



# ENSAYO DE BIODEGRADABILIDAD DE AGUAS RESIDUALES DE FABRICACIÓN DE DETERGENTES EN CODIGESTIÓN ANAEROBIA CON FANGOS MIXTOS DE ESTACIÓN DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES URBANAS

**Alba Molina Ortín**

Sevilla, 22 de Julio de 2020

Trabajo de Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química Industrial  
Escuela Politécnica Superior. Universidad de Sevilla

Prof. Julián Lebrato Martínez  
Grupo TAR-Bioingeniería  
Dpto. Ingeniería Química



# ÍNDICE



INTRODUCCIÓN



HIPÓTESIS



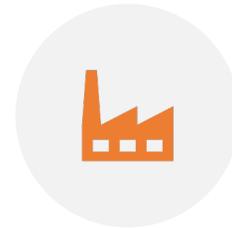
MATERIALES,  
TÉCNICAS Y MÉTODOS



RESULTADOS



CONCLUSIONES



POSIBILIDADES  
INDUSTRIALES

# INTRODUCCIÓN



# INTRODUCCIÓN. Contaminantes emergentes: problemática de los detergentes



Necesidad de **investigación** por el gran impacto de los contaminantes emergentes en el medio ambiente.



## Efectos de los detergentes en fuentes hídricas

- Incremento pH alterando ciclos de vida de las especies.
- Eutrofización del agua: proliferación de algas y mal olor.
- Generación de espumas.
- Liberación de iones pesados.

# INTRODUCCIÓN. Disruptores endocrinos (EDC)



“Sustancias químicas capaces de alterar la síntesis, liberación, transporte, metabolismo, enlace, acción o eliminación de las hormonas naturales en un organismo vivo.”



## Efectos sobre la salud humana y fauna silvestre

- Daños al sistema reproductor masculino.
- Alteraciones en el sistema reproductor femenino.
- Alteraciones en el desarrollo del sistema neurológico.
- Enfermedades metabólicas.
- Trastornos del sistema neuroinmunológico.

## Exposición en España

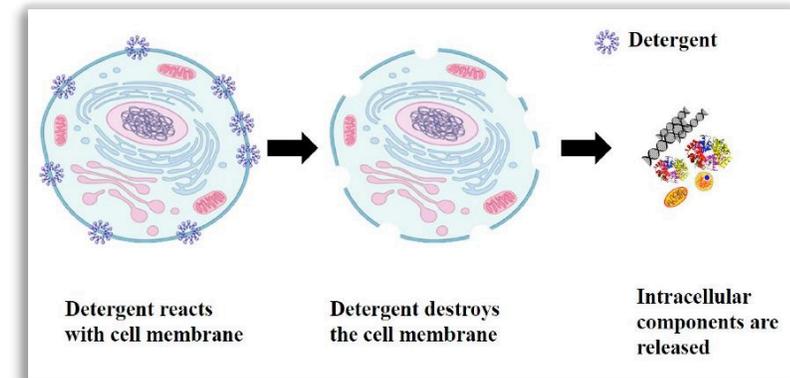
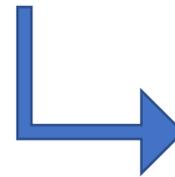
Se han detectado contaminantes EDC en **ríos españoles**, incluyendo plaguicidas, detergentes, productos de higiene y productos industriales.

# INTRODUCCIÓN. Microcontaminantes orgánicos: Alquilfenoles y LAS



Gran interés en la industria de los detergentes debido a su **carácter anfifílico** (doble afinidad polar-no polar).

También empleado en la metodología de *extracción de ADN y ARN*. Encargados de inducir la **lisis celular**.



Dto. Química Analítica EPS: Propuesta de adsorción de tensioactivos mediante nuevas arcillas sintéticas llamadas *micas* consiguiendo un alto % en la tasa de eliminación.

## Alquilfenoles etoxilados (APnEO):

Los cuales se degradan en octil-nonilfenol (NPnEOs): sustancias más *persistentes y tóxicas*.

Máx. adm.: 450 mg/kg de m.s. (Propuesta a Directiva)

## Sulfonato de Alquilbenceno Lineal (LAS):

Biodegradabilidad es buena bajo condiciones aerobias, y difícil en condiciones *anaerobias*.

Máx. adm.: 5000 mg/kg de m.s. (Propuesta a Directiva)

# INTRODUCCIÓN. Marco Normativo Legal



## Aplicable a aguas residuales:

- Directiva 98/15/CE
- Real Decreto 509/1996
- Ley 9/2010
- Resolución de 14 de junio de 2001 de la Secretaria General de Medio Ambiente

## Aplicable a disruptores endocrinos:

- Documento “Límites de exposición profesional para agentes químicos 2019” (INSST)
- Reglamento (CE) nº1907/2006
- Reglamento (CE) nº648/2004



## Aplicable a detergentes:

- 29 de julio de 1975, limitación de ciertos detergentes en productos de lavado y limpieza
- Recomendación de la Comisión, de 22 de julio de 1998
- Real Decreto 770/1999

## Aplicable a residuos industriales:

- Real Decreto 833/1988
- Orden MAM/304/2002
- Resolución de 16 de noviembre de 2015 de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural
- 31 de marzo de 2020, Actualización del Código de Residuos y Sustancias Peligrosas
- Ley 22/2007 (GICA) Gestión Integrada de la Calidad Ambiental

