

Resumen

Con el fin de mejorar la degradación de polietilenglicol de peso molecular medio 10.000 en los tratamientos biológicos aerobios, se ha planteado la integración de tratamientos químicos y biológicos. Se ha investigado la degradación de polietilenglicol 10.000 mediante un tratamiento de oxidación húmeda seguida de un tratamiento biológico aerobio.

El compuesto, utilizado como única fuente de carbono y energía, se oxidó parcialmente en el reactor de alta presión consiguiéndose un 7% de eliminación de carbono orgánico total. La mejora de la biodegradabilidad de la muestra obtenida después del tratamiento químico se determinó mediante el seguimiento de la eliminación de carbono orgánico total, comparándola con la degradabilidad del compuesto sin tratar, en un reactor aerobio continuo de mezcla completa. Los reactores, trabajando en condiciones estacionarias de operación, tuvieron cargas de carbono orgánico total de 69 mg L⁻¹ d⁻¹ y 520 mg L⁻¹ d⁻¹ y alcanzaron unos rendimientos de depuración del 68% y del 82% en el reactor de polietilenglicol 10.000 sin tratar y el reactor con la muestra pretratada, respectivamente. La eliminación de carbono orgánico total en el reactor de la muestra pretratada fue superior, incluso con tiempos de retención 8 veces inferiores. Por lo tanto, utilizando previamente este tratamiento químico se mejora sustancialmente la eficiencia de un sistema de biodegradación aerobia de polietilenglicol 10.000.

Palabras clave:

Biodegradación, polietilenglicol, oxidación húmeda, tratamiento integrado.

Abstract**Degradation of polyethylene glycol by the integration of chemical and biological treatment**

Biodegradation of polyethylene glycol 10.000 molecular weight or higher presented problems, therefore suggesting that integration of chemical and biological treatments, to achieve complete degradation from these sizes of polyethylene glycol may be advisable. Integration of wet air oxidation and aerobic biological treatments of polyethylene glycol 10.000 was investigated.

The organic compound, used as the sole carbon and energy source, was partially oxidized in a high pressure reactor achieving a 7% of total organic carbon removal. Enhanced biodegradability was assessed by comparing total organic carbon removal using an Aerobic Continuous-flow Stirred Reactor fed with untreated original organic or previously oxidized samples. The reactor operated at steady-state at loading rates of total organic carbon of 69 mg L⁻¹ d⁻¹ for untreated polyethylene glycol 10.000, and 520 mg L⁻¹ d⁻¹ for wet air oxidation-treated polyethylene glycol 10.000, reaching yields of 68% and 82% of total organic carbon removal, respectively. Even using a retention time 8-fold shorter, total organic carbon removal from the wet air oxidation-treated sample was higher than that from the untreated one. Therefore, previous wet air oxidation treatment may improve efficiency of conventional biological treatment of industrial wastewaters containing this organic compound.

Keywords:

Biodegradation, polyethylene glycols, wet air oxidation, integrated treatment.

Degradación de polietilenglicol 10.000 mediante tratamiento integrado químico-biológico

Por: **Otal, E.***, **Mantzavinos, D.****, **Lebrato, J.***** y **Livingston, A.G.****

(*) Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Universitaria Politécnica. Universidad de Sevilla. España.

(**) Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College of Science, Technology and Medicine, Prince Consort Rd, London SW7 2BY, UK.

(***) Grupo TAR. Escuela Universitaria Politécnica. Universidad de Sevilla. España.

Correspondencia con el autor:

Dra. Emilia Otal. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Universitaria Politécnica. Universidad de Sevilla. c/ Virgen de África nº 7, 41011. Sevilla.

1. Introducción

A pesar de la variedad de procesos físicos, químicos y biológicos, desarrollados para la eliminación de contaminantes, existen limitaciones intrínsecas para cada uno de ellos en la aplicación, en la eficiencia y en los balances económicos (Scott y Ollis, 1995). Es necesario conocer los objetivos del tratamiento, tanto para la eliminación de un contaminante como para la reducción global de parámetros tales como, la cantidad de carbono orgánico total (COT) o Demanda Química de Oxígeno (DQO) de forma que se pueda utilizar una combinación de procesos complementarios. Hay casos, sin embargo, en los que la efectividad de estos tratamientos es nula, tal como ocurre con las sustancias solubles en tratamientos físicos o las sustancias tóxicas y/o no biodegradables en procesos biológicos. Para estos últimos casos, típicos de aguas residuales de procesos industriales, es común la utilización de procesos químicos, la mayoría de ellos basados en reacciones de oxidación-reducción.

Los procesos físicos tales como la precipitación, adsorción o arrastre por corriente de aire, transfieren los contaminantes del agua a una segunda fase, pero sin ser destruidos.

Los procesos de oxidación química tales como la cloración, ozonización, radiación UV, tratamientos electroquímicos y procesos basados en ataques por medio de radicales OH[•], se están empleando actualmente en investigación para buscar la forma óptima de eliminar las sustancias solubles y tóxicas. La mayoría de los tratamientos están obteniendo buenos resultados en la destrucción de compuestos recalcitrantes, aunque a veces la cantidad empleada del agente oxidante es excesiva, elevándose en gran medida los costes en el reactor o en el oxidante. Una alternativa para completar la oxidación, que puede resultar más barata y eficaz que el tratamiento químico o biológico por separado, es la aplicación de un tratamiento químico rápido para destruir las moléculas de gran tamaño o modificar aquellas con estructura compleja,

