

Resumen

El polietilenglicol se ha identificado tradicionalmente como un compuesto recalcitrante y difícilmente biodegradable. En este trabajo se ha determinado la biodegradabilidad de polietilenglicol, de pesos moleculares medios comprendidos entre 200 y 600, en cultivos anaerobios discontinuos y semicontinuos inoculados con fango anaerobio de una planta de tratamiento de aguas residuales.

Se han estimado los tiempos críticos y óptimos de retención hidráulica que variaron entre 10 a 13,6 y 16 a 18 días, respectivamente.

Palabras clave:

Depuración anaerobia, biodegradación polietilenglicol, biodegradación polímeros, agua residual industrial.

Abstract**Anaerobic degradation as an efficient system of removal of polymeric compounds**

Biodegradability of polyethylene glycols of different molecular weight was assessed, due to the recalcitrant nature of these polymeric compounds, produced in many industrial wastewaters, hardly biodegradable.

Anaerobic biodegradation of polyethylene glycol from 200 to 600 molecular weight was studied using discontinuous cultures, inoculated with anaerobic sludge from a urban plant. The critical retention time and the optimum retention time were estimated and ranged from 10 to 13,6 and from 16 to 18 days, respectively.

Keywords:

Anaerobic treatment, polyethylene glycol biodegradation, polymeric compound, industrial wastewater.

Degradación anaerobia como sistema eficaz de eliminación de compuestos poliméricos

Por: **Otal, E. (*)** y **Lebrato, J. (**)**

(*) Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Universitaria Politécnica. Universidad de Sevilla. C/ Virgen de África, 7, 41011 Sevilla. E-mail: otal@platero.eup.us.es

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

1. Introducción

Para diseñar las unidades de tratamiento en un proceso de degradación anaerobia hay que tener en cuenta ciertos aspectos básicos, como son la bioquímica y microbiología del proceso biológico, y las variables de control: temperatura, tiempo hidráulico de retención (THR), tiempo hidráulico de retención crítico (THR_c), etc.

El término anaerobio hace referencia a que los microorganismos implicados en el proceso son activos en ausencia de oxígeno molecular disuelto en el medio, si bien entre el conjunto de microorganismos que conforman la flora responsable del proceso global pueden encontrarse tanto anaerobios estrictos (que se inhiben en concentraciones de oxígeno disuelto en el medio del orden de 0,01 mg.L⁻¹) como anaerobios/aerobios facultativos, que son activos tanto en medios aerobios como anaerobios (Toerien, 1969).

Para procesos anaerobios que se encuentren en régimen estable de

funcionamiento, los productos finales son: metano, dióxido de carbono, diversos gases en forma de trazas, nitrógeno, hidrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono, sulfhídrico y amonio (Figuls, 1982). Además se generan nuevas células, como consecuencia de la división celular de los microorganismos implicados, y un efluente líquido con bajas concentraciones de materia orgánica, dado que la eficacia del proceso suele oscilar en torno al intervalo 85-95%.

En aquellos casos en los que se producen distorsiones del proceso pueden encontrarse en los productos finales concentraciones apreciables de diversos intermediarios de las reacciones del proceso. Así, es posible encontrar, en procesos no estables, concentraciones apreciables de ácidos grasos volátiles, fundamentalmente ácido acético, propiónico y butírico en los efluentes, y cantidades de hidrógeno y dióxido de carbono en el biogas muy superiores a las obtenidas en procesos estables.

Tabla 1			
SOLUCIÓN A		SOLUCIÓN B	
Compuesto	C/(g L ⁻¹)	Compuesto	C/(g L ⁻¹)
KH ₂ PO ₄	10,88	NH ₄ Cl	106
K ₂ HPO ₄	73,12	CaCl ₂	5,96
Esterilizar		MgCl ₂ ·6H ₂ O	10
		Esterilizar	
SOLUCIÓN C		SOLUCIÓN D	
Compuesto	C/(g L ⁻¹)	Compuesto	C/(g L ⁻¹)
Sol. 1: EDTA AC	64	MnCl ₂ ·4H ₂ O	5
KOH	56	H ₃ BO ₃	0,5
		ZnCl ₂	0,5
Sol.2: SO ₄ Fe·7H ₂ O	54,8	CuC ₂ ·2H ₂ O	0,38
		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₄ ·4H ₂ O	0,08
		CoCl ₂ ·6H ₂ O	5
		NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,5
		Na ₂ SeO ₃	0,5
Mezclar soluciones 1 y 2		Esterilizar	

Composición para un litro: 40 mL Solución A, 10 mL Solución B, 1 mL Solución C y 100 µL Solución.

Tabla 1. Composición del medio mínimo mineral para cultivos anaerobios.

Todo este conjunto de fenómenos pueden ser explicados en base a que la flora responsable del proceso se compone de varios grupos bacterianos asociados sintróficamente que han de mantener un delicado equilibrio entre sí, ya que los productos finales de las rutas metabólicas de cada uno de ellos constituyen el sustrato adecuado para el siguiente. La degradación anaerobia de macromoléculas hasta metano, dióxido de carbono y otros productos ocurre en un proceso que comprende tres etapas, con la actuación de, al menos, tres grupos de microorganismos.

Los etilenglicoles y polietilenglicoles, cuya composición es H(OCH₂CH₂)_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 como materia prima en numerosas síntesis orgánicas. A su vez, forman parte de la molécula de diversos tensioactivos aniónicos, como los alquiletoxisulfatos, 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).

