduce bastante bien las concentraciones ensayadas. La única concentración en la que el modelo se separa más de la curva experimental es en la evolución del blanco. El modelo permite también simular el retraso que se produce en la curva de producción correspondiente a 600 mg C/L.

En la tabla 4.38 se muestran valores de los parámetros obtenidos en el ajuste para el compuesto C12Na considerando todas las concentraciones ensayadas. Como estos parámetros son válidos para todas las concentraciones, el modelo puede ser usado para correlacionar y predecir valores intermedios.

En la tabla 6.58 del Apéndice se presentan los valores experimentales y calculados del ajuste para cada concentración del compuesto C12Na.

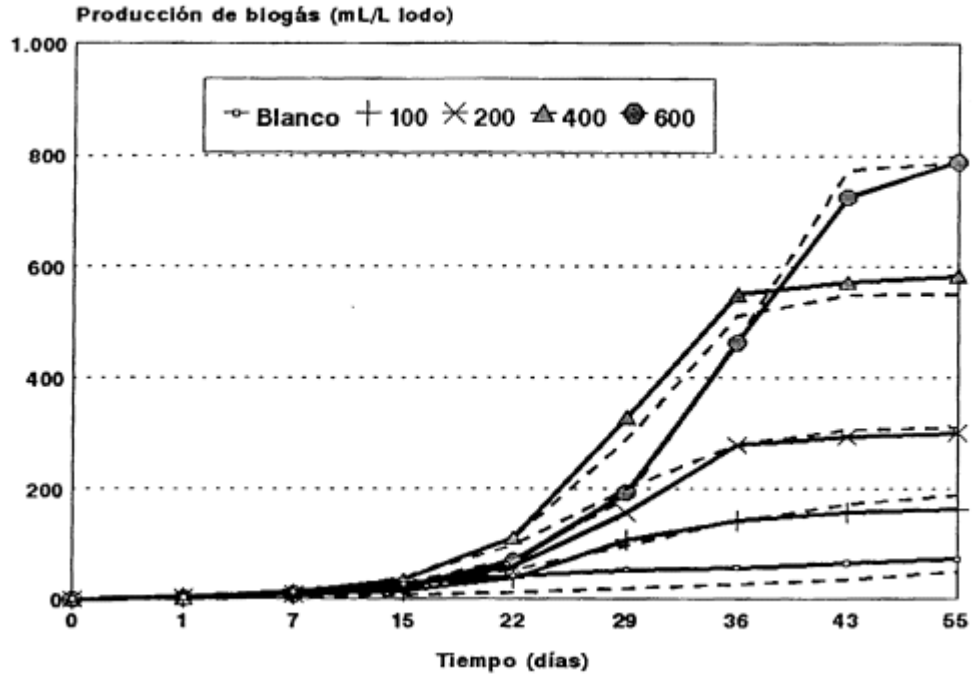


Figura 4.22 Ajuste del compuesto C12Na

Tabla 4.38 Parámetros de ajuste del compuesto C12Na

DATO	VALOR
Nº de valores ajustados	45
F.O. (Función objetivo)	16830
CV (%)	2.35
Y_p (mL biogás/mg C consumido)	1.17
Y_x (mg microorganismos/ mg C consumido)	1.34
K_s (mg de C/ L de lodo)	3138
μ_m (días $^{-1}$)	2.41
S_o (mg C inicial/ L de lodo)	743
X_o (mg C microorganismo inicial/L de lodo)	8.24
K_i (L de C/ L de lodo)	41.7

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la presencia de jabones en distintas matrices ambientales, su eliminación en plantas industriales de tratamiento de aguas residuales, y en plantas experimentales, así como en los experimentos de laboratorio diseñados para conocer la biodegradabilidad de los jabones y su dependencia de la concentración y de la temperatura, se deducen las siguientes conclusiones:

1. En las plantas de tratamiento de aguas residuales se ha encontrado presencia de jabón en concentraciones de 20 a 30 mg/g ss en los lodos digeridos y de 90 a 100 mg/g ss en los lodos sin digerir.

2. Las principales sales de ácidos grasos encontrados en los lodos son las sales de los ácidos saturados mirístico, palmítico, esteárico y de los insaturados oleico y linolénico.

3. Los métodos que se proponen para cuantificar la reducción de jabones en la línea de lodos de las EDARs conducen a resultados similares. Se ha encontrado una elevada reducción de jabones, del orden del 80%. Los porcentajes de distribución de las cadenas de ácidos grasas insaturadas es mayor en los lodos digeridos que en los lodos sin digerir. Asimismo los porcentajes de los ácidos grasos saturados son mayores en el lodo sin digerir que en los digeridos.

4. En los campos enmendados con lodo se ha encontrado jabón en concentraciones comprendidas entre 1,46 a 0,47 mg/g ss. Observándose una disminución en el jabón contenido en el suelo conforme aumentan el tiempo transcurrido desde el abonado. Durante los primeros 34 días la reducción de jabón en el suelo es muy acusada, posteriormente hasta los 149 días la reducción continúa pero esta no es tan pronunciada. Se ha encontrado una vida media para la degradación del jabón en el campo estudiado de 161 días.

5. Las concentraciones de jabón encontradas en los sedimentos marinos analizados están comprendidas entre 0,083 a 0,154 mg/g ss. Respecto a las concentraciones en capas más profundas se observa una cierta tendencia a la disminución de las concentraciones de jabón con la profundidad, semejante a la observada para la materia orgánica. En cuanto a las concentraciones encontradas alrededor del vertido, no se observa una clara reducción de las concentraciones a partir del punto de vertido, aunque las concentraciones más elevadas si se encuentran en las proximidades del mismo.

6. En los experimentos en los digestores de laboratorio se han obtenido un porcentaje de eliminación de jabón del 71% al 80%, que son del

mismo orden de magnitud que los encontrados en la EDAR. También se ha comprobado que el aumento del tiempo de residencia de los digestores de 26 a 60 días no representa un aumento del porcentaje de eliminación de jabón en los digestores. Además se observa la misma tendencia en la distribución de jabones entre el lodo de alimento y los lodos digeridos que en la distribución en la EDAR.

7. En los ensayos de digestión anaerobia utilizando el procedimiento de ECETOC se ha encontrado que el compuestos C18Na a 35 ºC es biodegradable entre las concentraciones de 100 a 800. Y el compuesto C12Na a la misma temperatura y en concentraciones de 100 a 600 mg C/L también es biodegradable.

Se ha encontrado que el compuesto C12Na a la concentración de 1000 mg C/L presenta inhibición en la producción de biogás a 35 ºC.

En relación con las temperaturas estudias 20 ºC, 35 ºC y 55 ºC, la temperatura a la que se obtiene producción de biogás con mayor rapidez es a 35 ºC, posteriormente la de 55 ºC y por último la de 20 ºC.

Se ha observado que la temperatura de 55 ºC produce inhibición en la producción de biogás para el componente C12Na durante los 133 días de observación del experimento a esta temperatura para las dos concentraciones ensayadas.

8. Fuera de la temperatura a la que se encuentran adaptadas las bacterias del inóculo, la producción de biogás desciende y el tiempo que necesitan las bacterias para adaptarse a la nueva temperatura producen un retraso considerable en la producción de biogás, que es mayor cuando inferior es la temperatura. Respecto a la temperatura de 35 ºC, los retrasos que presentan la producción de biogás a 20 ºC y a 55 ºC están comprendidos entre 60 a 100 días.

No obstante la generación de biogás en los blancos se ve poco afectada por las temperaturas.

9. Se ha aplicado la ecuación de Monod modificada por Andrew a la correlación de las cinéticas de biodegradación a 35 ºC para el compuesto C12Na. Se observa que el modelo reproduce bastante bien todas concentraciones ensayadas, representando incluso el retraso obtenido en algunos casos. Con los parámetros obtenidos en la correlación se podrán simular curvas cinéticas para concentraciones intermedias.

6. APENDICE

Tabla 6.1 Caudales del periodo I

Fecha	Entrada (m^3/día)	Calderas (m^3/día)	Chimenea (m^3/día)
1	87	1205	
2	71	1223	7802
3	262	1235	1545
4	326	1141	1414
5	5	1101	619
6	273	1027	1836
7	357	1188	2739
8	268	980	2765
9	256	1049	2829
10	206	1085	2399
11	213	1126	2326
12	193	1119	2156
13	239	1127	2379
14	141	1015	2280
15	242	1125	2184
16	80	1124	1631
17	234	1111	2045
18	276	1113	2175
19	217	1015	975
20	280	910	332
21	149	1406	1899
22	235	1280	2212
23	201	1034	2312
24	174	1146	1956
25	208	1206	2169
26	196	1369	1863
27	246	1209	2586
28	223	1629	1551
29	205	1612	2330
30	220	1622	2203
MEDIA	209,4	1184,4	2190,0

Tabla 6.2 Caudales del periodo II

Fecha	Entrada (m^3/día)	Calderas (m^3/día)	Chimenea (m^3/día)
1	184	1629	1881
2	298	1636	2545
3	137	1595	2158
4	115	1602	1505
5	109	1577	1005
6	142	1288	1256
7	171	1539	959
8	131	1518	624
9	348	1586	909
10	176	1595	1181
11	196	1624	692
12	174	1634	530
13	209	1654	611
14	162	1326	1483
15	212	1380	1313
16	199	1240	1296
17	173	1272	1154
18	161	1317	1236
19	225	1258	1924
20	214	1331	1205
21	194	1892	1611
22	205	1575	343
23	356	1739	792
24	236	1633	2190
25	275	1635	1225
26	176		
27	246	1715	1573
MEDIA	200,9	1530,3	1276,9

Tabla 6.3 Sólidos totales y Cenizas. Entrada del I Muestreo

MUESTRA	% Sol. Totales	% Cenizas
1	4,72	25,07
2	5,00	26,51
3	5,23	24,94
4	4,91	27,59
5	5,09	24,85
6	5,84	24,65
7	4,83	28,72

Tabla 6.4 Sólidos totales y Cenizas. Salida del I Muestreo

MUESTRA	% Sol. Totales	% Cenizas
1	3,49	36,75
2	3,40	38,11
3	3,55	34,44
4	3,47	34,84
5	3,79	36,36
6	3,68	35,59
7	3,66	35,73

Tabla 6.5 Sólidos totales y Cenizas. Entrada del II Muestreo

MUESTRA	% Sol. Totales	% Cenizas
1	5,04	26,95
2	5,36	25,62
3	4,48	26,47
4	6,42	26,54
5	6,14	25,66
6	5,00	27,46
7	4,48	27,87

Tabla 6.6 Sólidos totales y Cenizas. Salida del II Muestreo

MUESTRA	% Sol. Totales	% Cenizas
1	3,34	38,32
2	3,37	37,31
3	3,78	38,41
4	3,65	35,41
5	3,70	35,09
6	3,24	38,09
7	3,57	38,79

Tabla 6.7 Concentraciones de jabón (mg/g ss). Entrada Muestreo I.

	C12	C14	C16.1	C18.2	C16	C18.1	C18	TOTAL
III	10,99	4,43	2,20	5,66	28,17	9,98	17,79	79,21
IV	14,73	6,00	5,85	7,87	36,73	16,83	18,38	106,40
V	11,30	5,33	3,56	4,72	24,93	17,22	19,91	86,97
VI	15,77	7,39	3,48	4,65	34,14	19,99	24,80	110,22
VII	10,97	3,78	2,48	8,06	27,32	12,88	16,76	82,26

Tabla 6.8 Concentraciones de jabón (mg/g ss). Salida Muestreo I.

	C12	C14	C16.1	C18.2	C16	C18.1	C18	TOTAL
II	1,82	1,37	0,87	3,36	9,97	4,42	3,91	25,73
IV	3,05	1,21	1,58	5,35	6,22	7,64	1,82	26,86
V	1,59	1,47	2,17	2,36	9,29	7,13	3,39	27,39
VI	1,62	1,45	2,12	2,44	9,74	6,88	3,03	27,29
VII	1,55	1,24	1,83	2,39	7,99	6,59	2,64	24,22

Tabla 6.9 Concentraciones de jabón (mg/ g ss). Entrada Muestreo II.

	C12	C14	C16.1	C18.2	C16	C18.1	C18	TOTAL
II	17,74	4,15	3,70	11,50	22,48	18,84	8,92	87,33
III	17,01	3,96	2,46	8,62	18,28	14,36	8,30	72,98
V	19,99	2,93	3,38	13,32	21,89	19,13	5,26	85,89
VI	18,54	4,73	5,12	6,95	29,15	27,12	9,70	101,32
VII	28,80	5,77	3,99	14,44	46,14	22,61	13,00	134,75

Tabla 6.10 Concentraciones de jabón (mg/g ss). Salida Muestreo II.