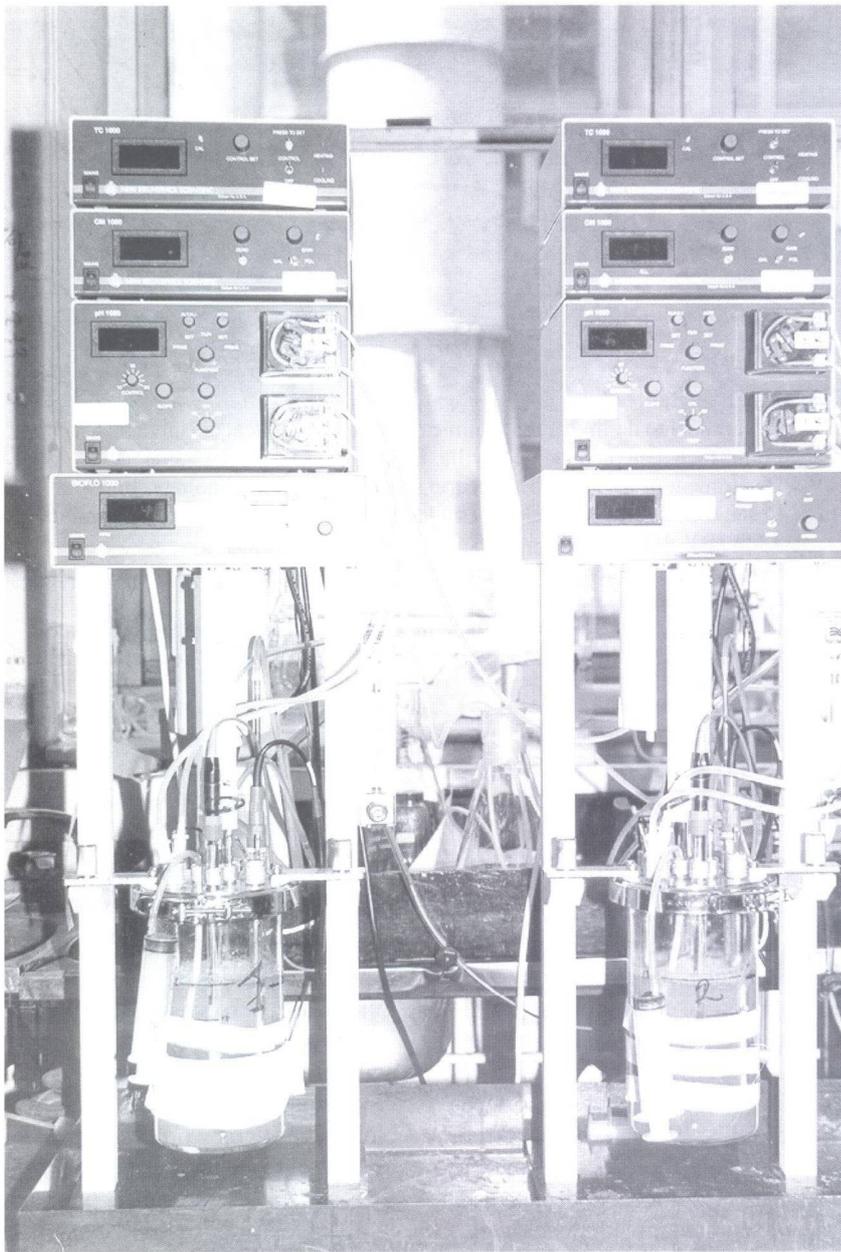


Figura 1. Reactor de alta presión para el tratamiento de oxidación húmeda.

seguido de una oxidación biológica de los intermediarios resultantes.

El pretratamiento químico debe eliminar el carácter de toxicidad y/o no biodegradabilidad de los compuestos orgánicos hasta el punto en el que no exista inhibición, en el crecimiento del cultivo empleado para su posterior degradación. A lo largo de la última década, está recibiendo una especial aceptación el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos orgánicos de difícil tratabilidad, por medio de siste-

mas en los que se integran tratamientos químicos y biológicos (Hao y col., 1994; Lin y Chuang, 1994). Estos autores destacan el potencial de una primera fase de tratamiento químico para convertir los compuestos bioresistentes en compuestos intermediarios realmente más biodegradables en el proceso biológico posterior. De igual manera, el tratamiento biológico previo puede eliminar la fracción biodegradable del agua residual que contenga una mezcla de compuestos recalcitrantes

tes y biodegradables, consiguiendo un ahorro en los oxidantes químicos, aplicados sólo a la fracción remanente.

Las macromoléculas, tales como polímeros solubles, pueden ser difícilmente biodegradables debido a su gran tamaño o a su difícil accesibilidad de los puntos reactivos. El tratamiento químico de oxidación puede romper estos compuestos en otros compuestos más pequeños. Los procesos químicos utilizados incluyen procesos de oxidación avanzadas con radicales hidroxilos, ozono, peróxido de hidrógeno, permanganato y la fotólisis con luz ultravioleta. En cuanto a los procesos biológicos se utilizan procesos aerobios o anaerobios, con cultivos puros o mixtos.

Las aguas residuales urbanas y algunas industriales contienen algunos contaminantes recalcitrantes en concentración relativamente pequeña. Estos compuestos persistentes no pueden ser vertidos con el efluente por su carácter de tóxico o peligroso. En este caso la combinación de un tratamiento biológico seguido de uno químico, puede ser el orden adecuado. En la primera etapa el tratamiento biológico reduce la mayor cantidad de materia orgánica, que podría competir por el oxidante en el tratamiento químico (Haberl y col., 1991; Adams y col., 1994).

Los costes de inversión de los procesos biológicos son del orden de 5 a 20 veces menores que los químicos, tales como la ozonización o la utilización del peróxido de hidrógeno. A su vez, los costes de tratamiento son de 3 a 10 veces menores (Marco y col., 1997), por lo que incluir una etapa de tratamiento biológico en el diseño global es aconsejable siempre que exista materia orgánica biodegradable.