En las últimas dos décadas se han aislado cepas bacterianas capaces de utilizar polietilenglicoles (PEGs) de distintos pesos moleculares y caracterizado la forma en la que rompen el enlace éter para producir moléculas asimilables por el organismo (White y col., 1996). La dificul-

tad fundamental para la utilización de PEGs de alto peso molecular parece residir en la dificultad para incorporar estas moléculas al interior celular, puesto que se ha descrito que la tasa de oxidación biológica del PEG está en relación con su estructura y con su tamaño (Haines y Alexander, 1975). Hasta el momento, existen datos contradictorios de degradación de PEG que se deben a las distintas biomasas utilizadas y/o a los procesos tecnológicos.

En este trabajo, se ha determinado la biodegradabilidad de PEG de pesos moleculares comprendidos entre 200 y 600 mediante cultivo anaerobio en discontinuo y semicontinuo. Se ha podido determinar la capacidad de degradación anaerobia de PEG de los fangos procedentes de una EDAR urbana. Para cada reactor, se han estimado los parámetros de operación más importantes, como son los tiempos críticos y óptimos de retención hidráulica que variaron entre 10 a 13,6 y 16 a 18 días, respectivamente.

2. Materiales y métodos

La biomasa de partida de este trabajo procede de los digestores anaerobios de una estación depuradora de aguas residuales.

En la **Tabla 1** se muestra la composición del medio mínimo mineral al que se le añadió el compuesto a degradar como única fuente de carbono y energía.

En los cultivos anaerobios discontinuos, en los que se midió la degradabilidad de un compuesto tan solo por la reducción del COT, se emplearon baterías de microdigestores de 125 mL, tapados con un tapón que contiene una válvula de un solo sentido invertida (Lebrato, 1990). Ésta permite la salida del biogás producido pero no permite la entrada de aire. Para conseguir las condiciones anaerobias se hizo pasar una corriente de nitrógeno por el cultivo durante 15 minutos. El nitrógeno se introdujo por la abertura por la que se realizan las tomas de

muestra mientras que el aire escapaba por la válvula. Una vez transcurridos los 15 minutos se saca la aguja por la que se introdujo el gas y se sella con parafina. Este método permite obtener muestras periódicamente para medir el porcentaje de reducción de DQO o COT. Por otra parte, este tipo de reactores está especialmente indicado para los ensayos en los que el tiempo de incubación sea muy prolongado y la producción de biogás esperada durante ese período sea bastante grande (puede llegar a ser varias veces el volumen del reactor). Si se utilizan métodos que no permiten la salida de biogás se crea una sobrepresión que afecta al funcionamiento del cultivo bacteriano.

Los microdigestores anaerobios se prepararon añadiendo 10 mL de inóculo procedente de la EDAR de Tablada, Sevilla, a 90 mL de medio mineral. La cantidad de inóculo empleada es suficiente pues equivale a 0,9 g SSV L⁻¹. La concentración de inóculo se expresa generalmente como la concentración en sólidos volátiles en suspensión (SSV) del lodo, no pudiéndose determinar de manera fácil la concentración de microorganismos de un grupo bacteriano concreto. La concentración mínima de lodo a utilizar se sitúa según Soto y col. (1992), en un intervalo de 0,8-8,0 g SSV L⁻¹, aunque para fangos procedentes de plantas depuradoras urbanas, en los que la actividad es superior al 50% de la de los cultivos puros, una concentración de 0,5 g SSV L⁻¹, puede ser considerado suficiente (Soto y col., 1993). Como control se empleó un cultivo con glucosa.

El procedimiento operativo de puesta en marcha de una batería de microdigestores anaerobios es el siguiente:

- a) Introducción en los microdigestores de 90 mL del medio de cultivo con el compuesto a ensayar a la concentración deseada.
- b) Adición del lodo.
- c) Ajuste del pH entre 7,0-7,1.

- d) Cierre del microdigestor con el tapón, que lleva una válvula de un solo sentido hacia dentro del digestor.

- e) Inyección de una corriente de nitrógeno por el orificio de toma de muestra, dejando salir el aire por la válvula, durante 10-15 minutos.

- f) Sellado de los reactores con parafina.

- g) Incubación de los microdigestores en el incubador orbital (New Brunswick Scientific) a 100-150 rpm, y termostaticado a 35°C±1.

Se prepararon dos digestores para cada tipo de PEG y cada concentración y los valores medios de ambos son los que se muestran en los resultados.

Los PEGs 200, 300 y 400 fueron suministrados por Panreac, 08110 Barcelona, España, mientras que el PEG 600 fue suministrado por Merck-Schuchardt, 8011 Hohenbrunn bei München, Germany.

La biodegradabilidad se determinó mediante la medida de la cantidad de materia orgánica en el medio de cultivo del digestor a lo largo del tiempo de incubación, por medio del ensayo de DQO de las muestras filtradas.

Los equipos semicontinuos de mezcla completa operan a altos tiempos de retención hidráulica, por lo que necesitan una experimentación durante un largo período de tiempo. En ellos se puede trabajar con un amplio intervalo de concentración de materia orgánica en el influente (Soto y col., 1991).