# INTRODUCCIÓN. Digestión y codigestión anaerobia



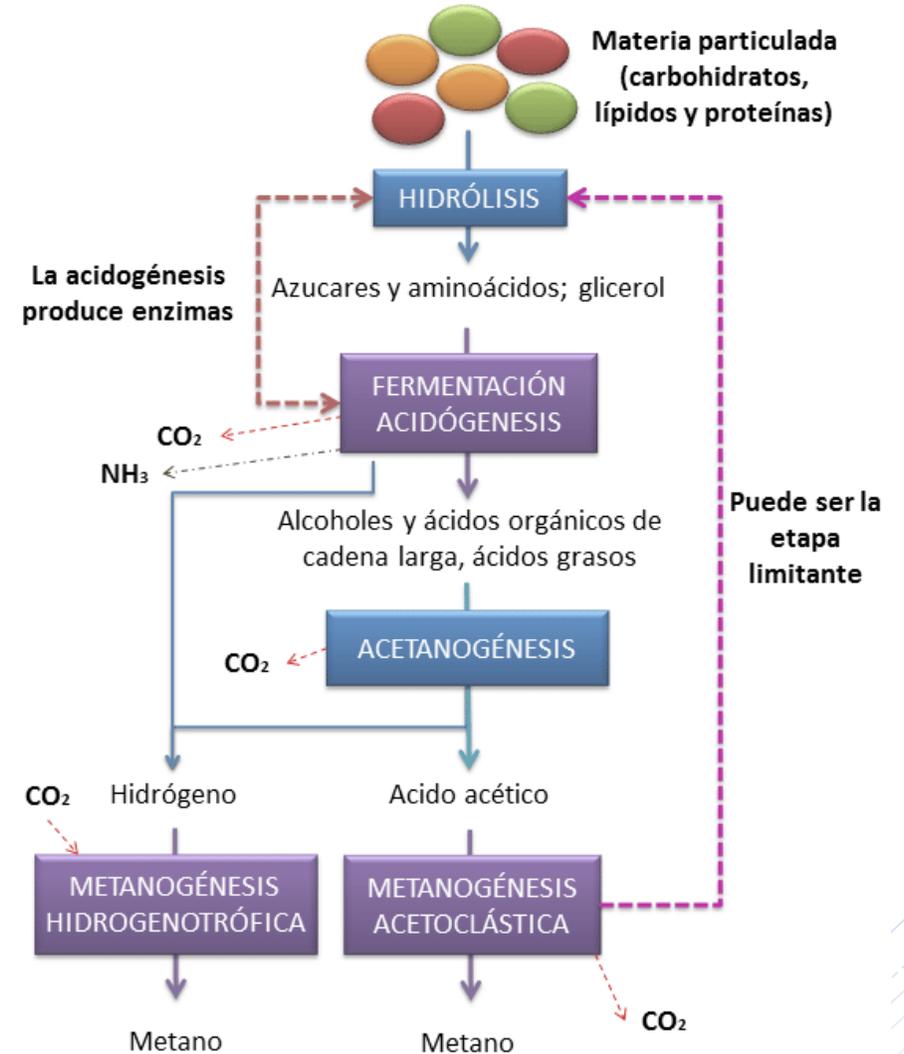
## Digestión anaerobia

<b>Ventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Energía renovable: biogás.</li><li>▪ Reducción de costes de gestión de residuos orgánicos.</li><li>▪ Disminución malos olores.</li></ul>
<b>Desventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Baja carga orgánica.</li><li>▪ Altas concentraciones de amonio y metales pesados.</li><li>▪ Altas concentraciones de ácidos grasos de cadena larga.</li></ul>

## Codigestión anaerobia

<b>Mejoras en...</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Equilibrio de nutrientes.</li><li>▪ Cinética de la producción de metano.</li><li>▪ Mitigar la inhibición de ciertos componentes tóxicos mediante dilución.</li></ul>
----------------------	--

## Etapas del proceso

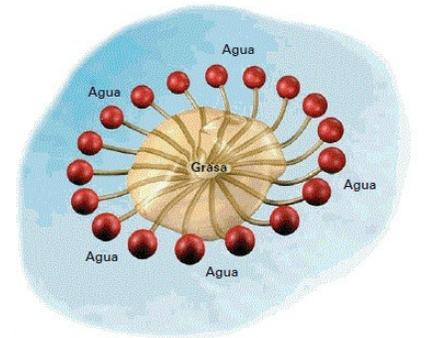


# HIPÓTESIS



# HIPÓTESIS

- Se pretende **disminuir la toxicidad** de los detergentes realizando un pretratamiento a los cosustratos, el cual se basa en la preparación de una *emulsión de detergente y aceite*.
- Con el pretratamiento se desea conseguir que las moléculas anfifílicas del tensioactivo “secuestren” las grasas creando **micelas**, antes de entrar en contacto con las bacterias.
- La inhibición de la actividad microbiana es estudiada mediante ensayos **Biochemical Methane Potential – BMP**.



# MATERIALES, TÉCNICAS Y MÉTODOS



# MATERIALES, TÉCNICAS Y MÉTODOS. Sustratos y cosustratos de estudio



## Lodo de depuradora (Fango mixto)

Digestores anaerobios EDAR "Copero"  
Emasesa, Sevilla.



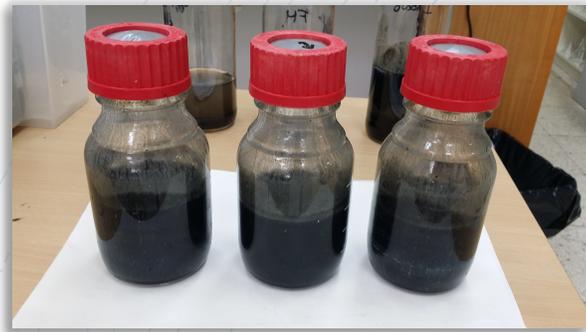
## Agua residual de fabricación de detergentes

Fábrica de productos de detergentes y suavizantes Persán, Sevilla.