En este trabajo se ha empleado como tratamiento químico, previo al tratamiento biológico, la oxidación acuosa en condiciones subcríticas (por debajo del punto crítico del agua, 221 bar y 374°C), denominada generalmente como oxidación hú-

meda. Es un proceso de oxidación de sustancias orgánicas e inorgánicas, disueltas en agua o en suspensión, a elevadas presiones y temperaturas, (generalmente en un intervalo de 20-200 bar y 150-350°C). Las altas presiones permiten la disolución de una mayor concentración de oxígeno en el agua, manteniendo ésta a la vez en estado líquido, y las altas temperaturas hacen posible que la reacción de oxidación tenga lugar a una alta velocidad, obteniendo elevados porcentajes de eliminación en pequeños tiempos de residencia. Además, al tratarse los residuos en un sistema cerrado, no existen problemas asociados a emisiones incontroladas de los efluentes líquido y gaseoso. Los principales productos de un tratamiento extremo de oxidación húmeda de compuestos orgánicos son inocuos, generalmente dióxido de carbono, agua y compuestos orgánicos de bajo peso molecular, principalmente ácido acético (Foussard y col., 1989).

En la mayoría de los estudios publicados, el tratamiento químico previo al tratamiento biológico consiste en otros procesos distintos de la oxidación húmeda. Sin embargo, a partir de los años setenta se empezó a utilizar este tratamiento químico. Wilhelmi y Ely (1976), estudiaron la eficacia del tratamiento en dos etapas oxidación húmeda-tratamiento biológico para degradar aguas residuales procedentes de la fabricación del acrilonitrilo y pesticidas, demostrando que la oxidación húmeda incrementaba la relación DBO_5/DQO del agua con pesticidas desde un 0,27 (antes de la oxidación húmeda) a un 0,85 (después del tratamiento), aumentando de esta forma la biodegradabilidad del efluente.

El proceso de oxidación húmeda ha sido aplicado posteriormente a gran variedad de residuos, desde compuestos puros hasta residuos industriales complejos (Foussard y col., 1989), obteniéndose en la mayoría de los casos resultados muy favorables.

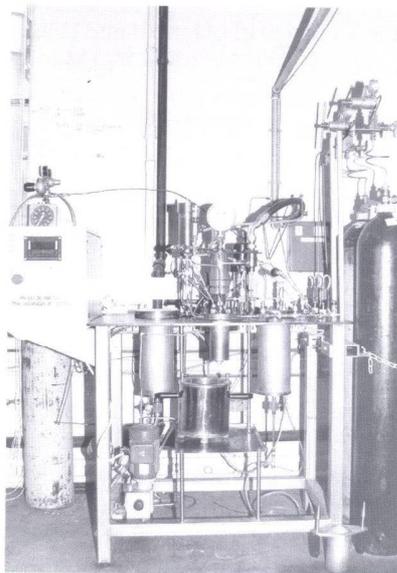


Figura 2. Reactores aerobios.

En la actualidad la oxidación en fase acuosa, en condiciones subcríticas (< 221 bar y < 374°C) y supercríticas (>221 bar y >374°C), se presenta como una tecnología innovadora de gran interés en depuración, por sus grandes ventajas frente a los procesos de tratamiento convencionales (López, 1996).

Los etilenglicoles y polietilenglicoles $H(OCH_2CH_2)_nOH$, son polímeros orgánicos que se utilizan industrialmente con distintas aplicaciones. Se emplean en la fabricación de productos farmacéuticos, cosméticos, lubricantes, agentes anticongelantes, surfactantes, plásticos y detergentes. También se utilizan como agente humectante, deshidratante, preservante de madera, plastificante, disolvente y son materia prima para numerosas síntesis orgánicas. A su vez, forman parte de la molécula de diversos tensioactivos aniónicos, como los alquiletoxi sulfatos, o no iónicos, como los alcoholes polietoxilados y los alquilfenoles polietoxilados, utilizados en la formulación de los detergentes industriales más empleados (White y col., 1996).

La biodegradabilidad del PEG en condiciones aeróbicas y anaeróbicas muestran que la capacidad de crecimiento de los microorganismos

degradadores depende de la masa molar y de la estructura conformacional de las moléculas de PEG (White y col., 1996; Otal y col., 1997). Se ha demostrado que la tasa de oxidación biológica del PEG decrece cuando aumenta el tamaño de la cadena del polímero, hasta que la molécula es tan grande que no puede entrar en la célula, por lo que la degradación es imposible (Haines y Alexander, 1975). Se ha mostrado que el PEG puede ser degradado hasta cierto punto hasta una masa molar de 20.000 (Haines y Alexander; 1975, Dwyer y Tiedje, 1986). Por el contrario, otros artículos muestran que la eficiencia de la biodegradación está limitada a pequeños polímeros (Obrador y Aguilar, 1991), aunque el tamaño límite para la degradación de PEG no está clara y no se ha obtenido la tasa de biodegradación desde un punto de vista cuantitativo. A su vez, Suzuki y col. (1976) mostraron que el PEG podía ser degradado cuando era fragmentado por debajo de 300 de masa molar, utilizando ozonización como pretratamiento químico.

Dado que con un tratamiento químico suave se puede conseguir biodegradabilidad, el tratamiento integrado de oxidación húmeda seguido de tratamiento biológico parece a priori apropiado para la eliminación de PEG de alto peso molecular. En este trabajo, analizamos la eficiencia en la eliminación de PEG 10.000 en un tratamiento aerobio continuo convencional y un tratamiento integrado oxidación húmeda-aerobio.

2. Materiales y métodos

El tratamiento integrado químico-biológico consistió en un tratamiento de oxidación húmeda seguido de un tratamiento aerobio.

En el tratamiento de oxidación húmeda se utilizó un reactor de alta presión (Baskerville Scientific Ltd) (Figura 1), capaz de funcionar en discontinuo o en continuo a una presión de hasta 10 MPa y a una temperatura de hasta 300°C. Las condi-

ciones de oxidación húmeda para el PEG fueron descritas por Mantzavinos y col. (1996).