El procedimiento para la puesta en marcha de los digestores anaerobios semicontinuos de 1 L de capacidad útil es la siguiente:

- 1) Se monta el reactor anaerobio conectado a un gasómetro o frasco de Mariotte que se rellena con agua, si se quiere medir la cantidad total de producción de biogás, o con una solución alcalina (25 g.L⁻¹ de NaOH, que retiene el dióxido de carbono formado en el proceso) si se desea una medición directa y continua del metano producido.

- 2) El reactor se llena con 800 mL de medio mínimo mineral sin fuente de carbono (agua de dilución) y se inocula con 200 mL de fango anaerobio de una estación depuradora de aguas residuales urbana o con biomasa adaptada al compuesto que se desee ensayar.

- 3) Se ajusta el pH entre 7 y 7,1, si es necesario.

- 4) Una vez selladas todas las conexiones con parafina, se coloca el digestor en un baño termostático a 35°C±1.

- 5) Se hace pasar una corriente de nitrógeno por una de las entradas del digestor, haciendo que pase a través de todo el sistema, de forma que el agua burbujee en el gasómetro. Cuando se vacíe el gasómetro se rellena cerrando su comunicación con el digestor y haciendo salir el aire de su interior por su apertura superior. Esta operación se repite dos veces para conseguir las condiciones de anaerobiosis. Al final, el equipo debe quedar con el gasómetro lleno de agua o de la solución alcalina.

- 6) Se alimenta el digestor con un volumen de alimentación variable. La agitación y homogenización se realiza mediante una barra magnética.

- 7) Diariamente se recoge el efluente del digestor sacando la misma cantidad que la correspondiente a la alimentación, metiendo nitrógeno y recogiendo la muestra por sobrepresión en el digestor. El sistema de agitación debe garantizar que la muestra del efluente tenga la misma composición que la del contenido del digestor. A continuación se introduce la alimentación por la parte superior.

- 8) Las muestras recogidas del efluente son 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.

- 9) La medida del biogás se realiza directamente midiendo el volumen de agua desplazada por el bio-

gás y que es recogida en una probeta.

10) El volumen de alimentación diaria se mantiene constante al valor que corresponde al tiempo hidráulico de retención máximo a ensayar. Durante los primeros 40 a 60 días, en los que se ha pasado a través del sistema un volumen entre 1,7 y 2,3 veces el volumen del reactor, no se tienen en cuenta los valores de depuración, ya que éste es el tiempo que necesita el reactor para alcanzar las condiciones de estado estacionario.

11) Cuando se modifique el THR, es necesario volver a conseguir las condiciones de estado estacionario, por lo que durante este tiempo no es necesario analizar en el efluente los parámetros que miden la biodegradación del sustrato.

Los cultivos anaerobios semicontinuos con los diferentes PEGs como única fuente de carbono y energía se ensayaron a diferentes tiempos de retención, empezando por el THR mayor.

Los sólidos analizados fueron: los sólidos en suspensión (SS), los sólidos volátiles (SV), los sólidos no volátiles (SNV) y los sólidos totales (ST). La demanda química de oxígeno (DQO) y los sólidos fueron determinados según se describe en "Standard methods of examination of water and wastewater" (Clesceriy col. 1989). El carbono orgánico total (COT) se obtuvo mediante la diferencia entre el carbono total (CT) y el carbono inorgánico (CI), medidos con un analizador Dohrmann DC-190.

La determinación de los THR_c de los reactores se obtuvieron mediante el modelo cinético de crecimiento descrito por Chen y Hashimoto (1980) y definido por la **ecuación (1)**.

$$THR = \frac{k}{\mu_{max}} \frac{S_o - S}{S} + \frac{1}{\mu_{max}} \quad (1)$$

donde:

THR = tiempo hidráulico de retención (d).

k = constante cinética.

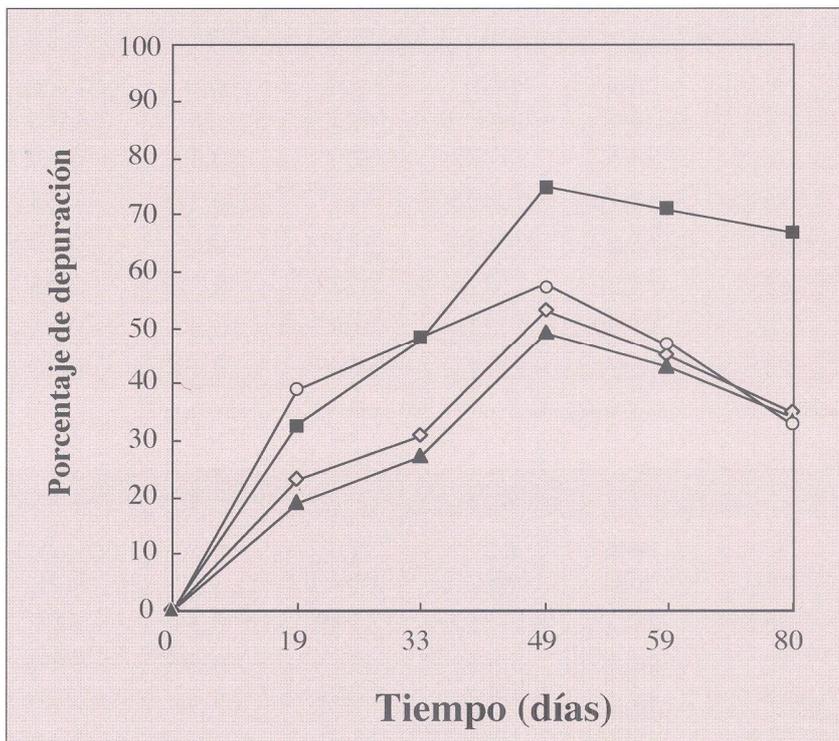


Figura 1. Porcentaje de eliminación de DQO de cultivos anaerobios discontinuos, durante el tiempo de incubación. (■) Glucosa, (◊) PEG 200, (▲) PEG 300 y (○) PEG 400.