	C12	C14	C16.1	C18.2	C16	C18.1	C18	TOTAL
I	2,08	1,22	1,48	3,59	7,39	8,43	2,52	26,71
II	1,79	1,20	1,45	4,49	7,27	7,98	2,25	26,43
V	5,47	1,44	1,54	6,25	8,37	9,30	2,46	34,83
VI	3,12	2,06	4,01	3,52	11,03	12,51	3,10	39,33
VII	2,78	1,40	1,01	3,81	7,97	6,16	2,83	25,96

Tabla 6.11 Distribución de jabón (%). Entrada Muestreo I

	C12	C14	C16.1	C18.2	C16	C18.1	C18
III	13,87	5,59	2,77	7,14	35,56	12,60	22,46
IV	13,84	5,64	5,49	7,40	34,52	15,82	17,28
V	12,99	6,13	4,10	5,43	28,66	19,80	22,89
VI	14,31	6,71	3,16	4,22	30,97	18,14	22,50
VII	13,33	4,60	3,02	9,80	33,21	15,66	20,38

Tabla 6.12 Distribución de jabón (%). Salida Muestreo I

	C12	C14	C16.1	C18.2	C16	C18.1	C18
II	7,09	5,33	3,39	13,07	38,75	17,16	15,21
IV	11,35	4,50	5,86	19,91	23,15	28,45	6,77
V	5,79	5,36	7,93	8,62	33,90	26,03	12,37
VI	5,95	5,30	7,78	8,96	35,70	25,19	11,11
VII	6,41	5,10	7,55	9,85	32,98	27,21	10,90

Tabla 6.13 Distribución de jabón (%). Entrada Muestreo II

	C12	C14	C16.1	C18.2	C16	C18.1	C18
II	20,31	4,75	4,23	13,17	25,74	21,57	10,22
III	23,30	5,42	3,38	11,81	25,05	19,68	11,37
V	23,27	3,41	3,93	15,50	25,49	22,27	6,13
VI	18,30	4,67	5,06	6,86	28,77	26,77	9,57
VII	21,37	4,28	2,96	10,72	34,24	16,78	9,65

Tabla 6.14 Distribución de jabón (%). Salida Muestreo II

	C12	C14	C16.1	C18.2	C16	C18.1	C18
I	7,80	4,58	5,53	13,43	27,66	31,57	9,43
II	6,77	4,54	5,49	17,00	27,49	30,19	8,51
V	15,69	4,12	4,43	17,93	24,04	26,71	7,06
VI	7,94	5,23	10,19	8,94	28,04	31,80	7,88
VII	10,71	5,40	3,91	14,66	30,71	23,71	10,90

Tabla 6.15 Caudales de sólido seco

Muestra	Corriente	Sólidos Totales (Kg ss/día)	Sólidos Volatiles (Kg ss/día)	Cenizas (Kg/día)
I	Entrada	10658	7883	2775
	Salida	7370	4718	2652
II	Entrada	10607	7780	2827
	Salida	6967	4365	2602

Tabla 6.16 Humedades medias del campo (%)

MUESTREO	HUMEDAD (%)
I superficial	11,2
I profundo	3,2
II superficial	9,7
II profundo	2,7
III superficial	6,0
III profundo	10,8
IV	3,8

Tabla 6.17 Distribución granulométrica del campo

MUESTREO	Fracción < 1,4 mm	Fracción >1,4 mm
I	46,5	53,5
II	40,5	59,5
III	46,2	53,8
IV	51,7	48,3

Tabla 6.18 Concentración de jabón (mg/g ss) en el campo antes de abonar

PTO	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18	TOTAL
I	0,18	0,07	0,03	0,04	0,17	0,00	0,03	0,54
II	0,10	0,04	0,01	0,02	0,11	0,01	0,02	0,33
III	0,14	0,13	0,21	0,07	0,33	0,04	0,09	1,01
IV	0,12	0,07	0,02	0,03	0,13	0,02	0,02	0,42

Tabla 6.19 Concentración de jabón (mg/g ss). Muestreo I

PTO	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18	TOTAL
I	0,22	0,16	0,12	0,14	0,36	0,19	0,15	1,33
II	0,17	0,11	0,08	0,05	0,25	0,09	0,09	0,84
III	0,42	0,24	0,28	0,16	0,49	0,40	0,20	2,20

Tabla 6.20 Concentración de jabón (mg/g ss). Mue streo II

PTO	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18	TOTAL
I	0,11	0,07	0,01	0,05	0,2	0,01	0,06	0,51
II	0,07	0,08	0,08	0,04	0,14	0,07	0,03	0,51
III	0,14	0,14	0,07	0,15	0,34	0,29	0,12	1,25

Tabla 6.21 Concentración de jabón (mg/g ss). Muestreo III

PTO	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18	TOTAL
I	0,11	0,1	0,05	0,08	0,25	0,05	0,05	0,69
II	0,14	0,08	0,03	0,04	0,19	0,05	0,04	0,57
III	0,29	0,13	0,08	0,04	0,11	0,06	0,06	0,77

Tabla 6.22 Concentración de jabón (mg/g ss). Muestreo IV

PTO	C12	C14	C16.1	C18.2	C16	C18.1	C18	TOTAL
II	0,20	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,25
III	0,11	0,08	0,06	0,12	0,20	0,06	0,05	0,66
IV	0,09	0,07	0,04	0,03	0,19	0,04	0,05	0,50

Tabla 6.23 Variación de los parámetros de operación digestor 1

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/dia)
03-Nov-93				
04-Nov-93				
05-Nov-93				
06-Nov-93	6.28		0.3	0
07-Nov-93	6.74		0.2	0
08-Nov-93	6.28	-379	0.1	349
09-Nov-93	6.3	-154	0.3	420
10-Nov-93	7.31	-103		711
11-Nov-93	7.13	-184		865
12-Nov-93	6.36	-167	0.2	890
13-Nov-93	6.6	-145	0.2	943
14-Nov-93	6.73	-176	0.1	942
15-Nov-93	6.83	-186	0.1	951
16-Nov-93	6.89		0.1	1435
17-Nov-93	7.15		0.2	1372
18-Nov-93	7.25	-72	0.2	1490
19-Nov-93	7.12	-143		
20-Nov-93	7.23	-154	0.2	1500
21-Nov-93	6.92	-64	0.1	1500
22-Nov-93	6.91		0.1	1500
23-Nov-93	7.09			1472
24-Nov-93	6.89			1691
25-Nov-93	7.06			1648

Tabla 6.23 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/día)
26-Nov-93	6.93		0.2	1177
27-Nov-93	7.1	-97		984
28-Nov-93			0.2	957
29-Nov-93	7	-109	0.2	945
30-Nov-93	7.03	-128		979
01-Dic-93	7.1			954
02-Dic-93	6.71	-15		951
03-Dic-93	6.72			924
04-Dic-93	6.74			877
05-Dic-93	7.7	-151		856
06-Dic-93	7.8			788
07-Dic-93	7.51			898
08-Dic-93	7.8	-99		821
09-Dic-93	7.8	-120		724
10-Dic-93	7.8			740
11-Dic-93	7.7	-104		637
12-Dic-93	7.9	-79		688
13-Dic-93				
14-Dic-93				
15-Dic-93				
16-Dic-93				
17-Dic-93				
18-Dic-93	7.7	-275		650
19-Dic-93	7.9	-267		578
20-Dic-93	7.9	-265		702
21-Dic-93	7.7	-147		727
22-Dic-93		-147		826
23-Dic-93				817
24-Dic-93	7.5	-196		916
25-Dic-93				
26-Dic-93	7.2	-198		1110
27-Dic-93				
28-Dic-93	7.3	-223		780
29-Dic-93				
30-Dic-93	7.3	-231		862
31-Dic-93				

Tabla 6.23 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/dia)
01-Ene-94	7.4	-239		1809
02-Ene-94				535
03-Ene-94	7.4	-241		2657
04-Ene-94				2470
05-Ene-94	7.4	-243		955
06-Ene-94				3364
07-Ene-94	7.2	-235		1209
08-Ene-94	7.3	-221		2123
09-Ene-94	7.3	-221		2474
10-Ene-94	7.9	-208		2150
11-Ene-94	7.7		0.1	2289
12-Ene-94	7.6	-235		2314
13-Ene-94	7.3	-230	0.1	2223
14-Ene-94	7.6	-205	0.1	2613
15-Ene-94	7.5	-215		2540
16-Ene-94	7.8	-215		1258
17-Ene-94	7.5	-240		1185
18-Ene-94	7.7			1217
19-Ene-94	8			2161
20-Ene-94	7.9			1577
21-Ene-94				1382
22-Ene-94	7.8			1249
23-Ene-94	7.7	-218		1297
24-Ene-94	7.6	-211		1253
25-Ene-94				1193
26-Ene-94	7.7			1051
27-Ene-94				534
28-Ene-94	7.7			534
29-Ene-94	7.5			514
30-Ene-94	7.4			1148
31-Ene-94	7.9	-230		1464
01-Feb-94	7.8	-220		1823
02-Feb-94	7.6	-215		2101
03-Feb-94				2412
04-Feb-94	7.7	-172		2492
05-Feb-94				2498

Tabla 6.23 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	G.D. (mg/L)	Vgas (mL/día)
06-Feb-94				2461
07-Feb-94				1858
08-Feb-94				1901
09-Feb-94				1867
10-Feb-94	7.6	-217		2711
11-Feb-94	7.35	-169		2702
12-Feb-94				2499
13-Feb-94				2695
14-Feb-94	7.48	-110		2635
15-Feb-94	7.39	-150		2873
16-Feb-94				2511
17-Feb-94	7.5	-180		2259
18-Feb-94	7.5			2240
19-Feb-94	7.4	-205		2235
20-Feb-94				2386
21-Feb-94				2334
22-Feb-94	7.4	-165		2114
23-Feb-94				2145
24-Feb-94				2059
25-Feb-94	7.5	-170		1980
26-Feb-94				2125
27-Feb-94				2390
28-Feb-94	7.6			2203
01-Mar-94				2507
02-Mar-94	7.6			2152
03-Mar-94				2397
04-Mar-94	7.8			2711
05-Mar-94				2886
06-Mar-94	7.9	-123		2881
07-Mar-94				2549
08-Mar-94	7.5	-120		
09-Mar-94				2625
10-Mar-94				1636
11-Mar-94	8.1	-170		2048
12-Mar-94				2570
13-Mar-94				1965

Tabla 6.23 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/dia)
14-Mar-94	7.9	-150		1923
15-Mar-94				1957
16-Mar-94				
17-Mar-94	7.8	-125		
18-Mar-94				2398
19-Mar-94				2406
20-Mar-94	7.9	-128		1884
21-Mar-94				2075
22-Mar-94				2059
23-Mar-94	7.9	-139		2045
24-Mar-94				
25-Mar-94				2065
26-Mar-94				1857
27-Mar-94				2113
28-Mar-94	8			1820
29-Mar-94	7.92	17		1912
30-Mar-94	7.5	-126		2363
31-Mar-94				2263
01-Abr-94				2585
02-Abr-94				2688
03-Abr-94				2408
04-Abr-94				2749
05-Abr-94				2454
06-Abr-94	7.5	-105		2556
07-Abr-94				2586
08-Abr-94	7.4	-64		2655
09-Abr-94				1954
10-Abr-94	7.4			1921
11-Abr-94	7.3			1984
12-Abr-94				1876
13-Abr-94				1820
14-Abr-94				1986
15-Abr-94				1811
16-Abr-94	7.4			1240
17-Abr-94	7.4			
18-Abr-94	7.7			

Tabla 6.23 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/día)
19-Abr-94	7.6			2541
20-Abr-94	7.5			2095
21-Abr-94	7.5			1900
22-Abr-94	7.7			1814
23-Abr-94				1901
24-Abr-94				1402
25-Abr-94	7.7			1442
26-Abr-94	7.5			1272
27-Abr-94	7.4			1458
28-Abr-94	7.8			1372
29-Abr-94	7.7			1309
30-Abr-94				1195
01-May-94				1465
02-May-94	7.7	-312		1440
03-May-94				1260
04-May-94				1380
05-May-94				1073
06-May-94	7.6	-335		1210
07-May-94				1450

Tabla 6.24 Variación de los parámetros de operación digestor 2

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/dia)
03-Nov-93				
04-Nov-93				
05-Nov-93				
06-Nov-93	6.19		0.2	80
07-Nov-93	6.67		0.2	
08-Nov-93	6.37	-182	0.2	
09-Nov-93	6.4	-165	0.2	
10-Nov-93	7.32	-159		404
11-Nov-93	7.16	-203		611
12-Nov-93	6.3	-164	0.2	478
13-Nov-93	6.54	-192	0.2	250
14-Nov-93	6.61	-187	0.2	283
15-Nov-93	6.74	-197	0.2	219
16-Nov-93	6.74		0.2	200
17-Nov-93	7.18		0.1	600
18-Nov-93	7.08	-116	0.3	
19-Nov-93	7.08	-169		788
20-Nov-93	7.34	-130	0.2	680
21-Nov-93				828
22-Nov-93	6.91		0.2	755
23-Nov-93	7.08			779
24-Nov-93	6.9			879
25-Nov-93	7.22			691
26-Nov-93	6.93	-128	0.2	458
27-Nov-93	7.15	-149		368
28-Nov-93			0.2	153
29-Nov-93	7.03	-169	0.2	227
30-Nov-93	6.93	-165		320
01-Dic-93	7.1			214
02-Dic-93	6.76	-68		76
03-Dic-93	6.73			
04-Dic-93	6.71			76
05-Dic-93	7.7	-178		209

Tabla 6.24 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/día)
06-Dic-93	7.47			253
07-Dic-93	7.6	-121		153
08-Dic-93	7.7	-122		205
09-Dic-93	7.7			133
10-Dic-93	7.7			124
11-Dic-93	7.7	-30		76
12-Dic-93	7.8	-93		110
13-Dic-93				
14-Dic-93				
15-Dic-93				
16-Dic-93				
17-Dic-93				
18-Dic-93	7.6	-276		
19-Dic-93	7.6	-232		
20-Dic-93	7.7	-278		231
21-Dic-93	7.5	-162		104
22-Dic-93		-163		104
23-Dic-93				144
24-Dic-93	7.6	-216		89
25-Dic-93				
26-Dic-93	7.5	-204		169
27-Dic-93				
28-Dic-93	7.4	-223		
29-Dic-93				
30-Dic-93	7.6	-223		
31-Dic-93				
01-Ene-94	7.6	-236		932
02-Ene-94				638
03-Ene-94	7.5	-248		2383
04-Ene-94				
05-Ene-94	7.6	-245		1107
06-Ene-94				2682
07-Ene-94	7.3	-242		1104
08-Ene-94	7.4	-230		1606

Tabla 6.24 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/dia)
09-Ene-94	7.3	-231		1905
10-Ene-94	7.6	-210		1650
11-Ene-94	7.7		0.1	1686
12-Ene-94	7.4	-252		1889
13-Ene-94	7.2	-250	0.1	1695
14-Ene-94	7.5	-225	0.1	2002
15-Ene-94	7.5	-233		1965
16-Ene-94	7.9	-220		1162
17-Ene-94	7.8	-245		1002
18-Ene-94	7.6			1034
19-Ene-94	7.8			1640
20-Ene-94	7.7			1267
21-Ene-94				1151
22-Ene-94	7.7			1070
23-Ene-94	7.7	-216		1097
24-Ene-94	7.5	-222		1069
25-Ene-94				995
26-Ene-94	7.9			959
27-Ene-94				592
28-Ene-94	76			592
29-Ene-94	7.5			604
30-Ene-94	7.4			1029
31-Ene-94	7.7	-240		1290
01-Feb-94	7.6	-236		1600
02-Feb-94	7.4	-215		1791
03-Feb-94				1991
04-Feb-94	7.5	-173		1833
05-Feb-94				1859
06-Feb-94				1769
07-Feb-94				1389
08-Feb-94				1469
09-Feb-94				1426
10-Feb-94	7.6	-170		2026
11-Feb-94	7.3	-179		2118