## Aceite usado de cocina

# MATERIALES, TÉCNICAS Y MÉTODOS. La tecnología BMP



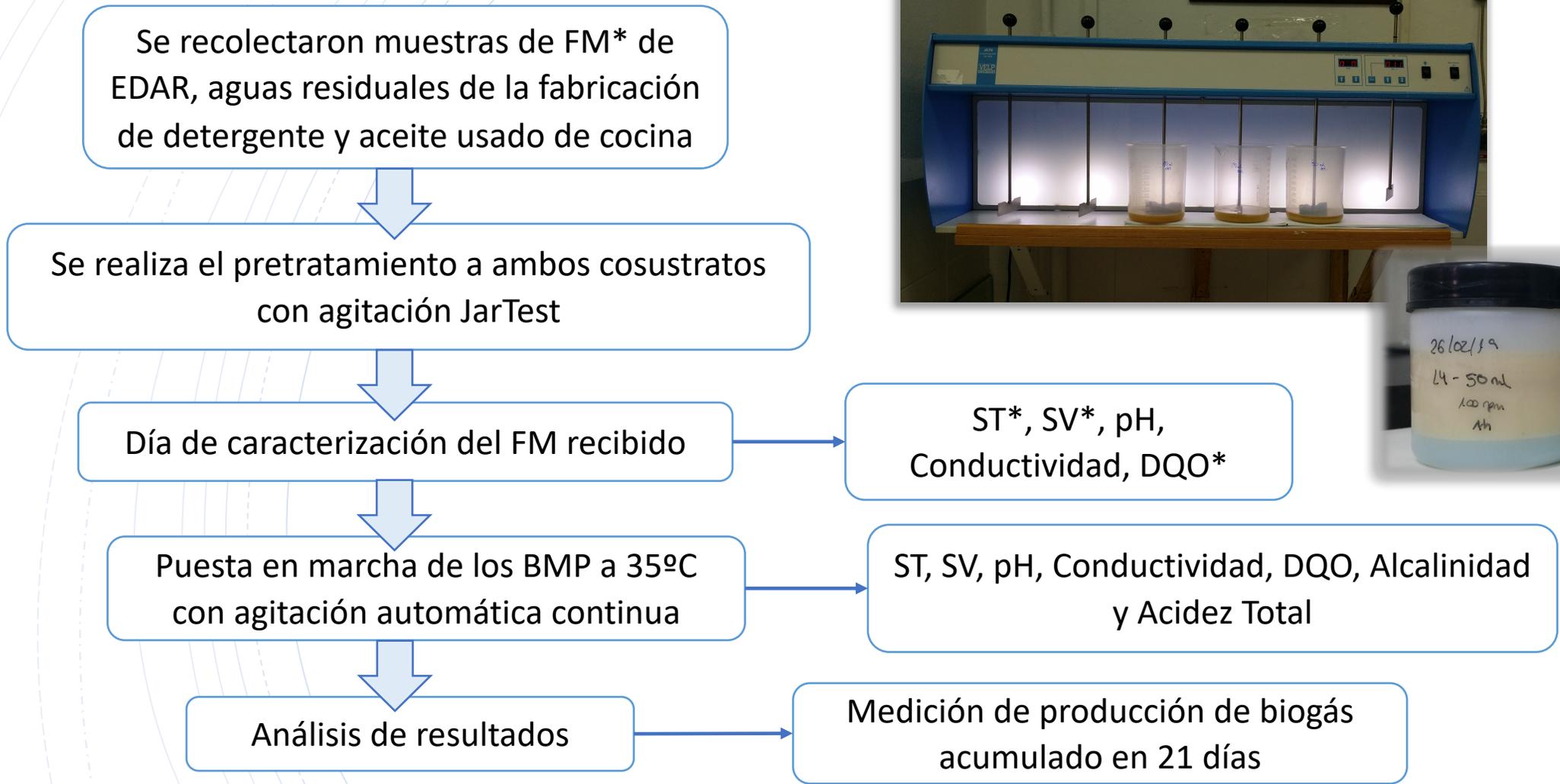
## Esta técnica nos permite...

- Estudiar la *biodegradabilidad anaerobia* de un residuo y el efecto de este en la codigestión.
- Analizar la *inhibición del proceso* por diferentes compuestos.
- Cuantificar la *actividad de un inóculo*.
- Estudiar la *estabilidad de digestores*.
- Identificar el potencial de *producción de energía* de un sustrato.

## Procedimiento a seguir:

1. **Evaluar** la *viabilidad del detergente* junto con fango mixto en codigestión anaerobia.
2. **Evaluar** la *viabilidad del aceite* junto con fango mixto en codigestión anaerobia.
3. **Evaluar** la *viabilidad de la emulsión detergente y aceite* junto con fango mixto en codigestión anaerobia.
4. **Comparar** la producción de biogás en cada caso.
5. **Identificar** el residuo más adecuado para llevarlo a mayor escala.

# MATERIALES, TÉCNICAS Y MÉTODOS. La tecnología BMP



\*FM: Fango mixto; ST: Sólidos Totales; SV: Sólidos Volátiles; DQO: Demanda Química de Oxígeno

# MATERIALES, TÉCNICAS Y MÉTODOS. Métodos analíticos



Siguiendo los “**Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales**”. (APHA-AWW-WOCF, 1992.

*Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Madrid : Ediciones Díaz de Santos. ISBN 8479780312 )*