S_o = concentración de sustrato en el influente del reactor ($mg L^{-1}$).

S = concentración de sustrato en el efluente del reactor ($mg L^{-1}$).

μ_{max} = Velocidad máxima de crecimiento específico (d^{-1}).

S_o y S han sido medidas como COT.

3. Resultados

La determinación de la biodegradabilidad anaerobia del PEG en relación con su peso molecular, se ha llevado a cabo tanto con cultivos en discontinuo como en semicontinuo, utilizando el PEG de peso molecular medio desde 200 hasta 600 como única fuente de carbono y energía, tomando como referencia un cultivo en el que se empleó glucosa como fuente de carbono y energía. Para cada compuesto ensayado, se inocularon dos cultivos en un medio mínimo definido con fango anaerobio procedente de una planta urbana de tratamiento de aguas residuales. El índice de biodegradabilidad se estimó como la cantidad de carbono or-

gánico que permanecía en el medio de cultivo, medido como DQO, a lo largo del tiempo. Para controlar el proceso se midieron además el pH, los SS, los ST, los SV y los SNV a lo largo del tiempo de incubación de los reactores discontinuos (datos no mostrados).

La **Figura 1** muestra la media de los porcentajes de eliminación del sustrato en los dos cultivos a lo largo del tiempo de incubación. Como puede verse en la **Figura 1**, todos los cultivos emplearon el compuesto suministrado como fuente de carbono. El PEG 200 fue degradado desde el principio alcanzando a los 49 días de incubación un máximo de rendimiento de eliminación del 53%, mientras que el cultivo con glucosa alcanzó en el mismo período de incubación el 75% de eliminación. El PEG 300 siguió el mismo patrón de eliminación que el PEG 200, aunque con valores ligeramente más bajos, alcanzando a los 49 días un máximo de depuración de un 49%. Sin embargo, el PEG 400 alcanzó en sólo 19 días un porcentaje

Tabla 2

F (mL)	THR (día)	COT _o (mg L ⁻¹)	COT _e (mg L ⁻¹)	COT _c (g)	COT _o -COT _e /COT _e	% de eliminación	V _{gas} (mL)	V _{CH₄} (mL)
35	28,57	11773	977	0,38	11,05	92	408	225
55	18,18	10403	1217	0,51	7,55	88	416	262
60	16,67	10840	1626	0,55	5,67	85	458	286
65	15,38	11324	3273	0,52	2,46	71	436	271
70	14,29	11215	6987	0,30	0,61	38	126	71
75	13,33	11121	8563	0,19	0,30	23	58	32

Tabla 2. Caracterización de la degradación de PEG 200 a diferentes tiempos de retención.

Tabla 3

F (mL)	THR (día)	COT _o (mg L ⁻¹)	COT _e (mg L ⁻¹)	COT _c (g)	COT _o -COT _e /COT _e	% de eliminación	V _{gas} (mL)	V _{CH₄} (mL)
35	28,57	11352	1249	0,35	8,09	89	294	183
50	20,00	11163	1116	0,50	9,00	90	412	260
55	18,18	11256	1463	0,54	6,69	87	445	279
60	16,67	10762	2906	0,47	2,70	73	483	244
70	14,29	10780	4204	0,46	1,56	61	378	238
75	13,33	10785	6363	0,33	0,69	41	122	78
80	12,50	13155	7498	0,45	0,75	43	75	48

Tabla 3. Caracterización de la degradación de PEG 300 a diferentes tiempos de retención.

Tabla 4

F (mL)	THR (día)	COT _o (mg L ⁻¹)	COT _e (mg L ⁻¹)	COT _c (g)	COT _o -COT _e /COT _e	% de eliminación	V _{gas} (mL)	V _{CH₄} (mL)
45	22,22	12219	855	0,51	13,29	93	625	368
55	18,18	12245	1714	0,58	6,14	86	733	495
80	12,50	12267	3435	0,71	2,57	72	862	560
85	11,76	13963	5306	0,74	1,63	62	223	141
90	11,11	13920	7934	0,54	0,75	43	148	95

Tabla 4. Caracterización de la degradación de PEG 400 a diferentes tiempos de retención.

Tabla 5

F (mL)	THR (día)	COT _o (mg L ⁻¹)	COT _e (mg L ⁻¹)	COT _c (g)	COT _o -COT _e /COT _e	% de eliminación	V _{gas} (mL)	V _{CH₄} (mL)
33	30,00	12525	1002	0,38	11,50	92	313	197
50	20,00	12563	879	0,58	13,29	93	480	303
65	15,38	12546	1631	0,71	6,69	87	583	367
70	14,28	12525	1879	0,75	5,67	85	613	386
100	10,00	13354	11217	0,21	0,19	16	176	111

Tabla 5. Caracterización de la degradación de PEG 600 a diferentes tiempos de retención.

de eliminación del 39 %, siendo incluso superior a la alcanzada en el cultivo con glucosa. El máximo de eliminación, alcanzado también a los 49 días, fue del 57% siendo este el valor más alto para los pesos moleculares ensayados. Como referencia, los cultivos de glucosa alcanzaron los valores máximos de degradación también a los 49 días de incubación pero con un resultado de máxima depuración del 75%.