La oxidación húmeda de PEG 10.000 1 g L^{-1} , se llevó a cabo en modo continuo (Otal y col., 1997) a una temperatura de 150°C y 30 min de tiempo de retención con una presión parcial de oxígeno de 3 MPa. La solución se suministró de forma continua desde un tanque de alimentación de 5 L al reactor de oxidación húmeda, a través de una bomba de alta presión (Lewa FC1, Alemania) a un caudal de $9,33 \text{ mL min}^{-1}$, mientras que el oxígeno fue suministrado de forma continua a 1 L min^{-1} . La solución estuvo continuamente agitada mediante burbujeo. Para calentar la muestra a la temperatura deseada se empleó un calentador eléctrico de 2 kW. El nivel del reactor se mantuvo lleno a 280 mL abriendo y cerrando automáticamente una válvula. El efluente obtenido se refrigeró antes de pasar al tratamiento biológico. El estado estacionario se alcanzó a los 120 min de operación (cuatro veces el tiempo de retención).

Para los cultivos aerobios continuos se empleó un medio mínimo mineral (Otal y col., 1997) con el compuesto a degradar como fuente de carbono.

El PEG 10.000 ensayado en este trabajo fue suministrado por Merck-Schuchardt, 8011 Hohenbrunn bei München, Germany.

La biomasa que se utilizó en los cultivos aerobios fue una población mixta de microorganismos que procedía de cultivos adaptados a PEG 10.000 durante más de 2 años en el laboratorio, que habían estado creciendo en semicontinuo en condiciones anaerobias.

Los equipos utilizados consistieron en dos reactores continuos aerobios de mezcla (BioFlo 1.000, New Brunswick Scientific) de $1.800 \pm 50 \text{ mL}$ de capacidad útil (Figura 2). Estos sistemas tienen conectados un sistema automático de corrección del pH mediante sensores, que se ajustan para el intervalo de pH dese-

ado y corrige el pH mediante la adición de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1M}$ o NaOH 1M .

Los reactores para los cultivos continuos de PEG 10.000 sin tratar o tratado con oxidación húmeda se mantuvieron inicialmente en condiciones discontinuas. Los reactores se inocularon añadiendo 150 mL de cultivo mixto a 1.650 mL del medio aerobio descrito, que contenía PEG 10.000 preoxidado o PEG original. Los valores de COT al inicio de la experiencia fueron de $602,5 \text{ mg L}^{-1}$ y $637,2 \text{ mg L}^{-1}$ para los reactores alimentados con PEG preoxidado y PEG original, respectivamente.

Una vez alcanzado el crecimiento exponencial de los digestores operando de forma discontinua, se mezcló y repartió la biomasa de ambos digestores para evitar que hubiese diferencia en la biomasa de ambos cultivos y se inició la incubación en continuo.

Los reactores se alimentaron de forma continua (ver Figura 3), añadiendo separadamente las soluciones de materia orgánica y de medio mínimo concentrado al 50%. Para ambas soluciones se empleó igual velocidad de flujo y fueron dispensadas con bomba peristáltica (Watson Marlow 205S). Las tasas de dilución empleadas fueron 0,25; 0,5; 1 y 2 d^{-1} . La concentración de materia orgánica empleada en la alimentación fue de $270 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$ medido como COT. La temperatura se mantuvo a $35^\circ\text{C} \pm 1$ y el pH se controló entre 6,8 y 7,2.

Las muestras recogidas del interior del digestor fueron analizadas para el control de las condiciones de operación del sistema y para el seguimiento de los parámetros que miden la biodegradación de los compuestos. Los parámetros que indican biodegradación no se determinaron hasta que los reactores hubieran repuesto el 90% de su contenido (después de alimentar con dos veces el volumen útil del reactor).

La variación en la cantidad y el grado de oxidación de los compuestos utilizados como fuente de carbono que ocurre durante los tratamien-

tos de oxidación química o biológica, se determinó analizando el contenido de carbono orgánico total presente en la fase acuosa de las muestras con un equipo Shimadzu 5050. La clarificación de las muestras se realizó mediante filtración con filtros desechables Millipore de $0,45 \mu\text{m}$.

El crecimiento de la biomasa en los cultivos aerobios discontinuos se determinó midiendo la absorbancia de la muestra a 660 nm con un espectrofotómetro de UV/VIS Philips (PU8625,UK).

3. Resultados

Con el inóculo utilizado en este trabajo pudo comprobarse que el PEG 10.000 era biodegradable. Sin embargo, tal como ocurrió en estudios previos en cultivos aerobios discontinuos, se necesitaron al menos 4 días para comenzar la degradación del compuesto. Este resultado, junto con otros de degradación del PEG en cultivos anaerobios (Otal, 1998), no completamente satisfactorios, sugirieron un tratamiento integrado químico-biológico para polietilenglicol, al menos para los de alto peso molecular. Se decidió establecer el sistema integrado para el PEG 10.000 utilizando un sistema oxidación húmeda-tratamiento biológico aerobio. La tasa específica de crecimiento del cultivo aerobio discontinuo de PEG 10.000 se empleó para estimar la tasa de dilución de los cultivos aerobios continuos.

Un tratamiento de oxidación húmeda a 250°C es capaz de convertir compuestos orgánicos de aguas residuales en ácidos acético, propiónico y CO_2 , e incluso se puede alcanzar una degradación completa en condiciones más extremas. Sin embargo, para un tratamiento integrado químico-biológico, es preferible encontrar unas condiciones de oxidación húmeda mucho más suaves, para reducir al mínimo posible los costes del tratamiento químico.