ST/SV



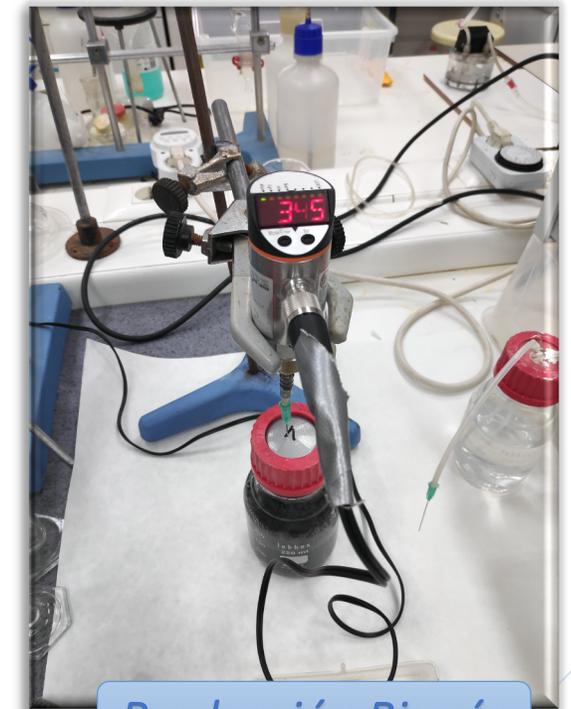
DQO



Alcalinidad



Acidez Total

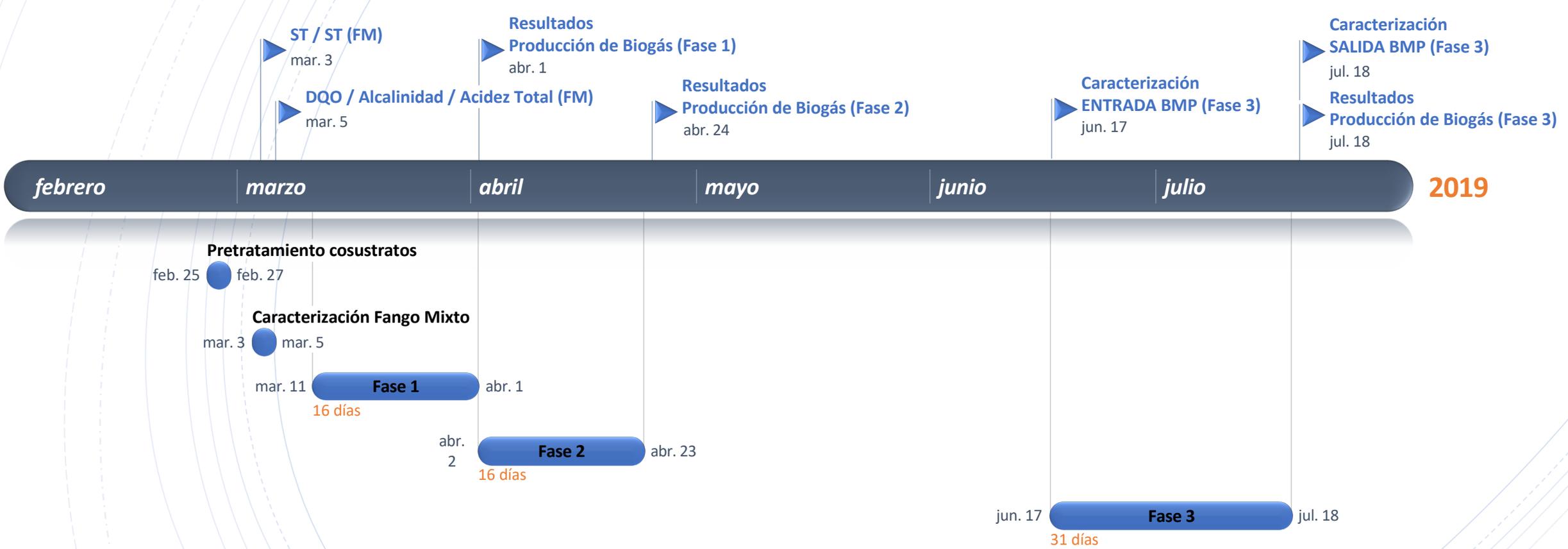


Producción Biogás

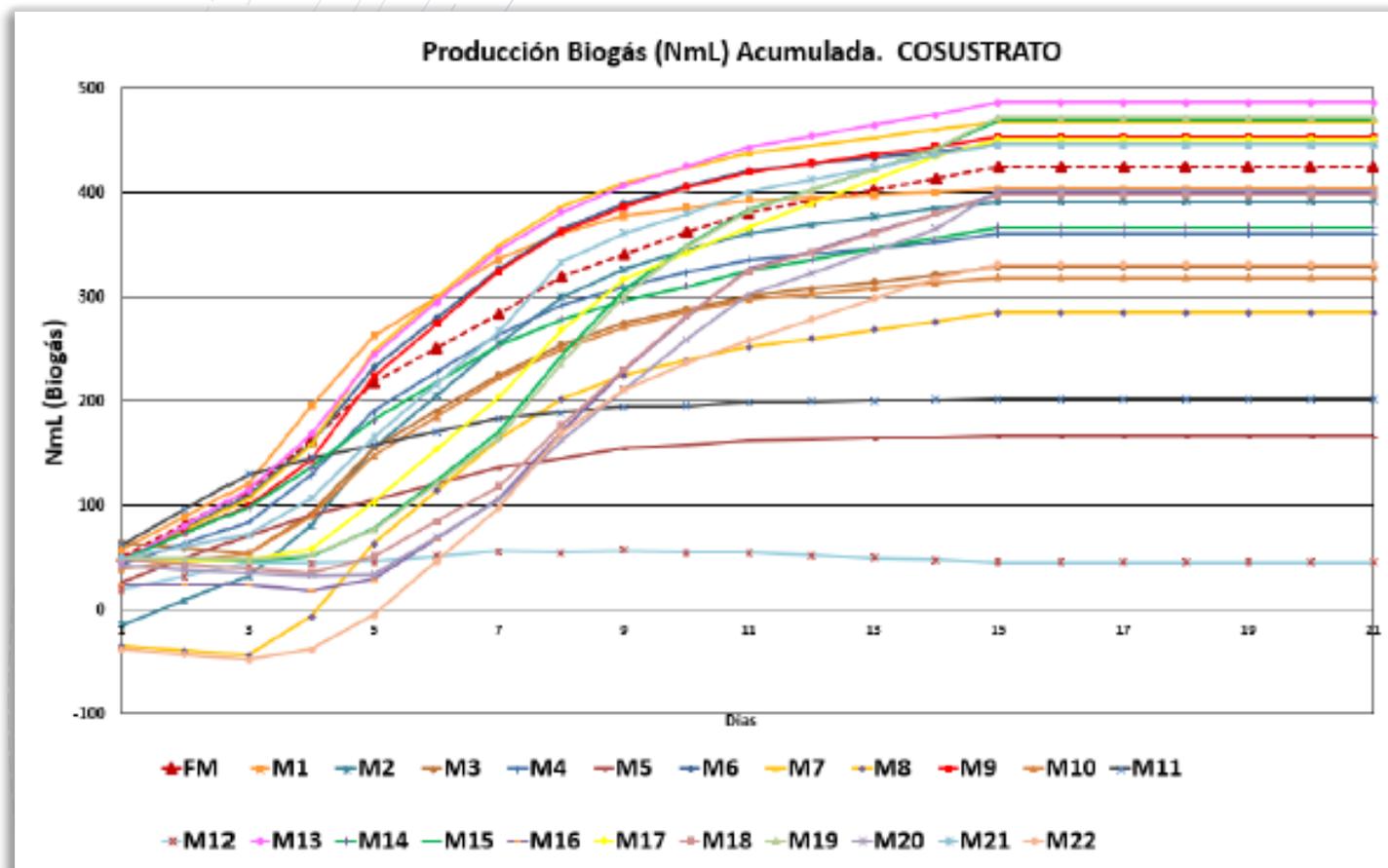
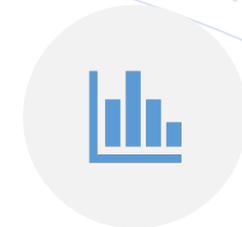
# RESULTADOS