Los resultados de los cultivos anaerobios discontinuos mostraron que el polietilenglicol hasta un peso molecular de 400 era biodegradable con el inóculo utilizado. Con objeto de determinar el comportamiento de los cultivos a lo largo del tiempo en cuanto a su capacidad de depuración, se prepararon digestores anaerobios semicontinuos alimentados con PEG 200, 300, 400 y 600.

La caracterización de la degradación de los diferentes pesos moleculares de PEG se muestra en las **Tablas 2, 3, 4 y 5**. En ellas pueden verse el volumen diario de alimentación (F), los distintos tiempos de retención empleados (THR), el carbono orgánico total en el influente y efluente (COT_o y COT_e), la materia orgánica consumida diariamente, expresada como carbono orgánico total (COT_c), los valores de $(COT_o - COT_e)/COT_e$, que corresponden al término $(S_o - S)/S$ de la **ecuación (1)** expresado en COT, el porcentaje de depuración, la producción diaria de biogas (V_{gas}), así como la producción diaria de metano (V_{CH_4}).

Como se observa en las **Tablas 2, 3, 4 y 5**, los PEGs ensayados permitieron condiciones de operación en estado estacionario cuando los THRs estuvieron comprendidos entre 10 y 30 días. En general, en este intervalo, cuanto mayor es el THR, mayor es el porcentaje de depuración, hasta que se alcanza el 85%, que se alcanza a los 16 a 18 días. Con mayores tiempos de retención no se obtienen mayores porcentajes de depuración de forma significativa.

Cuando la tasa de dilución llega a sobrepasar la máxima tasa de creci-

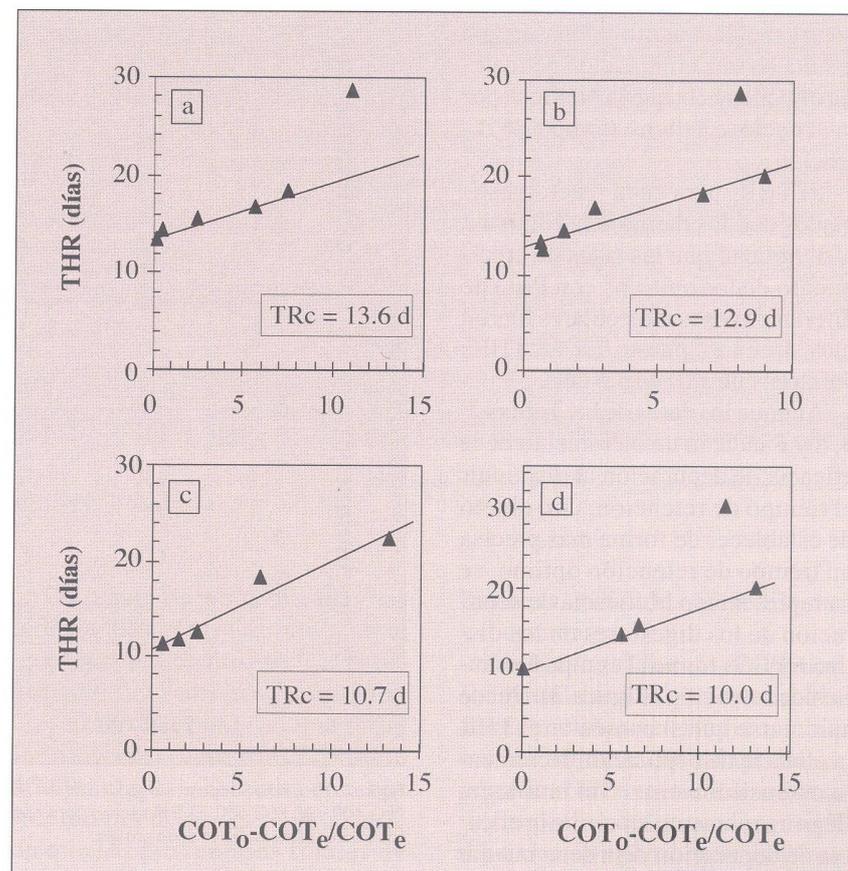


Figura 2. Tiempo hidráulico de retención frente a $(COT_o - COT_e)/COT_e$. (a) PEG 200, (b) PEG 300, (c) PEG 400 y (d) PEG 600. El THR_c de cada reactor se muestra en su correspondiente gráfica.

miento posible, en poco tiempo la biomasa llega a cero, con la consiguiente falta de depuración ($S_o - S)/S_o = 0$. Este fenómeno de pérdida de la biomasa, denominado "Wash out", ocurre cuando el THR es menor que el THR mínimo tolerable, que se denomina tiempo de retención crítico, THR_c , y que equivale al inverso de la velocidad máxima de crecimiento. Cuando se representa el tiempo hidráulico de retención THR frente a $(COT_o - COT_e)/COT_e$, obtenemos las gráficas correspondientes a los distintos compuestos que se muestran en los paneles de cada uno de los compuestos ensayados (**Figura 2 a-d**). Utilizando estas representaciones gráficas, se obtiene el valor del tiempo de retención crítico, que es la ordenada en el origen definida por la **ecuación (1)**.