Tabla 6.24 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/día)
12-Feb-94				2169
13-Feb-94				1885
14-Feb-94	7.34	-147		2013
15-Feb-94	7.33	-167		2100
16-Feb-94				1608
17-Feb-94	7.35	-215		1722
18-Feb-94	7.3			1598
19-Feb-94	7.35	-212		1693
20-Feb-94				1798
21-Feb-94				1785
22-Feb-94	7.2			1611
23-Feb-94				1661
24-Feb-94				1634
25-Feb-94	7.2			1528
26-Feb-94				1686
27-Feb-94				1851
28-Feb-94	7.5			1662
01-Mar-94				2080
02-Mar-94	7.3			1630
03-Mar-94				1921
04-Mar-94	7.7			2093
05-Mar-94				2176
06-Mar-94	7.6	-200		2109
07-Mar-94				1921
08-Mar-94	7.8	-192		1886
09-Mar-94				1550
10-Mar-94				1589
11-Mar-94	8	-175		1602
12-Mar-94				1902
13-Mar-94				1474
14-Mar-94	7.8	-167		1448
15-Mar-94				
16-Mar-94				1270
17-Mar-94	7.7	-180		1460
18-Mar-94				1526

Tabla 6.24 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/dia)
19-Mar-94				1428
20-Mar-94	7.7	-110		1546
21-Mar-94				1603
22-Mar-94				1672
23-Mar-94	7.8	-125		1623
24-Mar-94				1417
25-Mar-94				1704
26-Mar-94				1430
27-Mar-94				1674
28-Mar-94	7.8	-77		1422
29-Mar-94	7.8			1467
30-Mar-94	7.4	-98		1850
31-Mar-94				1829
01-Abr-94				2053
02-Abr-94				2123
03-Abr-94				2000
04-Abr-94				2160
05-Abr-94				1915
06-Abr-94	7.3			1898
07-Abr-94				1907
08-Abr-94	7.3	-112		2041
09-Abr-94				1713
10-Abr-94	7.35	-142		1670
11-Abr-94	7.25	-118		1526
12-Abr-94				1550
13-Abr-94				1479
14-Abr-94				1513
15-Abr-94				1507
16-Abr-94	7.3	-113		1399
17-Abr-94	7.3	-118		
18-Abr-94	7.6	-100		
19-Abr-94	7.7	-184		1568
20-Abr-94	7.7	-77		1659
21-Abr-94	7.4	-144		1481
22-Abr-94	7.6	-167		1365

Tabla 6.24 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/dia)
23-Abr-94				1640
24-Abr-94				1580
25-Abr-94				1522
26-Abr-94	7.8	-118		1569
27-Abr-94	7.7	-103		1808
28-Abr-94	7.7	-181		1512
29-Abr-94	7.7	-189		1323
30-Abr-94				1358
01-May-94				1490
02-May-94	7.8	-305		1480
03-May-94				1345
04-May-94				1685
05-May-94				1130
06-May-94	7.8	-235		1850
07-May-94				1945

Tabla 6.25 Variación de los parámetros de operación digestor 3

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/dia)
03-Nov-93				
04-Nov-93				
05-Nov-93				
06-Nov-93	6.03		0.2	628
07-Nov-93	6.66		0.2	505
08-Nov-93	6.48	-168	0.2	368
09-Nov-93	6.34	-158	0.2	205
10-Nov-93	7.51	-147		357
11-Nov-93	6.99	-195		460
12-Nov-93	6.23	-155	0.2	525
13-Nov-93	6.52	-189	0.2	717
14-Nov-93	6.56	-196	0.2	772
15-Nov-93	6.69	-202	0.3	751
16-Nov-93	6.57		0.1	1040
17-Nov-93	7.18		0.1	1105
18-Nov-93	7.17		0.2	1170
19-Nov-93	7.05	-148		1230
20-Nov-93	7.45		0.2	1300
21-Nov-93	6.84		0.5	1300
22-Nov-93	6.94		0.2	1300
23-Nov-93	7.2			1553
24-Nov-93	6.99			1790
25-Nov-93	7.28			1460
26-Nov-93	9.97	-94	0.2	1148
27-Nov-93	7.18	40		943
28-Nov-93			0.2	787
29-Nov-93		-7	0.2	746
30-Nov-93	7.48	31		857
01-Dic-93	7.21			779
02-Dic-93	6.95	85		732
03-Dic-93	6.83			690
04-Dic-93				664
05-Dic-93	7.8	-176		504

Tabla 6.25 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/dia)
06-Dic-93	8			449
07-Dic-93	7.47			478
08-Dic-93	7.8	-103		439
09-Dic-93	7.95	-109		572
10-Dic-93	8			468
11-Dic-93	8	-120		390
12-Dic-93	8	-29		353
13-Dic-93				
14-Dic-93				
15-Dic-93				
16-Dic-93				
17-Dic-93				
18-Dic-93	7.8	-219		287
19-Dic-93	7.8	-154		
20-Dic-93	8	-198		452
21-Dic-93	7.8	-53		425
22-Dic-93		51		456
23-Dic-93				
24-Dic-93	7.7	-186		525
25-Dic-93				
26-Dic-93	7.4	-181		941
27-Dic-93				
28-Dic-93	7.4	-188		866
29-Dic-93				
30-Dic-93	7.4	-140		947
31-Dic-93				
01-Ene-94	7.5	-224		414
02-Ene-94				188
03-Ene-94	7.5	-241		1215
04-Ene-94				975
05-Ene-94	7.6	-231		420
06-Ene-94				
07-Ene-94	7.3	-235		1142
08-Ene-94	7.5	-231		1104
09-Ene-94	7.4	-224		1218

Tabla 6.25 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/dia)
10-Ene-94	7.8	-165		994
11-Ene-94	7.9		0.1	1169
12-Ene-94	7.6	-215		1242
13-Ene-94	7.5	-210		1152
14-Ene-94	7.8			1297
15-Ene-94	7.7			1237
16-Ene-94	7.9	-160		951
17-Ene-94	8	-160		722
18-Ene-94	8			754
19-Ene-94	8			1051
20-Ene-94	8			958
21-Ene-94				864
22-Ene-94	7.9			775
23-Ene-94	7.9	-182		787
24-Ene-94	7.8	-170		709
25-Ene-94				710
26-Ene-94	7.8			662
27-Ene-94				485
28-Ene-94	8			485
29-Ene-94	7.6			371
30-Ene-94	7.6			819
31-Ene-94	7.9	-200		953
01-Feb-94	7.9	-204		1057
02-Feb-94	7.7	-215		1171
03-Feb-94				1331
04-Feb-94	7.9	56		1324
05-Feb-94				1220
06-Feb-94				1173
07-Feb-94				967
08-Feb-94				998
09-Feb-94				996
10-Feb-94	7.9	-32		1322
11-Feb-94	7.66	2		1365
12-Feb-94				1433
13-Feb-94				1222

Tabla 6.25 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/dia)
21-Mar-94				1047
22-Mar-94				1049
23-Mar-94	7.9	-109		1004
24-Mar-94				1001
25-Mar-94				1111
26-Mar-94				1021
27-Mar-94				1085
28-Mar-94	8.1	-68		1043
29-Mar-94	8.24			
30-Mar-94	7.5	-86		1177
31-Mar-94				1160
01-Abr-94				1190
02-Abr-94				1255
03-Abr-94				1327
04-Abr-94				1393
05-Abr-94				1171
06-Abr-94	7.5	-70		1316
07-Abr-94				1288
08-Abr-94	7.5	-104		1267
09-Abr-94				1085
10-Abr-94	7.6	-60		1073
11-Abr-94	7.5	-108		1060
12-Abr-94				998
13-Abr-94				1001
14-Abr-94				986
15-Abr-94				988
16-Abr-94	7.3	-96		1027
17-Abr-94	7.4	-84		
18-Abr-94	7.5			
19-Abr-94	7.6	-15		
20-Abr-94	7.8			954
21-Abr-94	7.6	-113		1005
22-Abr-94	7.8	-74		1075
23-Abr-94				1000
24-Abr-94				1062

Tabla 6.25 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/dia)
14-Feb-94		-73		1291
15-Feb-94	7.57	-95		1418
16-Feb-94				1103
17-Feb-94	7.7	-160		1103
18-Feb-94	7.6			1056
19-Feb-94	7.55	-203		1075
20-Feb-94				1133
21-Feb-94				1114
22-Feb-94	7.5			1043
23-Feb-94				1053
24-Feb-94				1034
25-Feb-94	7.7			1037
26-Feb-94				1124
27-Feb-94				1152
28-Feb-94	7.5			1101
01-Mar-94				1215
02-Mar-94	7.6			1123
03-Mar-94				1199
04-Mar-94	7.9			1275
05-Mar-94				1325
06-Mar-94	8	-200		1346
07-Mar-94				1303
08-Mar-94	8	-162		1276
09-Mar-94				989
10-Mar-94				1037
11-Mar-94	8.2	-143		995
12-Mar-94				1158
13-Mar-94				982
14-Mar-94	8.1	-151		999
15-Mar-94				1033
16-Mar-94				957
17-Mar-94	8.1	-140		957
18-Mar-94				1014
19-Mar-94				977
20-Mar-94	8	-128		1048

Tabla 6.25 continuación

FECHA	pH	Redox (mV)	O.D. (mg/L)	Vgas (mL/dia)
25-Abr-94				1010
26-Abr-94	7.6	-6		937
27-Abr-94	7.7	-10		1017
28-Abr-94	7.9	-15		620
29-Abr-94	8.1	-7		854
30-Abr-94				938
01-May-94				1010
02-May-94	8	-147		1000
03-May-94				1000
04-May-94				1060
05-May-94				840
06-May-94	7.8	-175		1070
07-May-94				1280

Tabla 6.26 Sólidos totales y volátiles. Digestores.

FECHA	MUESTRA	% SOL.TOT.	%VOLAT
Semana 12	ALIMENT.	5.34	67.5
	DIG. 1	2.73	55.7
	DIG. 2	2.92	54.5
	DIG. 3	3.06	53.3
Semana 13	ALIMENT.	5.84	68.6
	DIG. 1	3.10	55.8
	DIG. 2	3.09	57.1
	DIG. 3	3.16	58.0
Semana 14	ALIMENT.	4.36	72.6
	DIG. 1	3.14	55.5
	DIG. 2	3.19	54.7
	DIG. 3	3.19	53.5
Semana 15	ALIMENT.	4.68	73.1
	DIG. 1	3.07	58.7
	DIG. 2	3.12	57.6
	DIG. 3	2.97	55.6
Semana 16	ALIMENT.	5.13	65.4
	DIG. 1	3.35	57.9
	DIG. 2	3.18	56.0
	DIG. 3	3.07	53.2
Semana 17	ALIMENT.	4.90	65.3
	DIG. 1	3.85	58.1
	DIG. 2	3.63	55.6
	DIG. 3	3.40	57.9
Semana 18	ALIMENT.	4.40	72.5
	DIG. 1	3.02	57.3
	DIG. 2	2.85	58.6
	DIG. 3	2.92	56.9
Semana 19	ALIMENT.	5.58	71.4
	DIG. 1	3.40	61.2
	DIG. 2	3.32	59.1
	DIG. 3	3.39	58.3
Semana 20	ALIMENT.	7.01	77.8
	DIG. 1	4.33	67.2
	DIG. 2	3.48	64.0
	DIG. 3	3.49	64.4

Tabla 6.27 Alcalinidad en los digestores.

FECHA	DIGESTOR 1 (mg $CaCO_3$/L)	DIGESTOR 2 (mg $CaCO_3$/L)	DIGESTOR 3 (mg $CaCO_3$/L)
6/11/93	4680	4700	
8/11/93			6000
10/11/93	4700		
11/11/93	5000	4200	
12/11/93	6800	6400	6350
17/11/93	5360	5700	5800
20/11/93	5060	7200	6500
23/11/93	6600	6600	
24/11/93		6450	5560
26/11/93	5900	6300	6330
2/12/93	5900		
3/12/93	5280	5900	5200
5/12/93	5300	5700	5500
7/12/93	5400	5900	5860
9/12/93	6800	6700	
13/12/93	6060		6300
17/12/93	7420	7840	7040
23/12/93	7000	8000	7330
28/12/93	7000	7800	

Tabla 6.28 Relación ácidos grasos volátiles -alcalinidad.

FECHA	DIGESTOR 1 (AI/AP)	DIGESTOR 2 (AI/AP)	DIGESTOR 3 (AI/AP)
3/12/93	0.4	0.4	0.4
5/12/93	0.5	0.4	0.5
7/12/93	0.4	0.5	0.4
9/12/93	0.4	0.3	
13/12/93	0.4	0.5	0.3
17/12/93	0.4	0.5	
23/12/93	0.4	0.5	
28/12/93	0.4	0.5	

AI = Alcalinidad intermedia
AP = Alcalinidad parcial

Tabla 6.29 Balance de cenizas en el digestor 1

MUESTRA	Entrada (g de cenizas)	Salida (g de ceniza)
Semana 13	24.4	18.2
Semana 14	15.9	18.6
Semana 15	16.8	16.9
Semana 16	23.6	18.8
Semana 17	22.6	21.4
Semana 18	16.1	17.2
Semana 19	21.2	17.5
Total alimentado	140.6	
Total extraido		192.5
Inicial en el reactor	54.5	
Final en el reactor		63.9
Totales	195.0	192.5
DIFERENCIA	1.33	

Tabla 6.30 Balance de cenizas en el digestor 2

MUESTRA	Entrada (g de cenizas)	Salida (g de ceniza)
Semana 13	16.0	11.6
Semana 14	10.5	12.7
Semana 15	11.0	11.6
Semana 16	15.5	12.2
Semana 17	14.9	14.1
Semana 18	10.6	10.3
Semana 19	14.0	11.9
Total alimentado	92.5	
Total extraido		84.4
Inicial en el reactor	55.9	
Final en el reactor		56.4
Totales	148.4	140.8
DIFERENCIA	5.11	

Tabla 6.31 Balance de cenizas en el digestor 3

MUESTRA	Entrada (g de cenizas)	Salida (g de ceniza)
Semana 13	10.7	7.7
Semana 14	6.9	8.6
Semana 15	7.3	7.7
Semana 16	10.3	8.4
Semana 17	9.9	8.3
Semana 18	7.0	7.3
Semana 19	9.3	8.2
Total alimentado	61.4	
Total extraido		56.2
Inicial en el reactor	55.9	
Final en el reactor		55.9
Totales	117.3	112.1
DIFERENCIA	4.43	

Tabla 6.32 Concentración de jabón en el alimento (mg/g ss)

MU	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18	TOTAL
12	30,01	13,98	4,44	16,24	53,6	24,24	26,62	169,13
13	43,89	15,07	5,75	21,51	54,45	27,01	14,48	182,16
14	38,74	15,29	3,86	12,96	41,06	24,75	22,15	158,81
15	32,64	7,14	3,35	11,3	30	12,98	12,39	109,8
16	45,7	12,68	7,26	20,59	42,11	42,11	15,69	186,14
17	44,37	11	9,84	29,18	34,43	45,1	14,52	188,44
18	31,13	11,56	5,31	21,84	33,76	37,57	22,45	163,62
19	36,46	13,88	4,55	18,67	43,26	26,8	25,67	169,29
20	33,1	11,17	5,36	17,68	38,99	23,44	20,72	150,46