# RESULTADOS. Cronograma



# RESULTADOS. Fase 1: Producción de Biogás acumulado

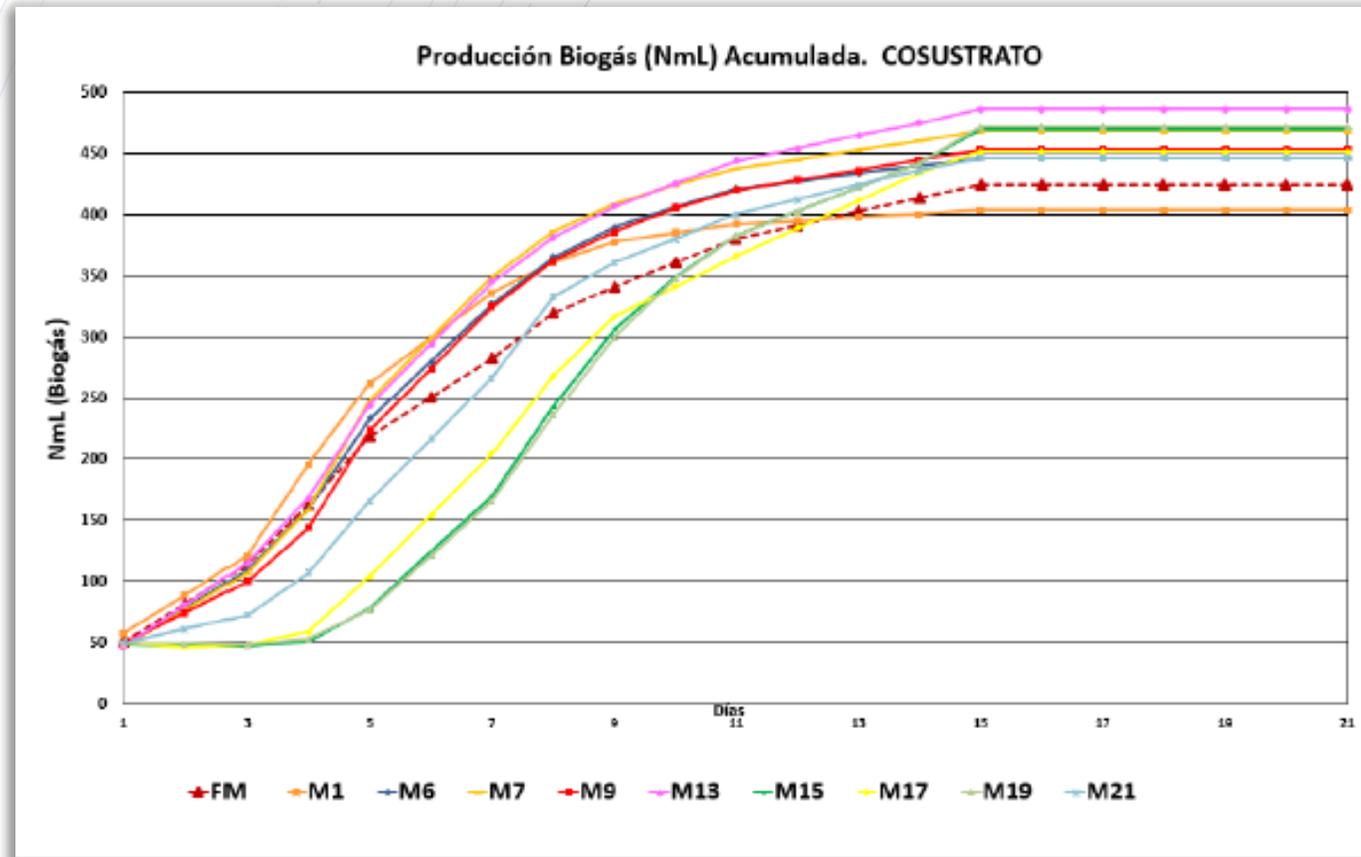


	$V_{\text{detergente}}$ adicionado / mL	$V_{\text{aceite}}$ adicionado / mL	Agitación / rpm	Tiempo / min
M1	10	90	50+120	15+15
M2	25	75		
M3	50	50		
M4	75	25		
M5	10	90		
M6	25	75	100	15
M7	50	50	100	30
M8	75	25		
M9	50	50		
M10	75	25	100	60
M11	50	50	200	30
M12	75	25		
M13	50	50	200	60
M14	75	25		
M15	50	50	200	30
M16	75	25		
M17	50	50	200	60
M18	75	25		
M19	50	50	200	120
M20	75	25		
M21	50	50	200	120
M22	25	75		

Descartamos las muestras por debajo de la producción base de Fango mixto.

# RESULTADOS. Fase 1: Producción de Biogás acumulado

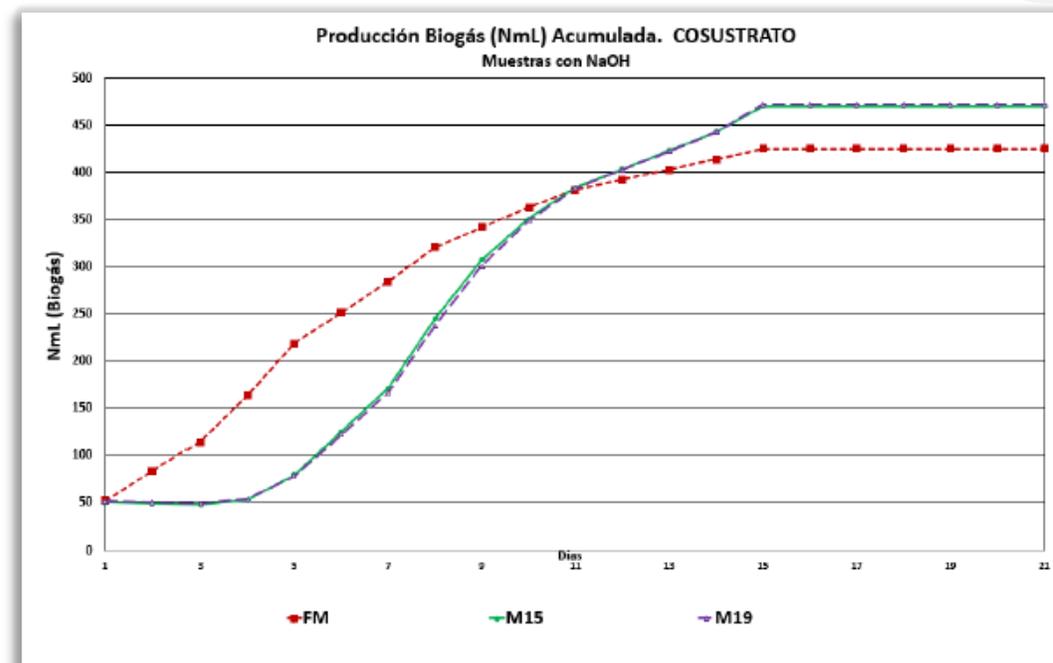
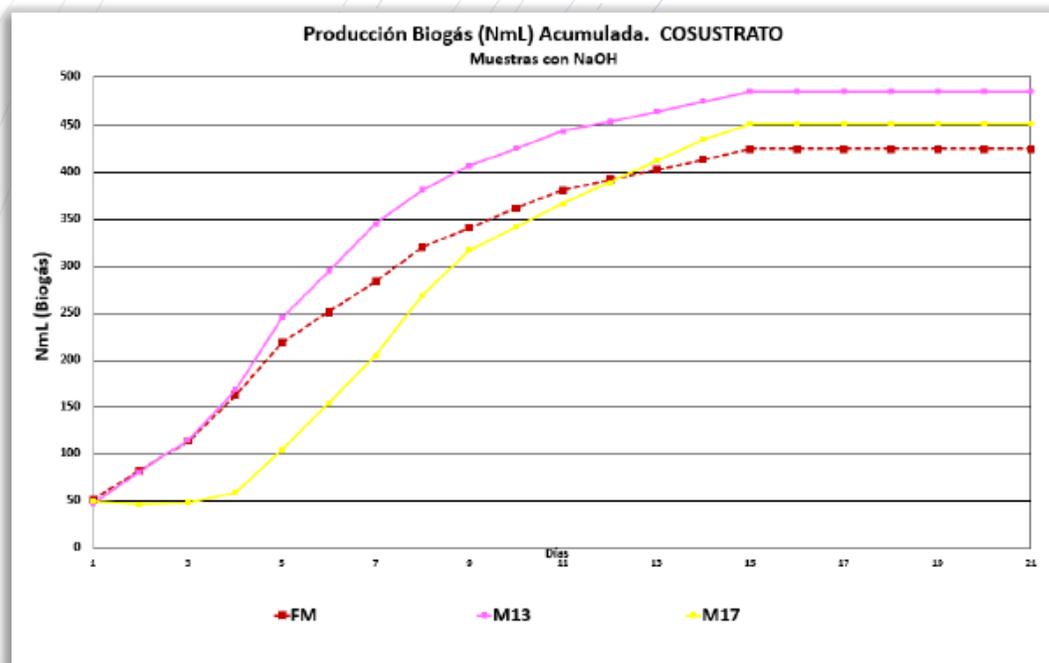
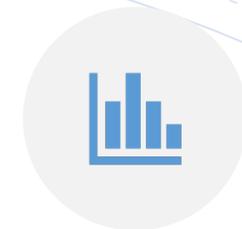
Selección de las mejores muestras