Por otro lado, cuando los TRH fueron demasiado altos, los valores

de $(COT_o - COT_e)/COT_e$ se encontraban fuera de la recta obtenida con el resto de los tiempos de retención ensayados. Este resultado se observó en digestores que utilizaron PEGs de distinto peso molecular como fuente de carbono, como fue el caso de PEG 200, PEG 300 y PEG 600. Este resultado, aparentemente contradictorio, es perfectamente explicable. Teniendo en cuenta que el tiempo de retención mayor es el primer tiempo de retención ensayado para cada PEG, el inóculo no está adaptado previamente al compuesto. El período de adaptación se produce precisamente durante el tiempo que dura el ensayo de biodegradabilidad anaerobia al tiempo de retención mayor. Además, un THR de 28,57 días es tan alto que la cantidad de materia orgánica añadida diariamente no es suficiente para sustentar el cultivo bacteriano, por lo que

ocurre mucha muerte celular, lo que resulta en una eliminación de materia orgánica neta que la predicha por la ecuación, a dicho tiempo de retención.

El THR_c para cada reactor, estimados con los datos de la **Figura 2 a-d**, indican que las tasas de crecimiento de los cultivos con PEG de diferentes pesos moleculares fueron muy similares, puesto que los THR s variaron entre 10 y 13,6 días.

Aunque los datos de las **Tablas 2, 3, 4 y 5** indican un incremento de la eficacia de depuración al disminuir el tiempo de retención, con objeto de establecer de forma más precisa un tiempo de retención óptimo, se ha representado la eficacia de depuración de los digestores de los distintos PEGs frente al tiempo hidráulico de retención (**Figura 3**). Puede apreciarse que al aumentar el THR la eficacia de depuración incrementa ostensiblemente. Sin embargo, llega un momento en el que la eficacia de depuración deja de aumentar por mucho que se incremente el tiempo de retención. A partir de cierto valor de THR , para conseguir un leve incremento en el porcentaje de depuración, hace falta incrementar mucho el tiempo hidráulico de retención, lo que claramente no sería rentable. Por otro lado, también se observa que disminuyendo el tiempo hidráulico de retención por debajo de un tiempo determinado, una leve reducción de tan sólo 3 días, tiene como consecuencia una drástica reducción de la eficacia de depuración. Es importante tener en cuenta esta caída acusada en la eficacia de depuración a la hora de elegir el tiempo de retención óptimo, para asegurar un correcto funcionamiento. En la **Figura 3**, se muestra con una flecha el tiempo hidráulico de retención mínimo, estimado aproximadamente en 17 días, con el que se alcanza un porcentaje de depuración del 85%.

Industrialmente se escogen tiempos hidráulicos de retención en el establecimiento de partida de un intervalo de seguridad en los porcen-

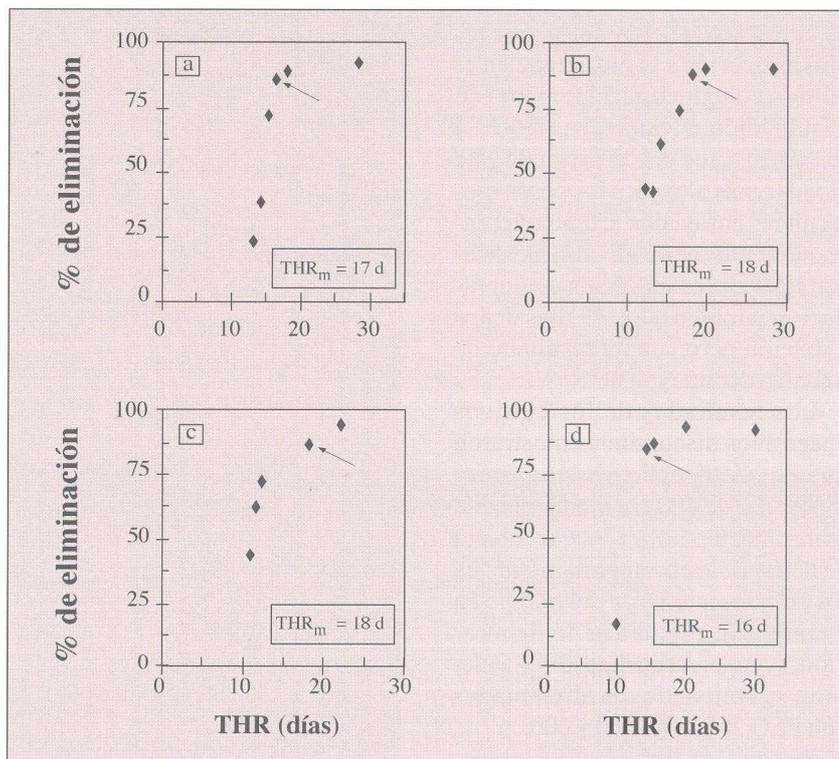


Figura 3. Eficacia de depuración en función del THR de los cultivos anaerobios. (a) PEG 200, (b) PEG 300, (c) PEG 400 y (d) PEG 600. El THR mínimo para operar los reactores con seguridad se señala con una flecha. Los valores se muestran en cada gráfica.

tajes de depuración considerados satisfactorios y calcular en consecuencia el intervalo de tiempo de retención. En este trabajo se ha establecido un intervalo de depuración satisfactorio, para la depuración anaerobia de los PEGs, entre el 85 al 90% (%E). En la **Tabla 6**, se muestran los valores calculados, mediante la **ecuación (1)**, para conseguir los porcentajes de depuración deseados. Comparando los valores de los THR para alcanzar un 85 – 90% de reducción de cada PEG indica que son muy similares, variando entre un 11,93 a 16,30 días.