Tabla 6.33 Concentración de jabón en la salida del digestor 1 (mg/g ss)

MU	**C-12**	**C-14**	**C-16.1**	**C-18.2**	**C-16**	**C-18.1**	**C-18**	**TOTAL**
12	7,24	2,26	3,39	7,78	6,27	9,77	1,53	38,24
13	11,73	2,55	4,66	10,35	5,46	13,62	3,16	51,53
14	16,6	4,53	4,2	12,12	11,21	17,44	2,5	68,6
15	13,69	3,37	5,15	11,3	10,66	13,61	3,65	61,43
16	8,4	3,79	2,81	8,12	10,38	9,74	2,3	45,54
17	11,91	3,18	3,17	8,69	7,22	10,2	1,66	46,03
18	10,76	2,95	2,57	7,74	5,02	9,3	2,76	41,1
19	12,55	3,55	3,6	8,46	8,13	10,47	1,23	47,99
20	10,94	2,38	4,34	9,65	5,09	12,71	2,23	47,34

Tabla 6.34 Concentración de jabón en la salida del digestor 2 (mg/g ss)

MU	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18	TOTAL
12	2,53	1,27	1,56	4,34	2,07	4,23	0,51	16,51
13	7,61	2,08	0,33	7,36	5,07	8,35	1,03	31,83
14	8,75	2,98	2,22	6,53	14,03	7,33	4,97	46,81
15	6,18	2,04	2,47	6,69	6,2	7,49	1,77	32,84
16	10,52	2,51	2,68	8,26	7,32	10,38	1,89	43,56
17	12,85	3,08	4,19	11,36	9,59	15,14	2,54	58,75
18	10,8	1,95	2,59	7,78	5,05	9,34	1,66	39,17
19	5,47	1,97	1,8	4,57	5,5	6,01	1,75	27,07
20	9,22	4,02	3,37	9,19	10,19	10,9	3,25	50,14

Tabla 6.35 Concentración de jabón en la salida del digestor 3 (mg/g ss)

MU	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18	TOTAL
12	2,73	2,9	1,97	4,6	4,63	6,8	1,58	25,21
13	9,29	2	3,62	8,47	5,2	17,45	1,05	47,08
14	8,59	2,62	4,11	9,66	7,45	12,33	1,78	46,54
15	7,44	3,53	5,99	13,31	9,48	16,91	1,98	58,64
16	9,99	2,8	3,49	8,32	9,42	10,02	3,23	47,27
17	5,11	1,69	1,45	4,14	5,57	4,81	2,29	25,06
18	12,34	2,65	5,09	10,84	4,96	12,56	1,16	49,6
19	10,14	2,62	4,91	9,97	5,24	11,84	1,23	45,95
20	10,83	1,66	1,97	4,52	4,97	5,08	1,73	30,76

Tabla 6.36 Porcentaje de distribución en el alimento

MU	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18
12	17,74	8,27	2,63	9,60	31,69	14,33	15,74
13	24,09	8,27	3,16	11,81	29,89	14,83	7,95
14	24,39	9,63	2,43	8,16	25,85	15,58	13,95
15	29,73	6,50	3,05	10,29	27,32	11,82	11,28
16	24,55	6,81	3,90	11,06	22,62	22,62	8,43
17	23,55	5,84	5,22	15,49	18,27	23,93	7,71
18	19,03	7,07	3,25	13,35	20,63	22,96	13,72
19	21,54	8,20	2,69	11,03	25,55	15,83	15,16
20	22,00	7,42	3,56	11,75	25,91	15,58	13,77

Tabla 6.37 Porcentaje de distribución en el digestor 1

MU	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18
12	18,93	5,91	8,87	20,35	16,40	25,55	4,00
13	22,76	4,95	9,04	20,09	10,60	26,43	6,13
14	24,20	6,60	6,12	17,67	16,34	25,42	3,64
15	22,29	5,49	8,38	18,39	17,35	22,16	5,94
16	18,45	8,32	6,17	17,83	22,79	21,39	5,05
17	25,87	6,91	6,89	18,88	15,69	22,16	3,61
18	26,18	7,18	6,25	18,83	12,21	22,63	6,72
19	26,15	7,40	7,50	17,63	16,94	21,82	2,56
20	23,11	5,03	9,17	20,38	10,75	26,85	4,71

Tabla 6.38 Porcentaje de distribución en el digestor 2

MU	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18
12	15,32	7,69	9,45	26,29	12,54	25,62	3,09
13	23,91	6,53	1,04	23,12	15,93	26,23	3,24
14	18,69	6,37	4,74	13,95	29,97	15,66	10,62
15	18,82	6,21	7,52	20,37	18,88	22,81	5,39
16	24,15	5,76	6,15	18,96	16,80	23,83	4,34
17	21,87	5,24	7,13	19,34	16,32	25,77	4,32
18	27,57	4,98	6,61	19,86	12,89	23,84	4,24
19	20,21	7,28	6,65	16,88	20,32	22,20	6,46
20	18,39	8,02	6,72	18,33	20,32	21,74	6,48

Tabla 6.39 Porcentaje de distribución en el digestor 3

MU	C-12	C-14	C-16.1	C-18.2	C-16	C-18.1	C-18
12	10,83	11,50	7,81	18,25	18,37	26,97	6,27
13	19,73	4,25	7,69	17,99	11,05	37,06	2,23
14	18,46	5,63	8,83	20,76	16,01	26,49	3,82
15	12,69	6,02	10,21	22,70	16,17	28,84	3,38
16	21,13	5,92	7,38	17,60	19,93	21,20	6,83
17	20,39	6,74	5,79	16,52	22,23	19,19	9,14
18	24,88	5,34	10,26	21,85	10,00	25,32	2,34
19	22,07	5,70	10,69	21,70	11,40	25,77	2,68
20	35,21	5,40	6,40	14,69	16,16	16,51	5,62

Tabla 6.40 Concentración jabón/cenizas en el digestor 1

MUESTRA	Entrada (mg jabón/g cenicas)	Salida (mg jabón/g cenizas)
Inicial		86.2
Semana 13	579.4	116.2
Semana 14	580.2	154.3
Semana 15	407.6	148.7
Semana 16	537.5	108.1
Semana 17	542.7	109.9
Semana 18	595.6	96.2
Semana 19	593.0	123.7
Finales		1445
Concentración media		
ELIMINACION	77.65	

Tabla 6.41 Concentración jabón/cenizas en el digestor 2

MUESTRA	Entrada (mg jabón/g cenicas)	Salida (mg jabón/g cenizas)
Inicial		36.3
Semana 13	580.1	74.3
Semana 14	579.6	103.2
Semana 15	408.2	77.5
Semana 16	566.9	99.0
Semana 17	543.1	132.3
Semana 18	595.0	94.5
Semana 19	591.0	66.2
Finales		139.2
Concentración media		
ELIMINACION	83.25	

Tabla 6.42 Concentración jabón/cenizas en el digestor 3

MUESTRA	Entrada (mg jabón/g cenicas)	Salida (mg jabón/g cenizas)
Inicial		54.0
Semana 13	580.1	112.2
Semana 14	579.6	100.2
Semana 15	408.2	132.1
Semana 16	538.0	101.0
Semana 17	543.1	59.6
Semana 18	595.0	115.1
Semana 19	591.9	110.1
Finales		86.4
Concentración media	548.0	104.3
ELIMINACION	80.96	

Tabla 6.43 Eliminación de jabón en el digestor 1

MUESTRA	Entrada (mg de jabón)	Salida (mg de jabón)
Semana 13	14149	2125
Semana 14	9209	2865
Semana 15	6834	2508
Semana 16	12700	2029
Semana 17	12281	2357
Semana 18	9575	1651
Semana 19	12564	9224
Total alimentado	77312	
Total extraido		15705
Inicial en el reactor	4695	
Final en el reactor		9224
Totales	82009	24929
ELIMINACION	69.60	

Tabla 6.44 Balance de jabón en el digestor 2

MUESTRA	Entrada (mg de jabón)	Salida (mg de jabón)
Semana 13	9308	861
Semana 14	6059	1307
Semana 15	4497	897
Semana 16	8804	1212
Semana 17	8879	1866
Semana 18	6299	977
Semana 19	8266	786
Total alimentado	51312	
Total extraido		7905
Inicial en el reactor	2169	
Final en el reactor		7852
Totales	53481	15757
ELIMINACION	70.59	

Tabla 6.45 Balance de jabón en el digestor 3

MUESTRA	Entrada (mg de jabón)	Salida (mg de jabón)
Semana 13	6181	861
Semana 14	4023	1307
Semana 15	2986	897
Semana 16	5548	1212
Semana 17	5365	1866
Semana 18	4183	977
Semana 19	5488	786
Total alimentado	33773	
Total extraido		5823
Inicial en el reactor	3471	
Final en el reactor		4831
Totales	37244	10654
ELIMINACION	71.39	

Tabla 6.46 Monotorización de las presines del compuesto C12Na a 35ºC (1º Experimento) (Presión en mbar)

		DIAS						
COCN (ppm)	VIAL	1	7	15	18	22	25	29
B	1	11	63	73	42	29	30	28
	2	25	59	81	45	29	31	33
	3	20	56	73	45	28	30	30
	4	15	49	66	39	24	23	23
	5	18	52	67	45	26	28	32
	6	0	56	67	50	24	28	30
100	1	17	25	38	40	65	117	282
	2	6	19	31	46	72	109	250
	3	15	32	33	49	79	94	208
200	1	10	32	64	78	104	138	280
	2	14	27	60	72	113	178	374
	3	15	31	51	70	101	148	275
400	1	15	51	109	116	226	327	593
	2	17	50	114	134	274	411	819
	3	4	43	120	143	229	321	625
600	1	14	37	76	99	153	181	446
	2	15	25	60	76	109	178	421
	3	6	37	64	76	121	224	337
1000	1	15	7	14	15	0	0	24
	2	4	5	11	16	0	0	12
	3	16	5	8	17	0	0	13

Tabla 6.46 continuación

		DIAS						
COCN (ppm)	VIAL	32	34	36	39	43	47	55
B	1	20	0	0	27	15	0	41
	2	22	6	0	32	16	0	45
	3	19	7	0	23	12	0	46
	4	10	4	0	23	12	0	40
	5	11	11	0	25	10	0	45
	6	6	11	0	26	7	0	48
100	1	162	34	3	50	31	0	34
	2	137	27	4	47	25	0	20
	3	149	31	3	44	26	0	29
200	1	365	112	60	46	31	0	40
	2	423	106	35	46	21	0	35
	3	414	202	36	50	8	0	32
400	1	747	314	128	88	35	2	63
	2	786	216	56	51	30	1	48
	3	732	343	122	87	32	1	53
600	1	478	198	302	698	784	50	160
	2	678	472	346	735	628	175	91
	3	621	416	343	600	302	375	69
1000	1	8	6	0	18	5	29	104
	2	5	3	0	7	0	0	98
	3	2	2	0	16	0	9	119

Tabla 6.47 Monitorización de las presines del compuesto C18Na a 35ºC (1º experimento) (Presión en mbar)

		DIAS						
COCN (ppm)	VIAL	1	6	14	17	21	24	28
B	1	11	63	73	42	29	30	28
	2	25	59	81	45	29	31	33
	3	20	56	73	45	28	30	30
	4	15	49	66	39	24	23	23
	5	18	52	67	45	26	28	32
	6	0	56	67	50	24	28	30
100	1	20	112	280	228	248	164	164
	2	5	107	289	242	243	127	127
	3	3	107	231	224	223	140	140
200	1	5	112	368	322	321	142	142
	2	0	122	297	289	306	167	167
	3	0	117	335	267	282	152	152
400	1	5	109	583	583	770	437	437
	2	0	131	546	518	636	442	442
	3	0	131	468	458	604	398	398
600	1	0	173	874	836	1124	781	781
	2	11	166	728	709	928	681	681
	3	0	155	716	714	978	633	633
800	1	11	135	775	737	1098	902	902
	2	10	169	780	738	1029	843	843

Tabla 6.47 continuación

		DIAS						
COCN (ppm)	VIAL	31	33	35	38	42	46	54
B	1	20	0	0	27	15	0	41
	2	22	6	0	32	16	0	45
	3	19	7	0	23	12	0	46
	4	10	4	0	23	12	0	40
	5	11	11	0	25	10	0	45
	6	6	11	0	26	7	0	48
100	1	27	17	0	31	12	0	40
	2	32	10	0	25	15	0	43
	3	32	11	0	31	9	0	32
200	1	27	18	0	21	15	1	42
	2	34	16	0	31	26	0	46
	3	36	10	0	21	21	0	44
400	1	62	31	7	28	28	0	45
	2	93	32	8	33	26	0	46
	3	86	28	4	33	21	0	44
600	1	243	111	38	44	41	1	62
	2	266	114	57	64	46	4	67
	3	152	59	14	36	41	1	48
800	1	622	313	204	338	214	56	119
	2	414	208	128	232	159	50	119

Tabla 6.48 Carbono inorgánico disuelto (1º experimento)

Compuesto	(ppm C)	IC (ppm C)	IC neto (ppm C)	C_H mg C	C_L mg C	C_V mg C
C18Na	100	63	33	18	7	17
	200	72	42	23	8	34
	400	97	67	51	13	69
	600	108	78	90	16	103
	800	100	70	128	14	137
	Blanco	30				
C12Na	100	42	12	17	2	18
	200	55	25	32	5	36
	400	84	54	62	11	71
	600	113	93	84	17	107
	1000	10	-	4		178
	Blanco	30				

Tabla 6.49 Monitorización de las presiones del compuesto C12Na a 35 ºC (2ºexperimento) (Presiones en mbar)

		DIAS						
COCN (ppm)	VIAL	1	6	15	22	27	41	52
B	1	42	0	48	32	5	106	41
	2	44	0	44	33	3	111	32
	3	43	0	50	34	3	126	34
200	1	38	0	13	28	28	340	1364
	2	44	0	14	34	45	361	1465
	3	43	0	24	57	104	1350	772
400	1	46	41	12	26	22	435	1999
	2	44	41	8	21	22	50	208

Tabla 6.49 continuación

		DIAS						
COCN (ppm)	VIAL	59	66	74	81	89	99	105
B	1	0	71	18	30	-	-	-
	2	0	48	18	33	0	5	0
	3	0	44	7	27	0	14	0
200	1	669	191	63	63	36	4	21
	2	260	130	40	59	24	15	6
	3	121	122	38	36	0	10	0
400	1	1271	350	132	98	70	30	43
	2	628	1316	999	636	196	100	54