	M13	M19 *NaOH	M15	M7	M9	M17 *NaOH	M6	M21	M1
Vacumulado Biogás / mL (FM: 425)	<b>487</b>	472	470	469	454	452	447	447	<b>404</b>
Vdetergente adicionado / mL	50	50	50	50	50	50	25	50	10
Vaceite adicionado / mL	50	50	50	50	50	50	75	50	90
Velocidad / rpm	200	200	200	100	100	200	100	200	50+120
Tiempo / min	30	60	60	15	30	30	15	120	15+15

# RESULTADOS. Fase 1: Producción de Biogás acumulado

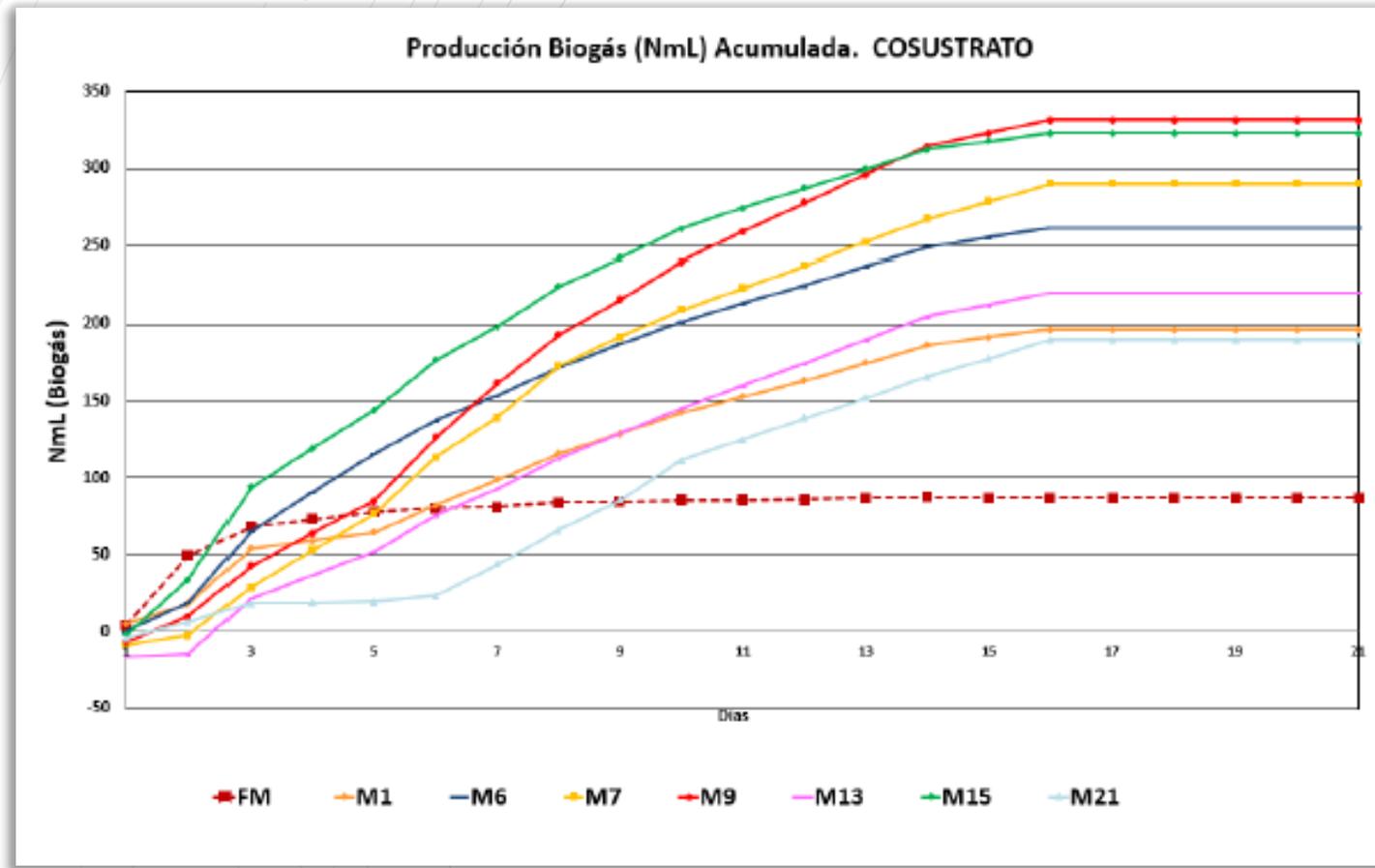
Ensayo con adicción de NaOH a determinadas mezclas



	M13	M17 *NaOH
Vacumulado Biogás / mL (FM: 425)	487	452
Vdetergente adicionado / mL	50	50
Vaceite adicionado / mL	50	50
Velocidad / rpm	200	200
Tiempo / min	30	30