La oxidación húmeda no catalizada del PEG 10.000 se llevó a cabo

de forma continua a 250°C y a un tiempo de retención de 30 min. Estas condiciones se eligieron, pues estudios previos mostraron que condiciones suaves de oxidación húmeda eran suficientes para fragmentar el PEG 10.000 hasta compuestos de menor peso molecular (Mantzavinos y col., 1996). Otal y col. (1997), mostraron que incluso después de 5 min de oxidación en semicontinuo a 250°C casi todo el polímero original se convirtió en compuestos de menor peso molecular, mientras que después de 30 min a 250°C sólo aparecieron en la muestra de reacción fracciones poliméricas de pesos moleculares menores de 300. Estos estudios previos indicaron que la oxidación húmeda en continuo a 250°C y durante 30 min son suficientes para fragmentar el polímero original hasta compuestos de menor peso molecular. Bajo estas condiciones se observó una reducción de COT de tan solo un 7%.

La biodegradabilidad de las muestras de PEG 10.000 se ensayó en reactores continuos aerobios de mezcla. En un reactor (fermentador 1 a partir de ahora), se utilizó la muestra oxidada de PEG 10.000 obtenida del reactor de oxidación húmeda como única fuente de carbono, mientras que en el segundo reactor (fermentador 2), se utilizó una solución de PEG 10.000 preparada a una concentración de 1 g.L⁻¹. Los valores de COT al inicio de la experiencia fueron de 602,5 mg L⁻¹ y 637,2 mg L⁻¹, para los fermentadores 1 y 2, respectivamente. Aunque los resultados de la experiencia se obtuvieron en condiciones de cultivo continuo, los reactores se mantuvieron al principio en discontinuo para estimar el tiempo de latencia necesario para adaptar los cultivos.

Después de la inoculación, y durante los dos días siguientes, se pudo observar en ambos fermentadores un pequeño aumento en la concentración de COT, probablemente debido a la lisis de una fracción celular (Figura 4). En el fermentador 1, se observó un período de latencia

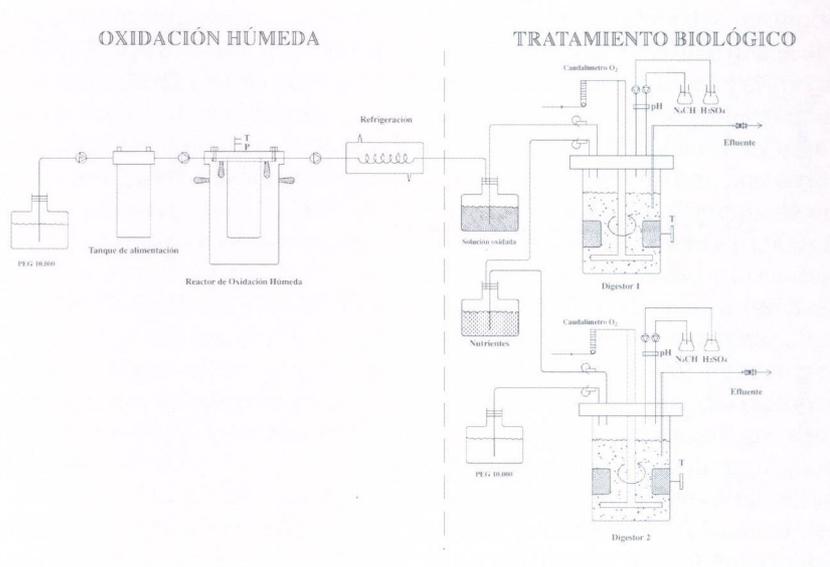


Figura 3. Diagrama de flujo del tratamiento integrado oxidación húmeda-cultivo aerobio.

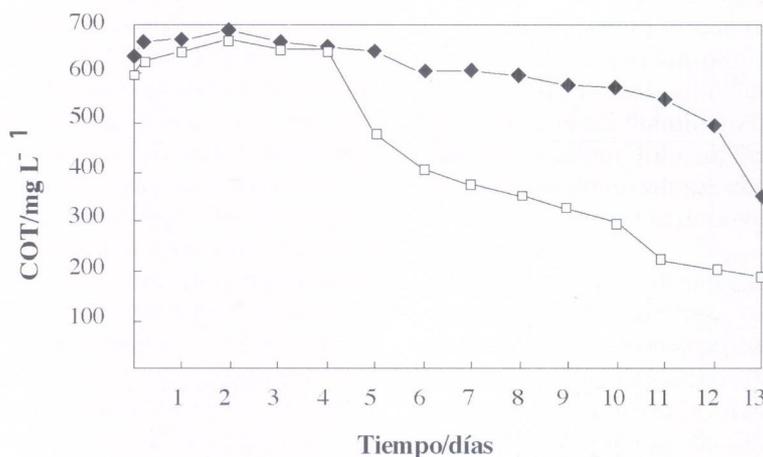


Figura 4. Porcentaje de eliminación del carbono orgánico total en cultivos de 1,8 L en discontinuo con PEG 10.000 sin tratar (F) o con PEG 10.000 tratado con oxidación húmeda (N).

de cuatro días, a partir del cual el COT comenzó a disminuir progresivamente hasta obtener un porcentaje de eliminación del 69% en el día trece. Por otro lado, el COT del fermentador 2 empezó a decrecer a partir del quinto día de incubación. Sin embargo, esta disminución fue casi insignificante, obteniéndose un rendimiento de reducción de COT de tan solo un 15% entre los días cinco y once. Sólo durante los dos últimos días de incubación en discontinuo, se apreció un descenso evidente del COT del fermentador 2, alcanzando un rendimiento final del 45% al decimotercer día. La ex-

periencia en discontinuo se interrumpió en este momento, dado que el objetivo principal del experimento en discontinuo era determinar las posibles diferencias en la fase de latencia, además de conocer la biodegradabilidad de la muestra oxidada de PEG 10.000, en las condiciones de operación.