4. Discusión

Aunque análisis previos sobre la oxidación biológica del PEG han mostrado que la biodegradabilidad se reduce al aumentar el tamaño de la molécula, por lo general, no se presentan datos cuantitativos de biodegradabilidad, con lo que no hay una información precisa en cuanto al tamaño máximo de los polímeros de PEG a partir del

cual no es biodegradable. Se han encontrado diferencias significativas en los resultados de diversos estudios debido a que en ellos se han empleado poblaciones distintas de microorganismos, que en muchos casos no estaban adaptados a este tipo de compuestos. En este trabajo se ha realizado un análisis sistemático de la biodegradabilidad de diferentes pesos moleculares de PEG utilizando cultivos discontinuos y semicontinuos en condiciones anaerobias.

Puesto que los inóculos utilizados provinieron de fangos de los digestores anaerobios de la estación depuradora de aguas residuales urbana, la biomasa utilizada no estaba adaptada a polietilenglicol. En estas condiciones, para determinar la biodegradabilidad del PEG se optó por la utilización de cultivos discontinuos con tiempos de incubación muy largos, incluso de hasta 80 días, dado que no era esperable que la biomasa empleada fuese capaz de utilizar eficaz-

Tabla 6						
REACTOR	%E	k/μ_{max}	$S_o/mg\ L^{-1}$	$S/mg\ L^{-1}$	$(S_o-S)/S$	THR/día
PEG 200	85	0,27	11113	1667	6,67	15,40
PEG 200	90	0,27	11113	1111	10,00	16,30
PEG 300	85	0,23	11322	1698	6,67	14,43
PEG 300	90	0,23	11322	1132	10,00	15,20
PEG 400	85	0,41	12923	1938	6,67	13,43
PEG 400	90	0,41	12923	1292	10,00	14,80
PEG 600	85	0,29	12703	1905	6,67	11,93
PEG 600	90	0,29	12703	1270	10,00	12,90

Tabla 6. Parámetros teóricos de los reactores de los distintos PEGs, calculados para un determinado porcentaje de eliminación (%E), k/μ_{max} , concentración de sustrato en el influente (S_o), concentración de sustrato en el efluente (S), tiempo hidráulico de retención (THR).

mente el PEG como fuente de carbono. No obstante, se pudo comprobar que en nuestras condiciones de operación, los compuestos empleados (PEG 200, 300 y 400) fueron realmente utilizados ya que se observó una clara reducción progresiva de la DQO a lo largo del tiempo de incubación. Aunque los porcentajes finales de eliminación de los distintos PEGs fue menor que el porcentaje de eliminación de glucosa, utilizada como control de fuente de carbono fácilmente asimilable, éstos fueron bastante altos (38-60 %) en comparación con el obtenido con la glucosa en las mismas condiciones (75 %).

Teniendo en cuenta que se decidió tomar muestras a muy largo plazo para detectar la posible biodegradabilidad de los compuestos, la primera muestra ensayada fue a los 19 días de incubación y, por tanto, no fue posible determinar la existencia de la fase de latencia típica de los cultivos en discontinuo. Sin embargo, si se compara el porcentaje de depuración de estos compuestos con el de la glucosa, se observa que a los 19 días los porcentajes de depuración son similares, lo que sugiere que no fue necesaria una fase prolongada de aclimatación de los cultivos a los distintos PEGs utilizados.

Otro dato digno de destacar es que las concentraciones que se emplearon para los distintos digestores discontinuos fueron muy elevadas, resultando en una DQO inicial de aproximadamente 40.000 mg.L⁻¹. Esta alta concentración puede ser la responsable de que los porcentajes finales de eliminación sean tan bajos, ya que los cultivos pueden haber llegado a fase estacionaria por limitación de otros nutrientes o por acumulación de metabolitos propios inhibidores, antes de haber podido agotar la fuente de carbono. Teniendo en cuenta los datos de eliminación, podemos decir que estos compuestos no resultaron particularmente tóxicos incluso a estas concentraciones tan altas.

Los resultados obtenidos en su conjunto sugieren que la biomasa del fango anaerobio de planta urbana utilizado tiene la capacidad de degradar distintos PEGs de hasta peso molecular 400, sin un período de adaptación previo, y que por tanto, ha de existir en este fango una población abundante de bacterias capaces de degradarlos. Estos datos contrastan con resultados publicados previamente, que indicaban que el PEG de peso molecular mayor de 300 no era biodegradable (Suzuki y col., 1976). La diferencia entre estos resultados debe residir en la identidad de la

biomasa utilizada en los distintos experimentos.