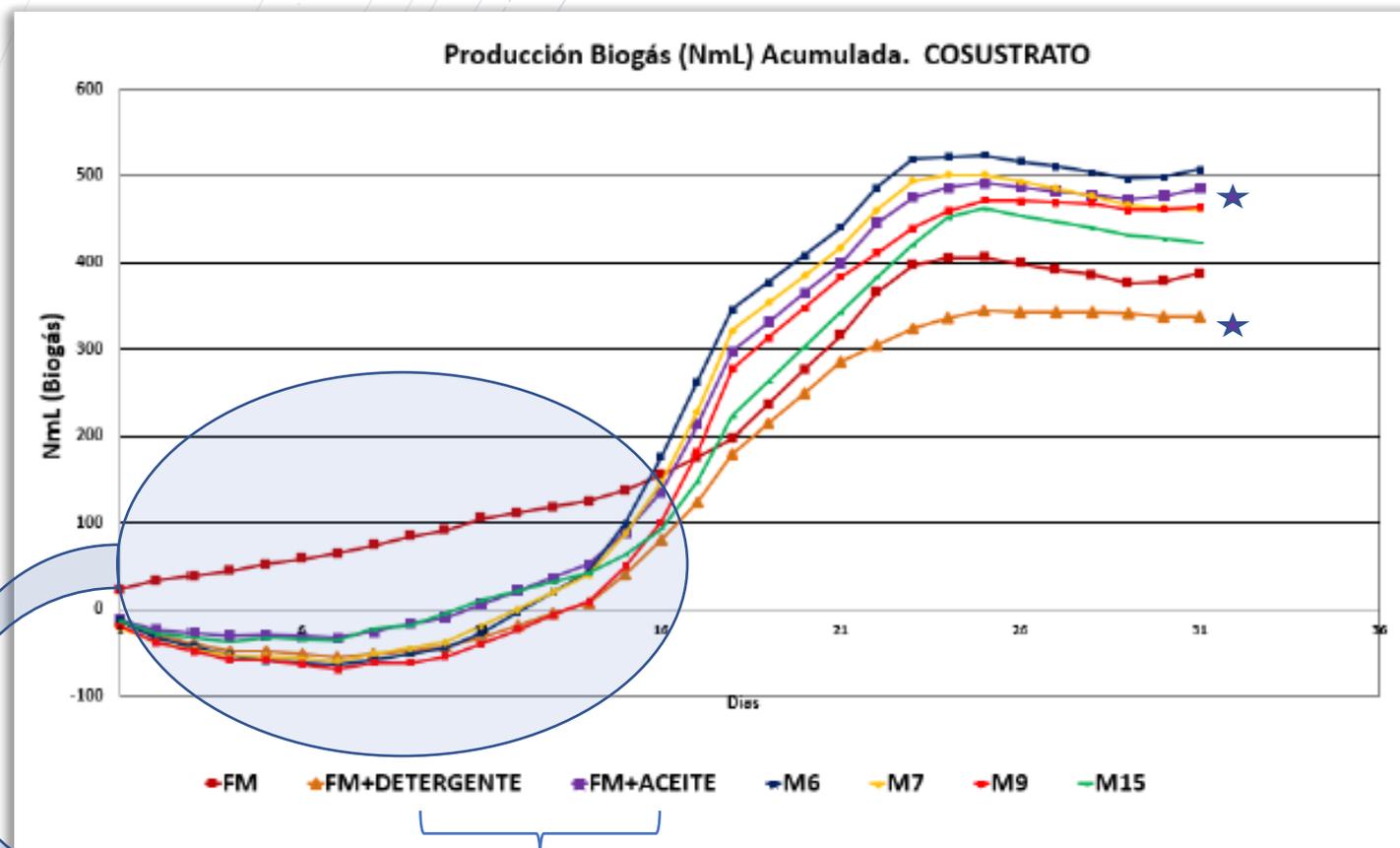
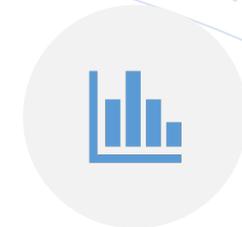
	M15	M19 *NaOH
Vacumulado Biogás / mL (FM: 425)	470	472
Vdetergente adicionado / mL	50	50
Vaceite adicionado / mL	50	50
Velocidad / rpm	200	200
Tiempo / min	60	60

# RESULTADOS. Fase 2: Producción de Biogás acumulado



	M9	M15	M7	M6
$V_{\text{acumulado Biogás}} / \text{mL}$ (FM: 87)	<b>331</b>	323	290	<b>262</b>
$V_{\text{detergente}} / \text{mL}$ adicionado	50	50	50	25
$V_{\text{aceite}} / \text{mL}$ adicionado	50	50	50	75
Velocidad / rpm	100	200	100	100
Tiempo / min	30	60	15	15

# RESULTADOS. Fase 3: Producción de Biogás acumulado

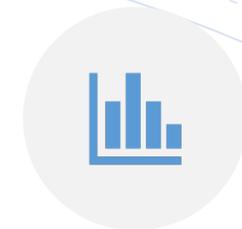


Fase de Latencia



	M6	M9	M7	M15	FM+ Detergente	FM+ Aceite usado
VaculadoBiogás / mL (FM: 387)	507	464	461	423	337	486
V <sub>detergente</sub> adicionado / mL	25	50	50	50	100	0
V <sub>aceite</sub> adicionado / mL	75	50	50	50	0	100
Velocidad / rpm	100	100	100	200	-	-
Tiempo / min	15	30	15	60	-	-

# RESULTADOS. Fase 3: Datos obtenidos de los métodos analíticos



## Digestión anaerobia mono-sustrato. FM



Parámetros	Unidades	Entrada	Salida	% Eliminación
DQO	mg·L <sup>-1</sup>	24786,27	12979,37	48
ST	mg·L <sup>-1</sup>	26655,00	20780	22
Materia Seca	%	2,67	2,08	
SV	mg·L <sup>-1</sup>	17025,00	11270	34
Materia Volátil	%	63,87	54,92	
pH		7,54	7,80	
Conductividad	mS·cm <sup>-1</sup>	6,22	12,08	
Alcalinidad	mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup>	6709,05	6833,33	
Acidez Total	mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup>	2326,75	1107,06	
Relación Acidez Total/Alcalinidad		0,35	0,16	

## Codigestión anaerobia. FM + Detergente



Parámetros	Unidades	Entrada	Salida	% Eliminación
DQO	mg·L <sup>-1</sup>	23767,28	16625,83	30
ST	mg·L <sup>-1</sup>	25175,00	20310	19
Materia Seca	%	2,12	2,03	
SV	mg·L <sup>-1</sup>	16675,00	12150	27
Materia Volátil	%	64,58	62,32	
pH		8,06	7,99	
Conductividad	mS·cm <sup>-1</sup>	7,23	13,10	
Alcalinidad	mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup>	6918,10	7595,24	
Acidez Total	mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup>	3145,25	1623,26	
Relación Acidez Total/Alcalinidad		0,45	0,21	

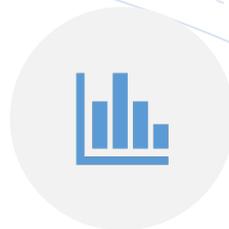
## Codigestión anaerobia. FM + Aceite usado de cocina



Parámetros	Unidades	Entrada	Salida	% Eliminación
DQO	mg·L <sup>-1</sup>	28614,37	16141,33	44
ST	mg·L <sup>-1</sup>	27220,00	20990,00	23
Materia Seca	%	2,72	2,10	
SV	mg·L <sup>-1</sup>	17720,00	11480,00	35
Materia Volátil	%	65,10	54,64	
pH		8,07	7,78	
Conductividad	mS·cm <sup>-1</sup>	7,58	12,98	
Alcalinidad	mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup>	7424,57	7365,71	
Acidez Total	mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup>	3682,49	1579,86	
Relación Acidez Total/Alcalinidad		0,50	0,21	

Relación **Acidez Total/Alcalinidad**: medida de la estabilidad del proceso de digestión anaerobia. A valores inferiores de 0,3-0,4 no hay riesgo de acidificación.