La biodegradabilidad de las dos muestras de PEG se pudieron comparar adecuadamente cuando las condiciones de operación del sistema se mantuvieron en continuo, y trabajando a diferentes tasas de dilución. La experiencia se realizó comenzando por los tiempos de reten-

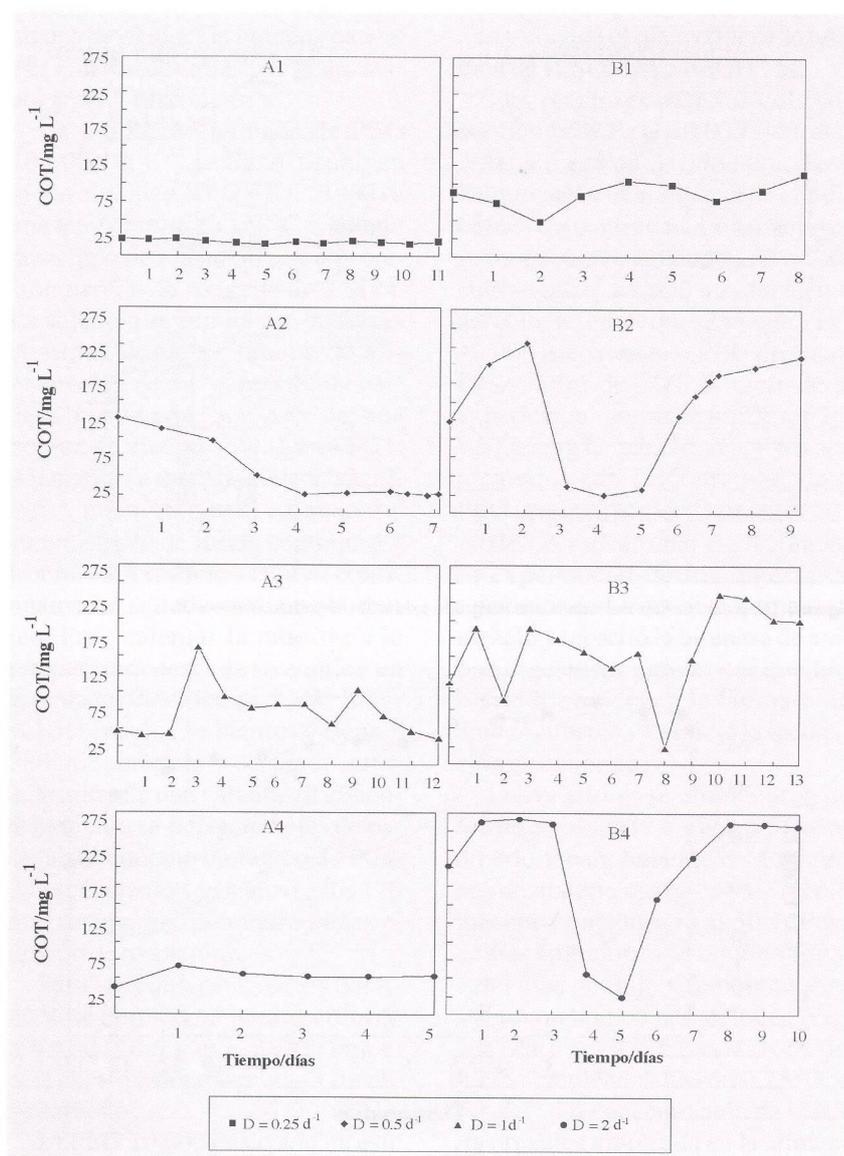


Figura 5. Eliminación de COT en cultivos de 1,8 L en continuo tratado con oxidación húmeda (A1-A4) o PEG 10.000 sin tratar (B1-B4). El COT en el influente fue: (COT_o)A=256,9 mg L⁻¹ y (COT_o)B=276 mg L⁻¹.

ción mayores, pasando a tiempos de retención menores tras obtener datos del COT constantes a la salida del reactor. Para cada tasa de dilución se determinó diariamente el COT en la entrada y salida de cada fermentador, pero al pasar de una tasa de dilución a otra nueva, se dejaron dos días para que el cultivo se adecuara a las nuevas condiciones impuestas por el nuevo tiempo de retención sin que sea interesante mostrar los datos de dicho período.

La eliminación de COT del fermentador 2, alimentado con PEG 10.000 sin tratar, puede visualizarse en las gráficas B1 a B4 de la Figura

5. En la gráfica B1 de esta figura, puede verse que el cultivo funcionó en condiciones casi estacionarias, en cuanto al porcentaje de reducción del COT, cuando la dilución empleada fue de 0,25 d⁻¹. Sin embargo, cuando la tasa de dilución fue de 0,5 d⁻¹, el COT mostró un claro descenso durante algunos días a lo largo de la experiencia, pero a partir del quinto día de incubación, la biomasa fue lavándose progresivamente y, consecuentemente, a partir de ese momento, la reducción del COT se vio claramente disminuida. Durante los últimos días se apreció una pequeña reducción del COT que

probablemente fue debida a la biomasa adherida a las paredes del tanque y a otras superficies inmersas en el fermentador. Los resultados obtenidos para tasas de dilución mayores, 1 y 2 d⁻¹, fueron similares, y tanto la reducción del COT como la concentración de la biomasa suspendida fueron muy inestables, aunque era evidente la tendencia al lavado del cultivo. Al final de la experiencia, la alimentación tuvo que ser interrumpida para evitar el lavado total del cultivo.