Tabla 6.50 Monitorización de las presiones del compuesto C12Na a 35 ºC (2ºexperimento) (Presiones en mbar)

		DIAS						
COCN (ppm)	VIAL	1	6	15	22	27	41	52
B	1	42	0	48	32	5	106	41
	2	44	0	44	33	3	111	32
	3	43	0	50	34	3	126	34
200	1	46	4	499	962	584	266	70
	2	48	13	541	967	535	270	74
	3	49	14	546	963	588	402	92
300	1	56	33	613	1066	655	541	146
400	1	40	22	808	1528	1020	961	271
	2	39	32	900	1764	1207	1230	431

Tabla 6.50 continuación

		DIAS						
COCN (ppm)	VIAL	59	66	74	81	89	99	105
B	1	0	71	18	30	-	-	-
	2	0	48	18	33	0	5	0
	3	0	44	7	27	0	14	0
200	1	35	31	3	30	36	4	21
	2	26	41	12	40	24	15	6
	3	26	53	5	28	0	10	0
300	1	54	45	4	25	-	-	-
400	1	116	43	12	31	-	-	-
	2	167	72	22	33	-	-	-

Tabla 6.51 Carbono inorgánico disuelto (2º experimento, 35 ºC)

Compuesto	Concentración (ppm C)	IC (ppm C)	ICneto (ppm C)
C18Na	200	97	57
	300	112	72
	400	149	109
	Blanco	40	
C12Na	200	101	63
	400	146	108
	Blanco	38	

Tabla 6.52 Monitorización de las presines del compuesto C12Na a 55 ºC (2º Experimento) (Presión en mbar)

		DIAS						
COCN(ppm)	VIAL	1	7	14	21	26	36	44
B	1	3	160	11	33	0	132	72
	2	3	145	14	39	0	112	68
	3	4	134	6	25	0	125	40
200	1	4	119	14	11	0	60	10
	2	1	90	15	12	0	49	4
	3	1	112	9	27	0	69	4
400	1	1	92	11	39	0	19	0
	2	1	76	9	43	0	17	0

Tabla 6.52 (continuación)

		DIAS						
COCN(ppm)	VIAL	51	58	64	73	80	88	95
B	1	24	21	1	29	13	10	0
	2	14	27	2	26	25	10	0
	3	1	26	3	27	26	2	0
200	1	1	13	3	17	21	3	0
	2	1	17	3	13	23	3	0
	3	2	18	3	6	18	3	0
400	1	0	41	2	11	17	4	0
	2	0	49	2	11	18	4	0

Tabla 6.52 (continuación)

		DIAS				
COCN(ppm)	VIAL	102	108	116	123	133
B	1	9	4	23	0	0
	2	12	4	0	2	0
	3	13	6	7	0	0
200	1	0	0	0	0	0
	2	1	1	4	2	0
	3	1	3	5	2	0
400	1	1	0	1	0	0
	2	2	8	3	2	0

Tabla 6.53 Monitorización de las presines del compuesto C18Na a 55 ºC (2º Experimento) (Presión en mbar)

		DIAS						
COCN(ppm)	VIAL	1	7	14	21	26	36	44
B	1	3	160	11	33	0	132	72
	2	3	145	14	39	0	112	68
	3	3	134	6	25	0	125	40
200	1	1	163	37	191	207	769	729
	2	1	158	51	186	188	782	1225
	3	1	182	41	336	243	1091	792
400	1	1	155	72	126	351	995	1065
	2	1	164	83	156	455	1325	1193

Tabla 6.53 (continuación)

		DIAS						
COCN(ppm)	VIAL	51	58	64	73	80	88	95
B	1	24	21	1	29	13	10	0
	2	14	27	2	26	25	10	0
	3	1	26	3	27	26	2	0
200	1	345	222	56	43	28	12	8
	2	476	302	117	78	38	15	10
	3	300	223	94	84	58	25	5
400	1	644	473	287	269	190	210	271
	2	599	425	267	332	297	291	235

Tabla 6.53 (continuación)

		DIAS				
COCN(ppm)	VIAL	102	108	116	123	133
B	1	9	4	23	0	0
	2	12	4	0	2	0
	3	13	6	7	0	0
200	1	26	9	4	8	-
	2	12	12	17	13	-
	3	7	2	3	4	-
400	1	272	145	117	44	-
	2	206	102	48	19	-

Tabla 6.54 Carbono inorgánico disuelto (2º experimento, 55 ºC)

Compuesto	ppm C	IC (ppm C)	ICneto (ppmC)	C_H mg C	C_L mgC	C_V mg C
C18Na	200	120	74	43	15	35
	400	164	118	101	24	70
	Blanco	46	-			
C12Na	200	24	0	0	0	42
	400	30	0	1	0	85
	Blanco	32	-			

Tabla 6.55 Monitorización de las presines del compuesto C12Na a 20 ºC (2º Experimento) (Presión en mbar)

		DIAS						
COCN(ppm)	VIAL	1	7	14	21	26	36	44
B	1	0	0	4	8	23	32	0
	2	0	0	4	12	26	31	0
	3	0	0	7	13	19	28	0
200	1	0	0	5	15	9	30	1
	2	0	0	8	23	9	30	0
	3	0	0	7	16	7	29	0
400	1	0	0	0	3	3	22	5
	2	0	0	0	7	16	23	3

Tabla 6.55 (continuación)

		DIAS						
COCN(ppm)	VIAL	51	58	64	73	80	88	95
B	1	0	11	0	3	26	0	0
	2	1	12	0	4	27	0	0
	3	0	18	0	19	24	0	0
200	1	8	38	5	78	94	116	151
	2	8	41	5	87	100	136	171
	3	3	26	0	98	60	60	86
400	1	0	1	0	5	26	0	0
	2	0	1	0	8	35	8	13

Tabla 6.55 (continuación)

		DIAS						
COCN(ppm)	VIAL	102	108	116	123	133	140	148
B	1	0	0	27	6	26	31	3
	2	0	0	28	5	17	19	11
	3	0	0	30	14	41	25	0
200	1	172	112	331	262	285	256	171
	2	190	186	354	275	272	219	85
	3	107	124	269	247	407	407	294
400	1	0	6	48	36	88	119	50
	2	21	32	81	75	191	271	304

Tabla 6.55 (continuación)

		DIAS							
COCN(ppm)	VIAL	155	162	168	178	189	196	203	210
B	1	34	0	19	22	19	20	0	15
	2	46	5	23	26	17	21	0	17
	3	32	0	20	21	14	19	0	14
200	1	109	11	33	44	28	29	0	12
	2	70	0	19	32	22	30	0	13
	3	206	36	40	41	37	37	0	12
400	1	267	285	342	638	1069	791	435	147
	2	457	219	187	996	778	244	37	38

Tabla 6.56 Monitorización de las presines del compuesto C18Na a 20 ºC (2º Experimento) (Presión en mbar)

		DIAS						
COCN(ppm)	VIAL	1	7	14	21	26	36	44
B	1	0	0	4	8	23	32	0
	2	0	0	4	12	26	31	0
	3	0	0	7	13	19	28	0
200	1	0	3	31	41	28	64	52
	2	0	11	37	60	19	58	51
	3	0	6	36	55	25	61	49
400	1	0	11	38	54	19	50	34
	2	0	0	23	37	17	52	39

Tabla 6.56 (continuación)

		DIAS						
COCN(ppm)	VIAL	51	58	64	73	80	88	95
B	1	0	11	0	3	26	0	0
	2	1	12	0	4	27	0	0
	3	0	18	0	19	24	0	0
200	1	56	66	38	142	154	165	195
	2	43	62	33	126	138	176	181
	3	46	67	38	130	138	161	154
400	1	49	68	47	147	154	213	231
	2	48	80	58	173	182	247	265

Tabla 6.56 (continuación)

		DIAS						
COCN(ppm)	VIAL	102	108	116	123	133	140	148
B	1	0	0	27	6	26	31	3
	2	0	0	28	5	17	19	11
	3	0	0	30	14	41	25	0
200	1	179	147	252	179	214	171	78
	2	171	135	239	167	195	152	72
	3	130	94	156	90	117	116	58
400	1	226	204	353	280	376	371	277
	2	228	227	400	315	431	428	334

Tabla 6.56 (continuación)

		DIAS							
COCN(ppm)	VIAL	155	162	168	178	189	196	203	210
B	1	34	0	19	22	19	20	0	15
	2	46	5	23	26	17	21	0	17
	3	32	0	20	21	14	19	0	14
200	1	80	7	30	37	30	38	0	9
	2	78	14	39	42	34	34	0	7
	3	76	10	39	46	35	29	0	1
400	1	288	157	139	140	109	72	14	10
	2	351	488	594	168	147	85	24	16

Tabla 6.57 Carbono inorgánico disuelto (2º experimento, 20 ºC)

Compuesto	**(ppm C)**	**IC (ppm C)**	**IC neto (ppmC)**	**C_H mg C**	**C_L mg C**	**C_V mg C**
C18Na	200	115	84	40	17	35
	400	137	106	93	21	70
	Blanco	31	-			-
C12Na	200	125	94	45	13	42
	400	144	113	83	22	85
	Blanco	31	-			-