La biodegradación del polietilenglicol en cultivos anaerobios semicontinuos se estudió también con la biomasa no adaptada. Al comenzar las experiencias se mantuvieron los cultivos durante 50 días al máximo tiempo de retención empleado, durante el cual no se muestran los datos de degradación. Continuando con las mismas condiciones, se obtuvieron entonces los datos de degradación correspondientes a dicho tiempo de retención. Se pudo observar en algunos digestores (PEGs 200, 300 y 600) que el dato obtenido de $(COT_o - COT_e)/COT_e$ al tiempo de retención mayor, que fue el primer tiempo de retención utilizado, no se ajustaba a la recta utilizada para el cálculo del THR_c. La explicación más probable es que la biomasa no estaba aún adaptada al compuesto, por lo que la población capaz de utilizar el PEG no era lo suficientemente grande como para mostrar un rendimiento adecuado. Por otro lado, este dato también podría explicarse porque la cantidad de carbono suministrada, a tan elevado tiempo de retención, no fuera la suficiente para mantener el cultivo creciendo a la tasa de crecimiento esperada, según la ecuación del cálculo del tiempo de retención. En definiti-

va, que nos encontrásemos fuera del intervalo de THR en el que esta representación es lineal.

Con la cinética empleada de consumo de sustrato, se han podido determinar los parámetros necesarios para el diseño de bioreactores. El parámetro fundamental para obtener el tamaño de un digestor anaerobio de agitación continua sin recirculación de fangos es el tiempo hidráulico de retención, puesto que en este caso el tiempo de retención de sólidos es el mismo que el tiempo hidráulico de retención. Se ha determinado el tiempo de retención crítico y la velocidad de crecimiento del cultivo μ_{\max} para cada uno de los PEGs ensayados, cuyos valores se resumen en la **Tabla 6**.

El intervalo de THR_c obtenido para todos los digestores anaerobios semicontinuos que utilizaron polietilenglicol como fuente de carbono se situó entre 10 y 13,6 días. Existe una cierta fluctuación de estos valores para los distintos PEGs, pero no se observa una tendencia que obedezca al tamaño de los PEGs utilizados, por lo que podemos decir que estas fluctuaciones se deben más a una variación experimental que al tipo de molécula utilizada.

La representación gráfica directa del porcentaje de depuración frente al THR permite visualizar perfectamente la eficacia del proceso en función de las condiciones impuestas. En ellas se observa que cuando el THR está cercano al THR_c , el porcentaje de depuración es muy bajo y que con un pequeño aumento en el THR, la respuesta en el aumento del porcentaje de depuración es enorme. Sin embargo, cuando el THR es suficientemente largo, se observa que la eficiencia del proceso no mejora, o mejora muy poco, por más que se prolongue el tiempo de retención, lo que se manifiesta en un claro punto de inflexión en las gráficas correspondientes. Este tipo de representación es de gran utilidad para la estimación del tiempo de retención óptimo teórico, por encima del cual es inútil prolongar el

*Los tiempos de
retención óptimos
teóricos estimados
fluctúan entre
16 y 18 días*

tiempo de retención, y por debajo del cual se pierde rápidamente eficacia en el proceso de depuración. En nuestro caso, los tiempos de retención óptimos teóricos estimados fluctúan entre 16 y 18 días. Estos THRs son un poco mayores que los que se obtienen para el tratamiento de fangos secundarios de aguas urbanas, donde los THR operacionales son alrededor de 13 días. Sin embargo, las condiciones de cultivo semicontinuo en las que el digestor se alimenta una sola vez al día, no permiten un funcionamiento tan eficaz como el de un cultivo continuo. Los resultados obtenidos con los reactores alimentados con PEG son similares a los obtenidos en nuestro laboratorio con reactores alimentados con sustratos biodegradables, lo que indica que la degradación de PEG hasta 600 no presenta ningún problema en un proceso anaerobio.

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] TOERIEN, D.F., HATTINGH, W.H.J., 1969, The microbiology of anaerobic digestion, *Wat. Res.*, 3, 385-389.

- [2] FIGULS, J., 1982, I Congreso Nacional Recuperación de Recursos de Residuos, Soria, España.
- [3] WHITE, G.F., RUSSEL, N.J. Y TIDSWELL, E.C., 1996, Bacterial scission of ether bonds, *Microbiological Rev.*, 216-232.
- [4] HAINES, J.R. Y ALEXANDER, M., 1975, Microbial degradation of polyethylene glycols, *Appl. Microbiol.*, 29, 621-625.
- [5] LEBRATO, J., 1990, Tesis Doc., Obtención de biogas a partir de residuos orgánicos urbanos: Experiencias en lecho fluidizado, Universidad de Sevilla, España.
- [6] SOTO, M., MÉNDEZ, R. Y LEMA, J.M., 1992, Determinación de toxicidad y biodegradabilidad anaerobia de aguas residuales, *Tecnología del Agua*, 92, 70-81.
- [7] SOTO, M., MÉNDEZ, R. Y LEMA, J.M., 1993, Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up, *Wat. Res.*, 27, 8, 1361-1376.
- [8] SOTO, M., MÉNDEZ, R. Y LEMA, J.M., 1991, Biodegradability and toxicity in the anaerobic treatment of fish canning wastewaters, *Environ. Technol.*, 12, 669-677.
- [9] CLESCERI, L.S. Y GREENBERG, A.E., 1989, Rodhes Trussell, en Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th Edition, Eds., (A.P.H.A.; A.W.W.W.A.; W.P.C.F.), Washington.
- [10] CHEN, Y.R. Y HASHIMOTO, A.G., 1980, Substrate utilization kinetic model for biological treatment processes, *Bio-tech. Bioeng.*, 22, 2081-2095.
- [11] 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.