Por tanto, la única tasa de dilución que fue bien tolerada por el cultivo alimentado con PEG 10.000 sin tratar, fue 0,25 d⁻¹ (gráfica B1). A esta tasa de dilución, el COT a la salida del digestor fue también inestable, pero se mantuvieron entre 46,7 y 113,3 mg L⁻¹, representando un rendimiento que osciló entre el 73 y el 62%. A lo largo de toda la experiencia con esta tasa de dilución, la concentración de biomasa permaneció constante, con un valor de 1.337 mg L⁻¹.

Por otro lado, el fermentador 1 permaneció mucho más estable en todas las tasas de dilución y se obtuvieron mejores rendimientos que en el fermentador 2 (gráficas A1 a A4 en la Figura 5). Con la tasa de dilución más baja, 0,25 d⁻¹, los valores de COT permanecieron muy estables y se mantuvieron entre 16,1 y 24,3 mg L⁻¹, que representa un rendimiento que osciló entre el 94 y el 91% en reducción de COT. A la tasa de dilución inmediatamente superior (0,5 d⁻¹) se observó en los 3 primeros días de toma de muestras que el COT a la salida del digestor era muy alto, obteniéndose solamente una reducción entre el 50 y el 61% (gráfica A2). Este hecho se debe muy probablemente a que el cultivo aún no había alcanzado el estado estacionario, cuando se inició la toma de muestras, puesto que el COT de salida fue reduciéndose paulatinamente durante los primeros días. A partir del cuarto día de incubación ya se obtuvieron valores estables de COT de salida que correspondieron a valores medios de porcentaje de

eliminación del 90,3%. El comportamiento del fermentador 1 a la tasa de dilución de 1 d⁻¹ (**gráfica A3**) fue diferente. En el día tres de la experiencia, se produjo un inesperado lavado del cultivo, que redujo la eficiencia de reducción de COT. Sin embargo, el cultivo se recuperó por sí solo, a pesar de que se mantuvo la misma tasa de dilución, alcanzándose finalmente un rendimiento del 86,2%. La inestabilidad observada en estas condiciones no puede atribuirse a una tasa de dilución excesiva, puesto que se comprobó que a una tasa de dilución de 2 d⁻¹ el cultivo se mantuvo estable a lo largo de toda la experiencia (**gráfica A4**), consiguiéndose un rendimiento medio del 82% en reducción del COT.

Comparando las gráficas de la **Figura 5** entre las muestras pretratadas con oxidación húmeda y las no tratadas, puede comprobarse que la oxidación del PEG 10.000 previa al tratamiento biológico mejora significativamente el comportamiento del reactor biológico operando en modo continuo, tanto en estabilidad como en rendimiento, incluso cuando el tiempo de retención en el fermentador alimentado con PEG 10.000 pretratado fue 8 veces menor que el reactor alimentado con el PEG 10.000 sin tratar.

4. Discusión

Se ha estudiado la degradación del PEG 10.000 a una concentración de 276 mg L⁻¹ medido como COT en cultivos aerobios continuos, utilizando como inóculo biomasa adaptada a PEG 10.000, proveniente de efluentes de digestores anaerobios semicontinuos.

A su vez, se ha comparado la eficacia de este tratamiento biológico con la eficacia de un tratamiento integrado, consistente en un tratamiento químico seguido de un tratamiento biológico aerobio. Previamente, se había podido comprobar, en colaboración con el grupo del Dr. Livingston (Mantzavinos y col., 1997), que la acción principal del tratamiento químico por oxidación

húmeda era la rotura de las largas cadenas de PEG 10.000 en fragmentos más cortos. De esta forma, unas condiciones suaves de tratamiento químico como las empleadas en nuestro tratamiento con oxidación húmeda, que aunque no reducen sustancialmente los niveles de COT, sí permiten fragmentar polímeros de PEG de pesos moleculares altos en intermedios más pequeños, podría ser un complemento excelente a la acción de las enzimas extracelulares, o una alternativa viable si la biomasa utilizada carece de ellas.

Aunque el PEG 10.000 puede ser oxidado biológicamente por la acción de biomasa adaptada, los resultados en cultivos continuos muestran que la biodegradación del PEG 10.000 puede llevarse a cabo únicamente a una tasa de dilución tan baja como 0,25 d⁻¹ (**Figura 5**, gráficas B1 a B4), que requiere de esta forma tiempos de residencia muy largos en los tanques de aireación. Además, incluso en estas condiciones en las que el Tiempo Hidráulico de Retención (THR) fue muy alto, el rendimiento en términos de reducción del COT fue sólo del 68%. Sin embargo, el tratamiento de oxidación húmeda, previo al tratamiento biológico, reduce evidentemente la fase inicial de latencia observada durante la biodegradación del PEG 10.000 no tratado (**Figura 4**) y permite que el cultivo continuo opere con una gran estabilidad incluso cuando la tasa de dilución es 8 veces mayor que la máxima tolerada por el cultivo cuya alimentación es el PEG 10.000 sin tratar (**Figura 5**, gráficas A1 a A4). También, la reducción del COT fue significativamente superior en estas condiciones que en las que se operaba con PEG 10.000 sin pretratamiento.

La interpretación más obvia de estos datos es que el PEG 10.000 no es directamente asimilable por las bacterias del cultivo aerobio continuo, si no que ha de ser previamente fragmentado, lo que concuerda plenamente con los resultados e interpretación resultantes de los experi-

mentos con cultivos discontinuos (Otal, 1998). Si se asume que la depolimerización extracelular previa del PEG de alto peso molecular en oligómeros más pequeños es necesaria, los dos fenómenos, fase de latencia acusada tras dilución de un cultivo creciendo en PEG 10.000 en el mismo tipo de medio y la necesidad de un THR alto para estabilizar un cultivo continuo y obtener altas cotas de depuración, pueden ser considerados dos manifestaciones distintas del mismo problema, consistente en que la depolimerización extracelular del PEG es un proceso lento, que limita la velocidad del proceso global de utilización del PEG por parte de las bacterias. Esta interpretación se ve claramente apoyada por el hecho de que un tratamiento químico previo, que reduce el tamaño medio de los polímeros de PEG, mejore sustancialmente la eficacia de funcionamiento de los cultivos continuos. Ello implica a su vez, que cuanto mayor sea el tamaño del PEG, menor será su velocidad de eliminación.