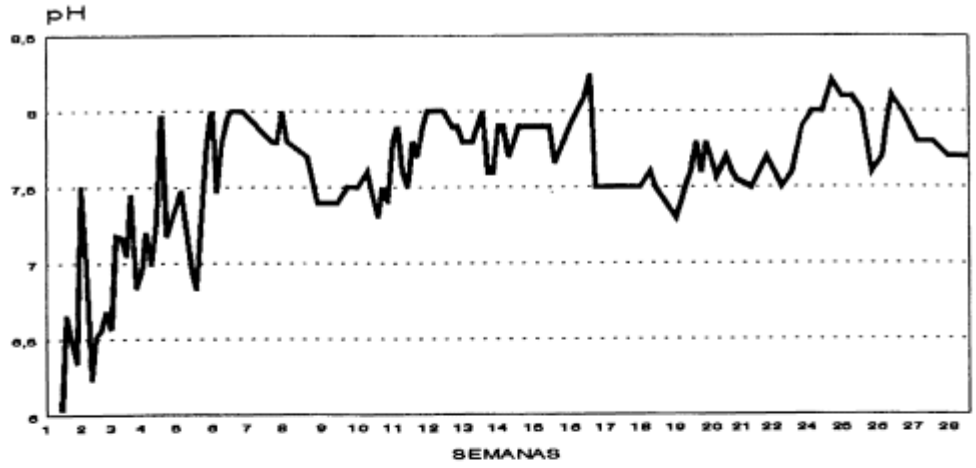


Figura 6.1 Variación del pH en el digestor 2

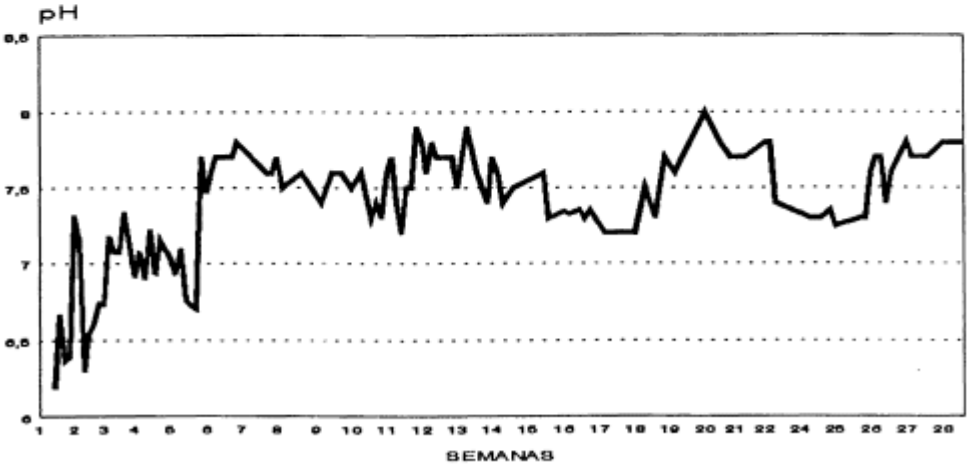


Figura 6.2 Variación del pH en el digestor 3

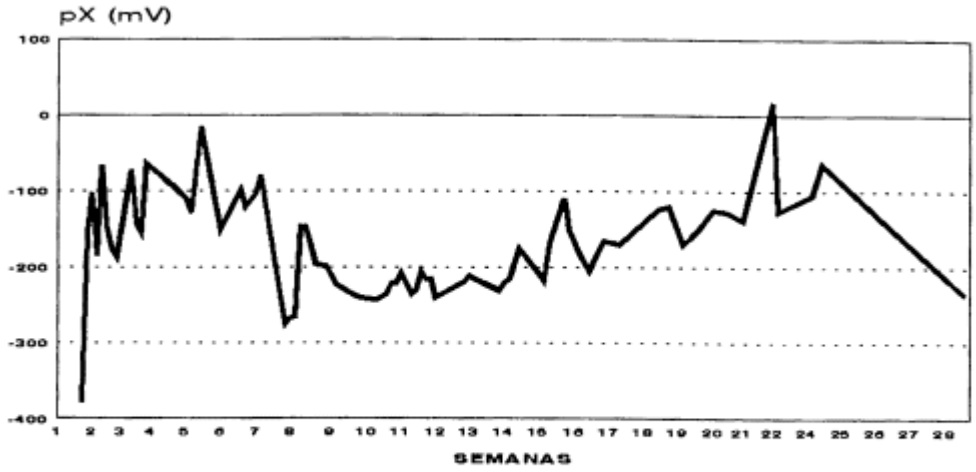


Figura 6.3 Variación del potencial redox en el digestor 2

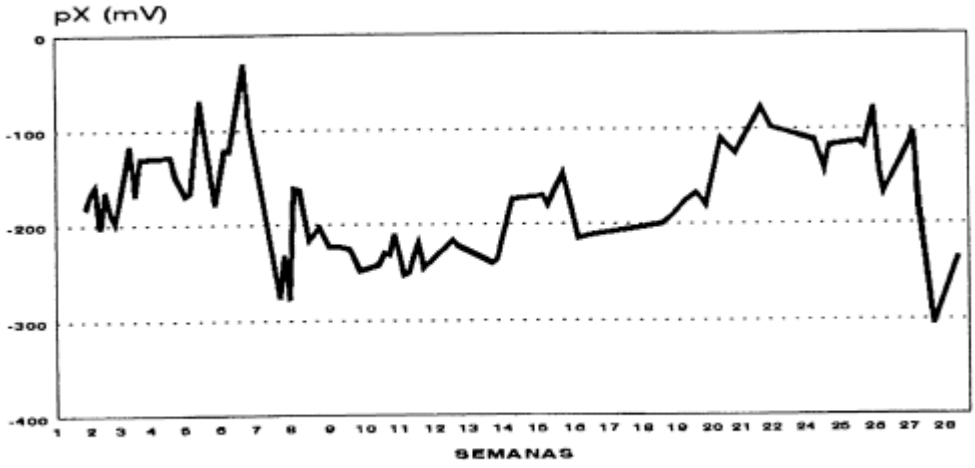


Figura 6.4 Variación del potencial redox en el digestor 3

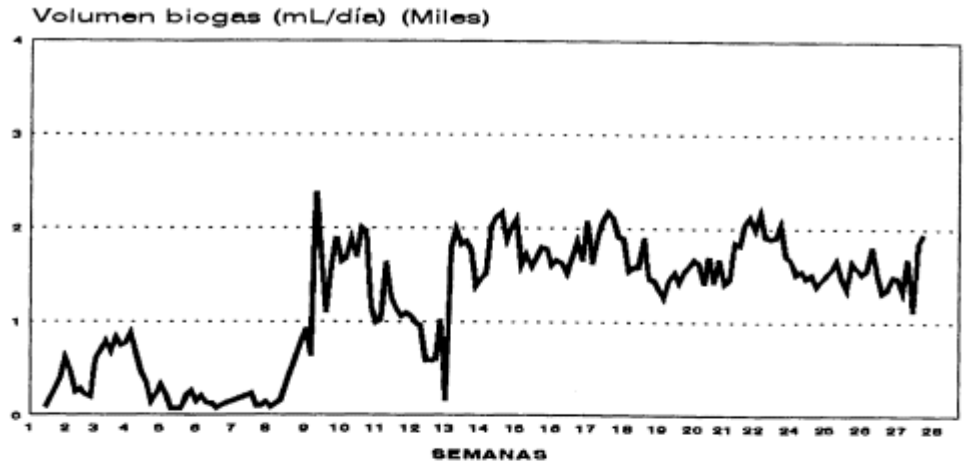


Figura 6.5 Variación del volumen de biogas en el digestor 2

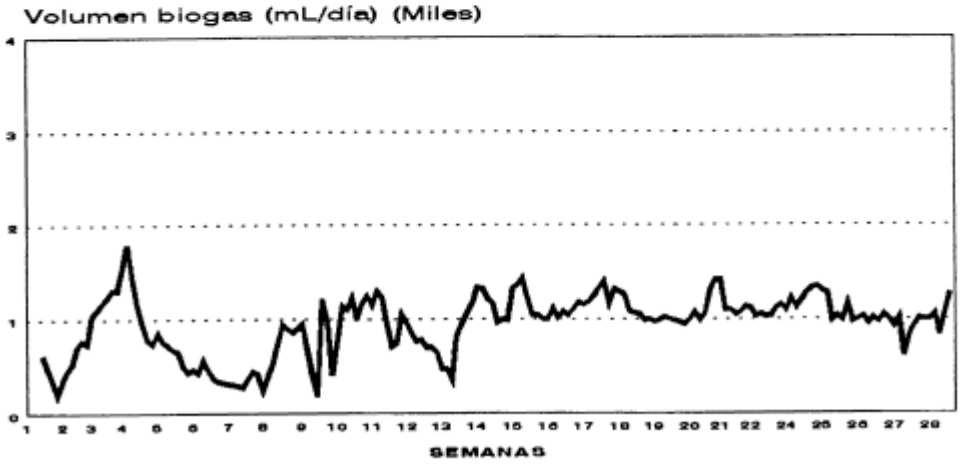
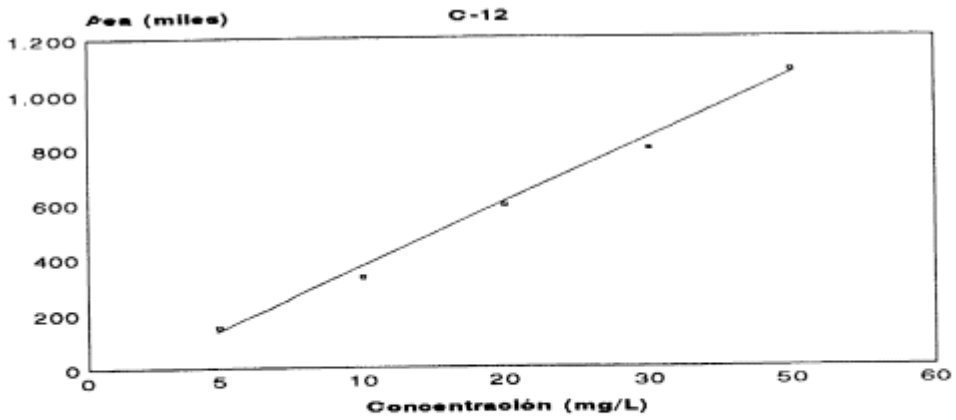


Figura 6.6 Variación del volumen de biogas en el digestor 3



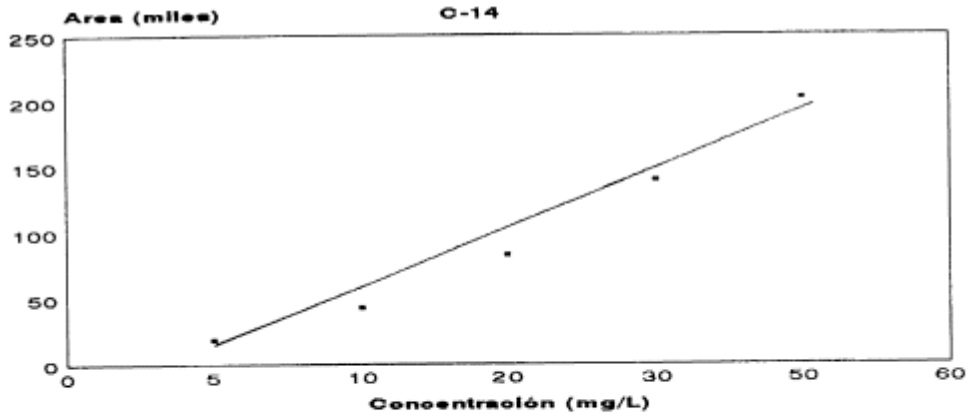
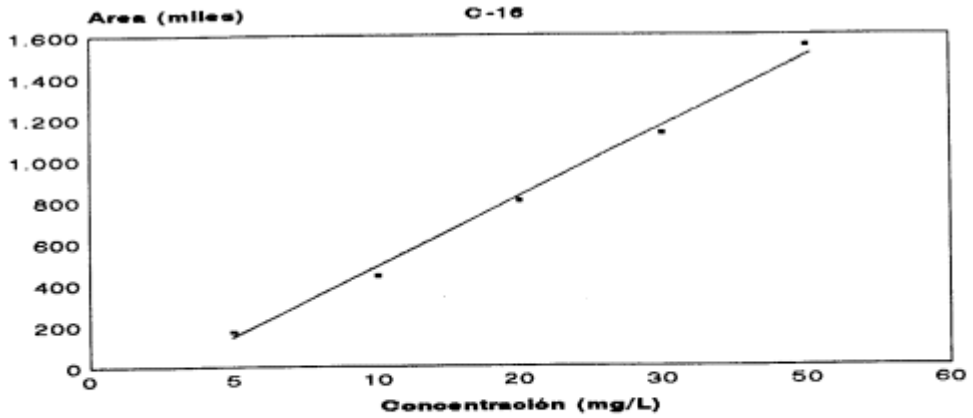


Figura 6.7 Calibración de jabones sódicos



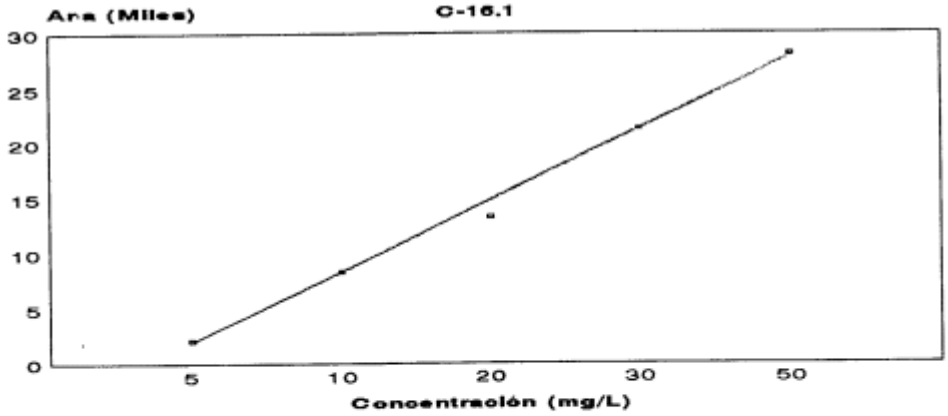
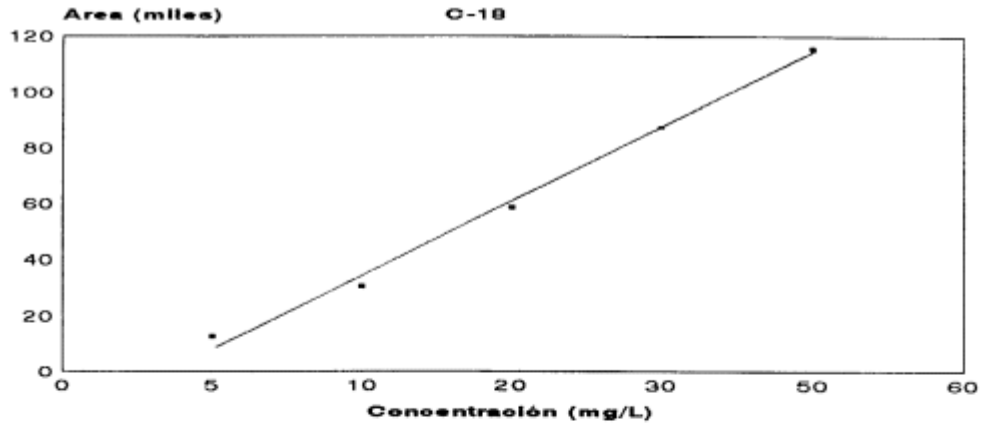


Figura 6.7 (continuación)



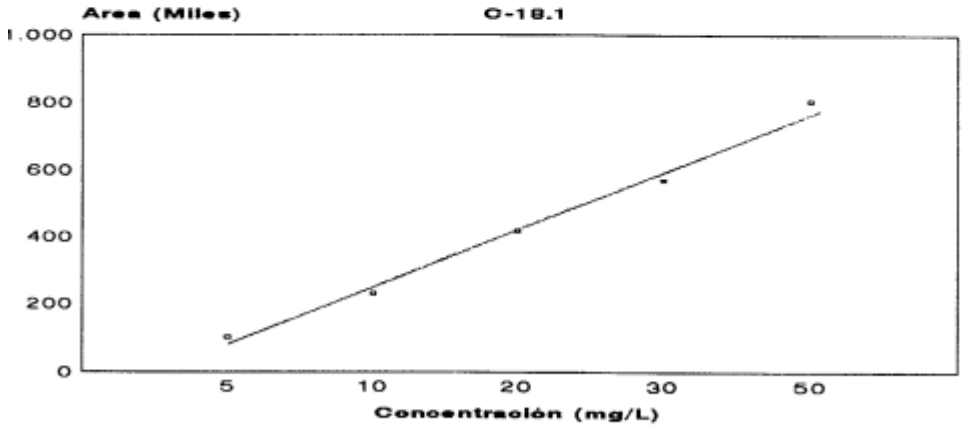


Figura 6.7 (continuación)

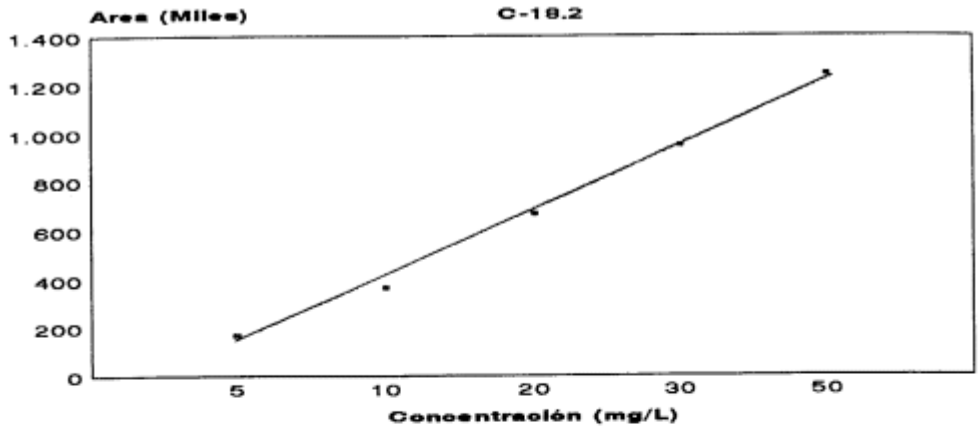
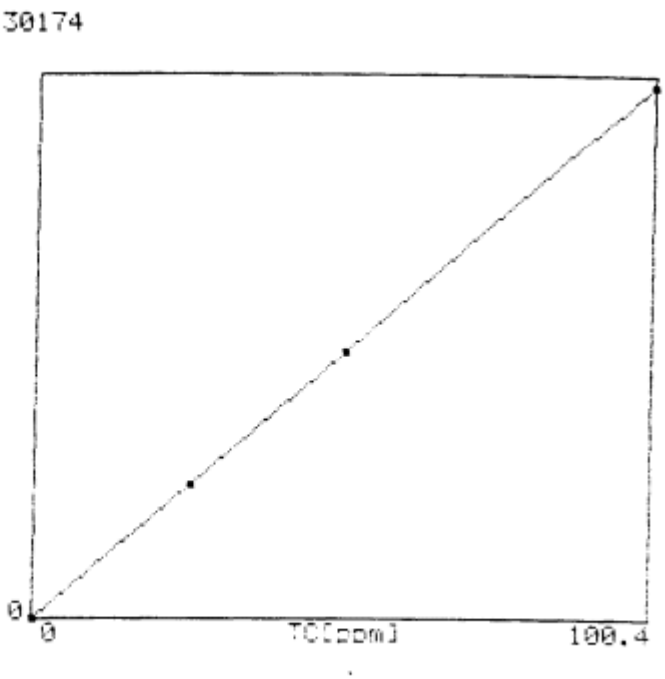


Figura 6.7 (continuación)



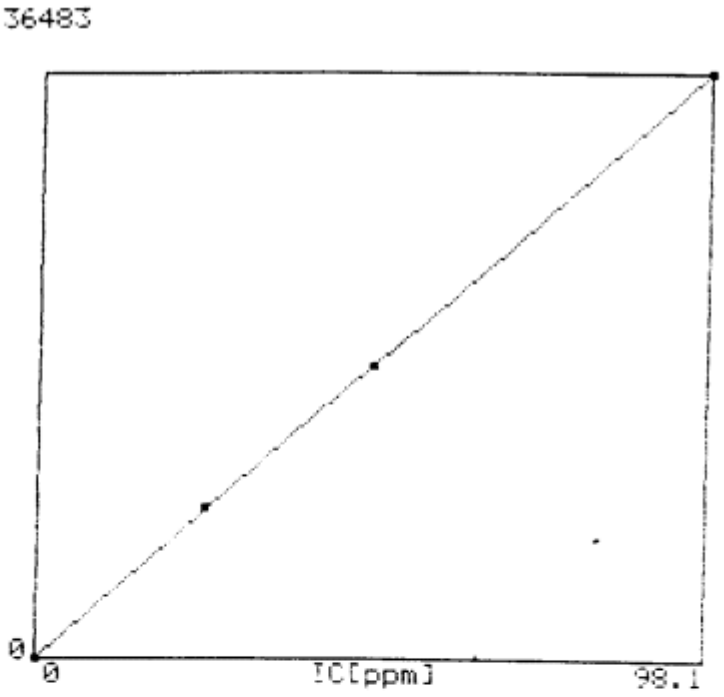
CAL CURVE F# 3
TC 4-POINT (SHIFT TO ORIGIN)
LEAST SQUARES r=1.000
[CONDITIONS]

TC CATALYST	: NORMAL SENS
INJ VOL/SYRINGE SIZE	: 26/250µl
RANGE	: x5
SPARGE TIME	: 0min
NO OF WASHES	: 4
DATE	: 06(JUN)-19-1995

[DATA]

STD CONC	AREA	#INJ	SD	CV
100.4ppm	30174	3	249	0.82%
50.8ppm	15344	3	58	0.38%
25.56ppm	7943	3	16	0.20%
0.0ppm	592	3	58	9.80%

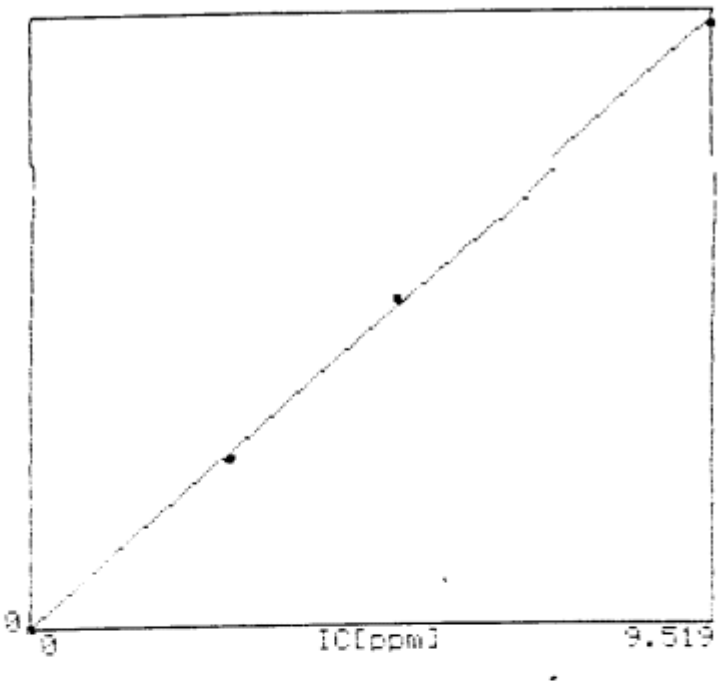
Figura 6.8 Calibración del carbono total




```
CAL CURVE F# 5
 IC 4-POINT
 LEAST SQUARES r=1.000

 [CONDITIONS]
   INJ VOL/SYRINGE SIZE: 33/250µl
   RANGE               : x5
   SPARGE TIME         : 0min
   NO OF WASHES        : 4
   DATE                : 06(JUN)-20-1995
 [DATA]
   STD CONC    AREA #INJ   SD     CV
    98.1ppm  36483  3     91 0.24%
    49.1ppm  18310  3    141 0.77%
    24.7ppm   9278  3     54 0.59%
     0.0ppm      0  3      0 0.00%
```

Figura 6.9 Calibración del carbono inorgánico




```
CAL CURVE F# 4
 IC 4-POINT  (SHIFT TO ORIGIN)
 LEAST SQUARES r=1.000

 [CONDITIONS]
   INJ VOL/SYRINGE SIZE: 59/250ul
   RANGE               : x1
   SPARGE TIME         : 0min
   NO OF WASHES        : 4
   DATE                : 06(JUN)-20-1995
 [DATA]
   STD CONC    AREA #INJ   SD     CV
   9.519ppm   37419  3    181 0.48%
   5.096ppm   21195  3     82 0.39%
   2.763ppm   11186  3     83 0.74%
     0.0ppm     871  3     88 10.1%
```

Figura 6.9 (continuación)

Tabla 6.58 Ajuste del compuesto C12Na

Concentración (mg C/L)	t(días)	mL biogás/L lodo experimental	mL biogás/L lodo calculado
Blanco	0	0	0
	1	3.00	0.34
	7	14.0	2.82
	15	28.0	7.22
	22	42.0	12.4
	29	53.5	18.9
	36	57.5	26.6
	43	65.0	35.1
	55	73.5	49.1
100	0	0	0
	1	2.50	0.72
	7	7.50	7.26
	15	14.0	24.5
	22	37.5	53.6
	29	107	97.0
	36	142	142
	43	157	172
	55	163	198

Tabla 6.58 (continuación)

Concentración (mg C/L)	t(días)	mL biogás/L lodo experimental	mL biogás/L lodo calculado
200	0	0	0
	1	4.50	0.89
	7	9.00	9.74
	15	21.5	38.3
	22	59.0	98.6
	29	156	201
	36	279	231
	43	293	306
	55	301	311
400	0	0	0
	1	3.00	0.88
	7	12.5	9.69
	15	35.5	39.1
	22	111	109
	29	328	289
	36	549	511
	43	571	547
	55	582	549

Tabla 6.58 (continuación)

Concentración (mg C/L)	t(días)	mL biogás/L lodo experimental	mL biogás/L lodo calculado
600	0	0	0
	1	2.50	0.76
	7	9.50	7.87
	15	23.5	29.9
	22	68.0	73.6
	29	193	182
	36	462	470
	43	725	774
	55	789	787

7. BIBLIOGRAFIA

7. BIBLIOGRAFIA

AGUADO, J. (1986). Proceso de digestión anaerobia aplicado al tratamiento biológico de efluentes on elevada carga orgáncia. Tecnología del Agua, **30**, 104-14.

ALMENDROS, G., LEAL, J.A., MARTIN, F., y GONZALEZ-VILA, F.J. (1989). The effect of composting on the organic colloidal fraction from domestic sewage sludge. Proceeding of International Symposium Linkoping, Sweden, August 1989, 205-216.

ASTM (1979). Proposed standard practice for the determinacion of the anaerobic biodegradability of organic chemicals. Draft No.3, February.

BALAGUER, M.D. y PARIS, J.M. (1989). Utilización de un método alcalinametrico para el control de reactores anaerobios. Tecnología del agua, **60**, 73-76.

BATTERSBY, N. y WILSON, V. (1988). Evaluation of technique for assesing the anaerobic biodegradability of organic compounds under methanogenic conditions.Chemosphere, **17**, 2441-2460.

BENGTSOON,B.E., RENBERG, L. TARKPEA, M. (1984). Molecular structure and aquatic toxicity an exemple with C1-C13 aliphatic alcohols. Chemosphere, **13**, 613-622.

BERNA, J., FERRER, J., MORENO, A., RUIZ, F. PRATS, D. (1989). The fate of LAS in the environment. Tens. Surf. Deterg., **26**, 102-107.

BKH Consulting Engineers (1994). Envorinmental data review of soap in cooperation with European surfantant industry. Delft, The Netherlands.

BIRCH, R., BIER, C., CAMPAGNA, R., GLEDHILL, W., PAGGA, U., STEBER,J., REUST, H. y BONTINCK, W. (1989). Screening of chemicals for anaerobic biodegradability. Chemosphere, **19**, 1527-1550.

BIRCH, R., GLENGHILL, W., LARSON R. y NIELSEN, A. (1992). In procedings of the 3rd CESIO International Surfactants Congress & Exhibition, Section EF & LCA Seminar, 1992, 26-33.

BOE (1985). OM de 5 de septiembre de 1985. Biodegradabilidad de los detergentes. BOE núm.260 de 30.10.85.

BOE (1986). RD. 849/1986 de 11 de abril. Reglamento del dominio público hidraulico. BOE núm.103 de 30.4.86.

BOE (1988a). OM de 11 de mayo de 1988. Características básicas de calidad que deben ser mantenidas en las corrientes de agua superficiales cuando deban ser destinadas a la producción de agua potable.BOE núm.124 de 24.5.88.

BOE (1988b). RD. 734/1988 de 1 de julio. Normas de calidad de aguas de baño. BOE núm.167 de 13.7.88.

BOE (1990a). RD. 1138/1990 de 14 de septiembre. Reglamentación Técnico - Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de calidad de las aguas potables de consumo publico. BOE núm.226 de 20.9.90.

BOE (1990b). RD. 1310/1990, de 29 de octubre, utilización de los lodos de depuradora en el sector agrario. BOE. núm.262 de 5.11.90.

BOE (1993). Orden 26 de octubre de 1993. Utilización de los lodos de depuradora en el sector agrário. BOE. núm. 265. 5.11.93.

BOE (1995). RD-Ley 11/1995, de 28 de diciembre. Tratamiento de las aguas residuales urbanas. BOE núm.312 de 30.12.95.

BRUSCHWEILER, H.,SCHWAGER, F. y GAMPERLE, H. (1988). Saife-Waschverhalten, Waschеffekte und Abbaubarkeit. Seifen-Ole-Fette-Wachse, 114, Nº 8, 301-307.

BRYANT, M.P.(1976). The microbiology of anaerobic degradation and methanogenesis. Seminar of Microbiol. Energy Conversion. E. Goltze. K.G. Gottingen.

BUSWELL, A.M. y MUELLER, M.F. (1952). Mechanims of methane fermentation. Industrial and Engineering Chemistry, **44**, 550.

CAIRO, J.J., PARIS, J.M. (1988). Microbiología de la digestión anaerobia. Metanogénesis. 4º. Seminario Depuración Anaerobia de Aguas Residuales, 41-51. Valladolid.

CANOVAS CUENCA, J. (1980). Calidad agroquímica de las aguas de riego. Ed. Publ. Extensión Agraria. Madrid.

CEE (1967). Directiva del Consejo de las Comunidades Europeas 67/548/CEE, de 27 de noviembre de 73.Clasificación, empaquetado y etiquetado de sustancias peligrosas. D.O.L548 de 16.08.67.

CEE (1973a). Directiva del Consejo de las Comunidades Europeas 73/404/CEE, de 22 de noviembre de 1973. Aproximación de las legislaciones de los Estados miembros en materia de detergentes. D.O. L347 de 17.12.73.

CEE (1773b). Directiva del Consejo de las Comunidades Europeas 73/405/CEE, de 22 de noviembre de 1973. Métodos de control de la biodegradabilidad de los tensioactivos aniónicos. D.O.L347 de 17.12.73.

CEE (1975). Directiva del Consejo de Comunidades Europeas 75/440/CEE, de 16 de junio de 1975. Calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable. D.O.L194 de 25.7.75.

CEE (1976). Directiva del Consejo de Comunidades Europeas 76/160/CEE, de 8 de diciembre de 1975. Calidad de las aguas de baño. D.O.L31 de 5.2.76.

CEE (1980). Directiva del Consejo de Comunidades Europeas 80/778/CEE, de 15 de julio de 1980. Calidad de las agaus destinadas al consumo humano. D.O.L229 de 30.8.80.

CEE (1982a). Directiva del Consejo de Comunidades Europeas 82/242/CEE, de 31 de marzo de 1982. Métodos de control de la biodegradabilidad de los tensioactivos no iónicos. D.O.L109 de 22.4.82.

CEE (1982b). Directiva del Consejo de Comunidades Europeas 82/243/CEE, de 31 de marzo de 1982. Métodos de control de la biodegradabilidad de los tensioactivos aniónicos. D.O.L109 de 22.4.82.

CEE (1986a). Directiva del Consejo de Comunidades Europeas 86/94/CEE, de 10 de marzo de 1986. Aproximación de las legislaciones de los Estados miembros en materia de detergentes. D.O.L80 de 25.3.86.

CEE (1986b). Directiva del Consejo de las Comunidades Europeas 86/278/CEE, de 12 de junio de 1986. Protección del medio ambiente, y en particular, de los suelos, en la utilización de lodos depurados en agricultura. D.O. L181 de 4.7.86.

CEE (1991). Directiva del Consejo 91/271/CEE, de 21 de mayo de 1991. Tratamiento de las aguas residuales urbanas.D.O.L135 de 30.5.91.

CONVERSE, J.C., ZEIKUS, J.G., GRAVES, R.E. y EVANS,G.W. (1975). Dairy manuere degradation under mesophilic and thermophilic temperatures. Paper No. 75-4540. 1975 Winter Meet. ASAE.

COOMBS, J. (1991). The present and future of anaerobic digestion. In Andrew Wheatley (Ed). Anaerobic Digestion: a waste treatment technology. Elsevier Applies Science. London.

COPUT (1989). CONSELLERIA DE OBRAS PUBLICAS URBANISMO Y TRANSPORTES. Censo de vertidos al mar.

DIRASIAN, H.A., MOLOF, A.H. y BORCHARDT, J.A. (1963). Electrode potencials developed during sludge digestion. J.Water Pollut. Control Fed., **35**, 424-439.

DUNGES, W. (1977). The HPLC an TLC determination of acidic compounds after therir fluorescence labeling with 4-bromomethyl-7-methoxycumarin: a new tool for biomedical trace analysis. UV Spectrum. Group Bull., **5**, 38-45.

FERNANDEZ-POLANCO, F. y GARCIA ENCINA, P. (1993). Depuración anaerobia de aguas residuales. Bases y parámetros de operación. RETEMA, **36**, 75-83.

GAMRASNI, M.A. (1985) Aprovechamiento agrícola de aguas negras urbanas. Ed. Limusa. México.