Nuestros resultados indican claramente que un tratamiento de oxidación húmeda previo al proceso de depuración biológica aerobia incrementa sustancialmente la eficiencia del proceso de depuración, incluso con cultivos bacterianos adaptados que disponen de enzimas depolimerizadoras, pues el tratamiento químico complementa la acción de estas enzimas, de forma que la integración de los dos tratamientos sea lo indicado para sistemas de depuración con baja carga, donde la digestión aerobia es más eficaz que la anaerobia. Por supuesto, mucho más aconsejable será la integración de los dos tratamientos cuando la biomasa a utilizar en la digestión biológica no esté adaptada y no disponga de enzimas depolimerizadoras extracelulares. En este caso, la integración puede resultar estrictamente necesaria.

Aunque el trabajo se ha limitado a la integración de oxidación húmeda-tratamiento biológico de PEG

10.000, este tipo de tratamiento integrado se muestra como un mecanismo prometedor para efectuar la degradación de PEG de mayor peso molecular.

5. Agradecimientos

Los autores desean hacer constar su agradecimiento al Programa Environment de la U.E. por el apoyo económico proporcionado para el desarrollo del Proyecto EV5V-CT93-0249, en el que este trabajo está enmarcado.

6. Bibliografía

- [1] ADAMS, C.D., SCANLON, P.A. Y SECRIST, N.K., 1994, Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-Dioxane using hydrogen peroxide and ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1812-1818.
- [2] DWYER, D.F. Y TIEDJE, J.M., 1986, Metabolism of polyethylene glycol by two anaerobic bacteria, *Desulfovibrio desulfuricans* and *Bacteroides* sp., *Appl. Environ. Microbiol.*, 52, 852-856.
- [3] FOUSSARD, J.N., DEBELLEFONTAINE, H. Y BESOMBES-VAILHÉ, J., 1989, Efficient elimination of organic wastes; Wet air oxidation, *J. of Environ. Eng.*, 115, 367-385.
- [4] HABERL, R., URBAN, W., GEHRINGER, P. Y SZINOVATZ, W., 1991, Treatment of pulp-bleaching effluents by activated sludge precipitation. Ozonation and irradiation, *Water Sci. Technol.*, 24, 229-239.
- [5] HAO, O.J., PHULL, K.K. Y CHEN, J.M., 1994, Wet oxidation of TNT red water and bacterial toxicity of treated waste. *Water Res.*, 28, 283-290.
- [6] HAINES, J.R. Y ALEXANDER, M., 1975, Microbial degradation of polyethylene glycols, *Appl. Microbiol.*, 29, 621-625.
- [7] LIN, S.H. Y CHUANG, T.S., 1994, Wet air oxidation and activated sludge treatment of phenolic wastewater, *J. Environ. Sci. Health*, A29, 547-564.
- [8] LOPEZ, J., 1996, Depuración de residuos oleosos de sentinas por oxidación acuosa, Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, España.
- [9] MANTZAVINOS, D., LIVINGSTON, A.G., HELLENBRAND R. Y METCALFE, I.S., 1996, Wet air oxidation of polyethylene glycols; mechanisms, intermediates and implications for integrated chemical-biological wastewater treatment, *Chem. Eng. Sci.*, 51, 4219-4235.
- [10] MANTZAVINOS, D., LAUER, E., HELLENBRAND, R., LIVINGSTON, A. G. Y METCALFE, I. S., 1997, Wet oxidation as a pretreatment method for wastewaters contaminated by bioresistant organics, *Wat. Sci. Tech.*, 36, 109-116.
- [11] MARCO, A., ESPLUGAS, S. Y SAUM, G. (1997). How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 35, 321-327.
- [12] OBRADOR, N. Y AGUILAR, J., 1991, Efficient biodegradation of high-molecular-weight polyethyleneglycols by pure cultures of *Pseudomonas stutzeri*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 2383-2388.
- [13] OTAL, E., MANTZAVINOS, D., DELGADO, M.V., HELLENBRAND, R., LEBRATO, J., METCALFE I.S. Y LIVINGSTON, A.G., 1997, Integrated wet air oxidation and biological treatment of polyethylene glycol-containing wastewaters, *J.Chem. Technol. Biotechnol.*, 70, 147-156.
- [14] OTAL, E., 1998, Tratamiento integrado químico-biológico de compuestos difícilmente biodegradables, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
- [15] SCOTT, J.P. Y OLLIS, D. F., 1995, Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations, *Environ. Prog.*, 14, 88-103.
- [16] SUZUKI, J., NAKAGAWA, H. Y ITO, H., 1976, Study on ozone treatment of water-soluble polymers. II. Utilization of ozonized polyethylene glycol by bacteria, *J. Appl. Polymer Sci.*, 20, 2791-2797.
- [17] WHITE, G.F., RUSSEL, N.J. Y TIDSWELL, E.C., 1996, Bacterial scission of ether bonds, *Microbiological Rev.*, 216-232.
- [18] WILHELMI, A.R. Y ELY, R.B., 1976, A two-step process for toxic wastewaters, *Chem. Eng.*, 2, 105-109.

EPI

Equipos Productos Industriales®

27.000

Solicite información y un ejemplar de muestra



ELSEVIER INFORMACION PROFESIONAL, S.A.

Entença, 28 Entlo. 08015 Barcelona
Tel.: 93 292 46 38 Fax: 93 425 28 80

Ejemplares distribuidos gratuitamente entre el sector industrial

Control OJD Distribución nominativa