GARCIA DOMINGUEZ, J.J. (1986). Tensioactivos y Detergencia. AID/ADTA, Barcelona.

GIGER, W., ALDER, A, BRUNNER, P., MARCOMINI, A. y SIEGRIST, H. (1989). Behaviour of LAS in sewage and sludge treatment and in sludge treatmente soil. Tens. Surf. Deterg., **26**, 95-100.

GEORGE, E.D. (1994). Fatty acid distribution of fats, oils and soaps by high-performance liquid chromatography without derivatization. JOACS. 7, **71**, 789-791.

HACK, J. (1991). Decreading efluent pollution by the use of soap-based building kit detergent. J. Chem. Tech. Biotechnol.,**50**, 379-385.

HAYASHI, K., KAWASE, J., YOSHIMURA, K., ARA, K. y TSUJI, K. (1984). Determination of trace of levels fatty metal salts by KPLC with fluerescene prelabeling. Analytical Biochemistry, **136**, 314-320.

HEINZE, J. y BRITTON, L. (1993). Anaerobic biodegradation: environmental relevance. American Oil Chemist Society (AOCS). 3rd Worl Conference and Exhibition on Detergent. Montreux, Switzerland, September 26-30.

HOBSON P.N., BOUSFIELD, D. y SUMMER, R. (1974). An Anaerobic digestion of organic matter. CRER Critical Review on Environ. Control, **4**, 131

HEALY, J. y YOUNG, L. (1978). Catechol and phenol degradation by a methanogenic population of bacteria. Appl. Env. Microbiol. **35**, 216-218.

HEALY, J. y YOUNG, L. (1979). Anaerobic degradation of eleven aromatic compounds to methane. Appl. Env. Microbiol., **38**, 84-89.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO)

(1993) TC 147/CS4/Paper N177. May.

JONES, N.E. y PATTERSON, J.W.S. (1986). The industrial applications of surfactants. International Symposium Industrial Division. Royal Socity of Chemistry. University of Saffort.

JOHNSON, L. y YOUNG, J. (1983). Inhibition of anaerobic digestion by organic priority pollutants. J. Wat .Pollut. Control Fed. **55**, 1441-1449.

KLEIN, S.A. y McGAUHEY. (1964). Fate of detergentes in septic tank system and oxidation pond. Sanitary Engineering Research Laboratoru. Report 64-1. Univ.California, Berkeley.

KOSTER, I., y CRAMER, A. (1987). Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long chain fatty acids. Appl. Environ. Microbiol., **53**, 2, 403-409.

KOTSYURBENKO, O., NOZHENIKOVA, A. y ZAVARVING, G.(1993). Methanogenic degradation o organic matter by anaerobic bacteria at low temperature. Chemosphere, **27**, 1745-1761.

LAM, S. y GRUSHKA, E. (1978). Separation of permethrin ans some of its degradation products by high-performance liquid chromatography. J. Chromatogr., **154**, 318-320.

LEMA, J., CASAS, C., AGUILAR, A. y LAFUENTE, J. (1988). On the isomerization between n-butyrate and butyrate. 5th. Int. Symp. on Anaerobic Digestion, Bologna Italy, 22-26 May 1988. (A.Tilche & A. Rozzi - editors) Minduzzi Editore, Bologne.

LOEHR, R.C. y ROTH, J.C.(1968). Aerobic degradation of long-chain fatty acid salts. Journal WPCF, **40**, 11, Part 2, R385-R403.

LOPEZ CABANES, J.M. (1989). Digestion anaerobia de lodos de depuradora. Etapas controlantes y cinética del proceso. Ph. D. Universidad de Alicante.

LUNDAHL, P. y CABRIDENL, R.(1978). Molecular structure biologcal properties relation ships in anionic surface active agents. Wat. Res. **12**, 25.

McCARTY, P.L. (1964a). The methane fermentation. En H. HenKelekian, N.C. Dondero (Ed). Principles and applications in Aquetin Microbiology. John Wiley and Sons, Ins. New York.

McCARTY, P.L. (1964b). Anaerobic waste treatment fundaments II. Environmental requeriments and control. Public Works, **95**, 123.

McEVOY, J. y GIGER, W. (1985). Accumulation of Linear Alkylbenzene Sulphonate in Sewage Sludges. Naturwissenchaften **72**, 429-431.

MATTHEWS, P.J. (1992). Sewage sludge sisposal in the UK. J.IW EM **6**, 551-559.

MAURER, E.W., CORDON, T.C., WEIL, J.K., NUÑEZ-PONZOA, M.V., AULT, W.C. y STIRTON, A.J. (1965). The effect of tallow based detergents on anaerobic degestion. JAOCS **42**, 189-192.

MAHLER, H.R.(1964). Biological oxidation of factty acids. Fatty acids, 2nd Ed, Vol.III, K.S. Markley, Ed. Interscience, New York.

MEJIAS, G.M. y VAZQUEZ, E. (1990). Determinación de criterios para la evaluación de digestores anaerobios. Tecnología del agua, **75**, 47-50.

MIX-SPAGL, K (1990). Studies of the environmental behavior of soaps. Muench. Beitr. Abwasser-,Fisch.-Flussbiol. 44 (Umweltvertraegglichkeit Wasch- Reinigungsm), 153-71.

MOPU (1982). MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS Y URBANISMO. El Mar. MOPU. Madrid.

MOPT (1988). MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS Y TRANSPORTE. El Plan Azul: El futuro de la Cuenca Mediterránea. MOPT. Madrid.

MOPT (1992). MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS Y TRANSPORTE. Medio Ambiente en España 1990. MOPT. Madrid.

MORENO, A., BRAVO, J., FERRER, J., y BENGAECHEA, C. (1992). Soap determination in sewege sludge by HPLC. SETAC Europe meeting. Postdam.

MORENO, A., BRAVO, J., FERRER, J., y BENGAECHEA, C. (1993). Determinación específica de jabón en distintas matrices medioambientales. Jorn. Com. Esp. Deterg. **24**, 45-57.

MOSEY, F.E. y HUGES, D.A. (1985). The toxicity of heavy metal ions to anaerobic digestión. J.Inst. Wat. Control, **75**, 1.

MUÑOZ, J.A. (1990). Depuración an aerobia de aguas residuales. Parámetros operativos. Situación y analisis. Alimentación, equipos y tecnología, **6**, 167-176.

NOTTINGHAM, P. y HUNGATE, E.(1969). Methanogenic fermentation of benzoate. J.Bact. **98**, 1170-1172.

NOVAK, J. y CARLSON, D. (1970). The Kinetics of anaerobic long chain fatty acid degradation. J.Wat.Pollut. Control Fed., **42**, 1932-1943.

NOVAK, J.y KRAUS, D. (1973). Degradation of long chain fatty acids by actived sludge. Wat.Res.,**7**, 843-851.

OKADA, M. y SUDO, R. (1984). The efects of sinthetic detergents and soaps on the performance of biological wastewater treatmen systems. Proc. Pac. Chem. Eng. Congr., 3rd., **4**, 249-53.

ONITSUKA, S., KASAI, y., YOSHIMURA, K. (1989). Quantitative structure-toxic activity relationship of fatty acids and the sodium salts to aquatic organisms. Chemosphere, **18**, 1621-1631.

OWEN, W., STUCKLEY, D. HEALY, J. YOUNG, L. y McCARTY, P. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. Wat. Res. **13**, 485-492.

PAINTER, H. y MOSEY, F. (1994). Organic compounds in sewage sludge, their biodegradability in anaerobic digester and under aerobic conditions: A review of recent literatura. European Centre for studies of alkylbenzene sulfonate linear and derivatives (ECOSOL).

PEREZ DOMINGUEZ, C. (1987). Digestión anaerobia de residuos complejos: lodos de depuradora y rolo de platanera. Ph. D. Universidad de La Laguna.

PFEFFER, J.T. (1973). Reclamation of energy from organic refuse. NSF-RANN, Report No.231-176.

PORTER, M.R. (1994). Handbook of surfactants. 2nd Ed. Blackie Academic & Professional. Glasgow.

PRATS, D., RUIZ, F., VAZQUEZ, B. y ZARZO, D. (1992). Distribución de homologos de LAS en distintas matrices medioambientales. Tecnología del Agua, **94**, 45-52.

PRATS, D., RUIZ, F., VAZQUEZ, B., ZARZO, D., BERNA J. y MORENO, A. (1993). LAS homologue distributions shift during wastewater treatment and composting: ecological implications. Environ. Tox. Chem.,**12**, 1599-1608.

PRATS, D., RUIZ, F., RODRIGUEZ, M., VARO, P. y GARCIA, M. (1994a). Estudio es planta industrial de la eliminación de jabón y LAS en etapa de digestión anaerobia. Jorn. Com. Esp. Detg., **25**, 171-185.

PRATS, D., RUIZ, F., RODRIGUEZ, M., VARO, P., GARCIA, M., MORENO, A. y FERRER, J. (1994b). Eliminación de alquilbenceno sulf onotos lineales y jabones en digestores anaerobios. III Congreso Internacional

de Química de la ANQUE. Vol.I, 257-267.

PRATS, D. RODRIGUEZ, M., RUIZ, F. y DE LA MUELA, M. (1995). LAS en sedimentos marinos. Evolución a partir de un foco puntual de contaminación. Jorn. Com. Esp. Deterg.,**26**, 177-190.

PRATS, D., RUIZ, F., RODRIGUEZ, M., VARO, P., FERRER, J. y MORENO, A. (1996). Biodegradation of soaps in anaerobic digestors and in sludge amended soils. Proceeding of 4th World Surfactants Congress. Barcelona.

RAISWELL, R., BRIMBLECOMBE, D. y LIS, P. (1983). Química Ambiental. Ed. Omega. Barcelona.

RAUDKIVI, A.J. (1976). Loose boundary hydraulics. Pergamon, Oxford.

RICHTLER, H.J. y KNAUT, J.(1991). Surfactants in the nineties. J. Com. Esp. Deterg., **22**, 1-49.

RIPLEY, L.E., BOYLE, W.C. y CONVERSE, J.C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high wastes. Journal WPCF, **58**, 406-411.

RIZET, M., MALLEVIALLE, J y COURNARIE, J.L. (1977). Pilot plant investigation of the evolution of varios pollutants during artificial recharge of an auifer by a basin. Prog. Water Techol., 9, 203-215.

ROY, F., ALBAGNAC, G. y SAMAIN, E. (1985). Influence of calcium addition on growth of higly purified syntrophic cultures degradating long chain fatty acids. Appl. Environ. Microbiol., **49**, 702-705.

RUIZ, F., PRATS, D. y RICO, C. (1989). Elimination of LAS (linear alkylbenzene sulfonate) during sewage treatmente drying and compostage of sludge and soil amending process. Organic contaminants in waste water, sludge and sediment. Elsevier Science Publications, LTD. London.

SALOMONS, W. (1993). Sediment pollution in the CEE. Office for Publications of the European Comunities. Luxembourg.

SCHOEBERL, P., BOCK, K.J. y HUBER, L. (1988). Ecologically relevant data on surfactants and cleansing agentes. Tenside Surf. Det. **25**,(2), 86-107.

SHELTON, G. y TIEDJE, J. (1984). General method for determining anaerobic biodegradation potencial. Appl, Env. Microbiol. **47**(4) 850-857.

SPEECE, R. y BLUM, D. (1991). A database of chemicals toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and

corrrelations. Research J. Wat. Pollut. Control Fed., **63** (3) 198-207.

STANDING COMITTEE OF ANALYSTS (SCA) (1987). The assessment of biodegradability in anaerobic digesting sludge. Methods for the Examinations of Water and Associated Matrials, HMSO, London.

SWANWICK, J. y FOULKES, M. (1971). Inhibition of anaerobic digestion of sewage sludge by chlorinated hydrocarbons. Wat. Pollut. Control, **70**, 58-70.

SWISER, R.D.(1987). Surfactant biodegradation. 2nd. Ed. Marcel Dekker, Inc. Mew York.

TERZAGHI, K. y PECK, R.W. (1948). Soil mechanics in engineering practice. Wiley, London, New York.

TIJERO, J. (1985). Optimización de variables en el proceso de obtención anaerobio de metano. VI Congreso Nacional de Química. La Manga del Mar Menor, Murcia. **4**, 509-517.

ULLMANN`S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY (1987). Vol, 8.

URANO, K. y SAITO, M. (1985). Biodegradability of surfactants and inhibition of surfactants to biodegradation of other pollutants. Chemosphere, **14**, 1333-1342.

VALLÉS, S., FLORS, A.C., LEQUERIA, J.L. y HADARRO, A. (1980). Producción de metano por fermentación anaerobia I. Descripción del proceso. Rev. Agraquim. Tecnol. Aliment. **20**, 189-208.

VEITHT, G.D., CALL, D.J. y BROODE, L.T. (1983). Can. J. Fish. Aquat.Sci. **40**, 743-748.

VISWANATHAN, C., MERRABAI B. y PILLAI, S. (1962). Fatty matter in aerobic and anaerobic sewage sludges. JWPCF. **34**, 189-194.

VOELTER, W., HUBBER, R. y ZECH, K. (1981). Fluorescence labeling in trace analysis of biological samples, Simultaneous determination of free fatty acids and related carboxylic compounds. J. Cromatogr., **217**, 491-507.

WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION (1990). Manual of practice No.11. Water Pollution Control Federation. Alexandria.

WATER RESEARCH CENTRE (1987). Survey of European sludge treatmen and disposal practises (CS 9460). Bowden, A.V., Medmenham, UK.

WATERS, J. y MATTHIJS, E. (1989). Fate of LAS in Sludge amended soils.

Tenside Surfactants Detergents, **26**, 129-135.

WOODS, V., PAINTER, H. y BATTERSBY, N. (1992). A screening method for assessing the inhibition of the anaerobic gas production from sewage sludge. In: Proc. Int. Symp. on Ecotoxicology, Relevance of Test Methods. Nov. 1990 Steungberg c. Kettrup A. (Eds) GSF-Forschungszentrum.

YOSHIMURA, K. (1984). Adsorption and biodegradation of LAS by microorganims. Jorn. Com. Esp. Detg., **15**, 103-121.

FE DE ERRATAS

Página 43, segundo párrafo, donde dice 4233 mg/L debe decir 423 mg/L.

Página 128, figura 4.3, donde dice 96.10 debe decir 93.0.

Página 133, tabla 4.11, donde dice 26.03 debe decir 26.3

Página 160, tabla 4.31, donde dice días^{-1} debe decir días

Página 176, primer párrafo donde dice K_i(L de lodo/ mg de C) debe decir K_i(mg de C/ L de lodo).