# RESULTADOS. Fase 3 : Datos obtenidos de los métodos analíticos



Codigestión anaerobia. FM + mezcla Detergente-Aceite

Parámetro	Unidad	Nº	Entrada	Salida	% Eliminación
DQO	mg·L <sup>-1</sup>	M6	28394,05	16651,33	41,36
		M7	28449,13	17849,81	37,26
		M9	29826,14	18155,81	39,13
		M15	32029,37	18283,31	42,92
ST	mg·L <sup>-1</sup>	M6	28190,00	20950,00	25,70
		M7	27465,00	19600,00	28,64
		M9	28830,00	18610,00	35,45
		M15	28295,00	20100,00	28,96
Materia Seca	%	M6	2,82	2,09	
		M7	2,75	1,96	
		M9	2,88	1,86	
		M15	2,83	2,01	
SV	mg·L <sup>-1</sup>	M6	18205,00	11480,00	36,90
		M7	17570,00	10410,00	40,75
		M9	18390,00	9710,00	47,20
		M15	18290,00	11090,00	39,37
Materia Volátil	%	M6	64,58	57,78	
		M7	63,97	57,19	
		M9	63,79	61,20	
		M15	64,64	61,27	

Parámetro	Unidad	Nº	Entrada	Salida	% Eliminación
pH		M6	7,93	7,90	
		M7	8,17	7,73	
		M9	8,08	7,78	
		M15	8,06	7,80	
Conductividad	mS·cm <sup>-1</sup>	M6	7,33	12,08	
		M7	7,46	12,33	
		M9	7,26	12,45	
		M15	7,47	12,63	
Alcalinidad	mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup>	M6	6915,95	7263,81	
		M7	5873,33	7474,29	
		M9	6430,48	7979,05	
		M15	6017,14	7832,38	
Acidez Total	mg CaCO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup>	M6	2941,44	1557,44	
		M7	2809,98	1546,30	
		M9	3433,70	1595,78	
		M15	2914,01	1632,09	
Relación Acidez total/Alcalinidad		M6	0,43	0,21	
		M7	0,48	0,21	
		M9	0,53	0,20	
		M15	0,48	0,21	

# RESULTADOS. Fase 3: Resumen de resultados



	M6	M9	M7	M15	FM + Detergente	FM + Aceite usado
<i>Cantidades</i>	25 mL det. 75mL ac. 100 rpm 15 min	50mL det. 50mL ac. 100 rpm 15 min	50mL det. 50mL ac. 100 rpm 30 min	50mL det. 50mL ac. 200 rpm 60 min	100mL det. 0mL ac. -	0mL det. 100mL ac. -
<i>%Eliminación DQO</i>	41,36	37,26	39,13	<b>42,92</b>	30,00	44,00
<i>%Eliminación ST</i>	25,70	28,64	<b>35,45</b>	28,96	19,00	23,00
<i>%Eliminación SV</i>	36,90	40,75	<b>47,20</b>	39,37	27,00	35,00
<i>Producción Biogás Acumulado / mL (FM: 387)</i>	<b>507,00</b>	461,00	464,00	423,00	337,00	486,00

# CONCLUSIONES



# CONCLUSIONES



1

Resultados verifican la hipótesis

2

Mejor proporción estudiada 1:1, 100rpm y 15 min

3

Tiempo de almacenaje no debe ser elevado

4

Es necesario trabajo adicional para optimizar el tratamiento

5

Estudio posterior: cantidad de disruptores endocrinos degradados

6

Es una vía novedosa y de bajo coste económico para mejorar la conservación de la flora y fauna.

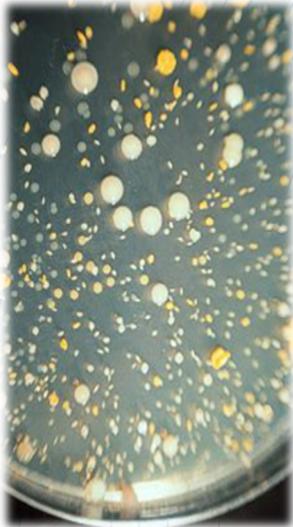
# POSIBILIDADES INDUSTRIALES



# POSIBILIDADES INDUSTRIALES



## Procesos de adaptabilidad Procesos de especialización



### Proceso de adaptabilidad (42 días)

Inóculo: Decantado del proceso de viabilidad a 4º y 24 horas.

### Proceso de especialización (63 días)

Inóculo: Decantado del proceso de adaptabilidad a 4ºC y 24 horas.

Determinar el tiempo que necesitan los microorganismos para desarrollarse en el medio y especializarse mediante un incremento en la productividad de metano

## Reactor Continuo de Mezcla Completa de 7L



Estudio del comportamiento de la emulsión detergente-aceite en un digestor piloto de 7L de capacidad.

Comprobar cantidad máxima aceptada por los microorganismos aumentando la dosis paulatinamente.

## Estudio biodegradabilidad de disruptores endocrinos



1. Biorremediación con hongos *Pleurotus ostreatus* y *Trametes Versicolor*.

2. Reactor anaerobio de flujo ascendente UASB para la biodegradación de LAS.

# MUCHAS GRACIAS POR SU ATENCIÓN

## RESUMEN

- Con el fin de minorar la problemática generada por la acumulación de microcontaminantes en los ríos procedentes de los efluentes de EDAR, se plantea estudiar la biodegradabilidad de una mezcla de aguas residuales de fabricación de detergentes aplicando un pretratamiento previo con aceite usado de cocina.
- El pretratamiento se lleva a cabo realizando una emulsión con ambos cosustratos para luego estudiarlo en codigestión anaerobia mediante la técnica Biochemical Methane Potential (BMP).



Fig. 1. Estación Depuradora de Aguas Residuales

## INTRODUCCIÓN

- Los Alquilfenoles Etoxilados (APnEO) y el Sulfonato de Alquilbenzoceno Lineal (LAS) pertenecen al grupo de tensioactivos considerados disruptores endocrinos que podemos encontrar en detergentes domésticos e industriales.



Fig. 2. Diagrama esquemático de una absorción de un disruptor endocrino

- La codigestión anaerobia permite la revalorización de determinados residuos mezclando dos o más cosustratos para conseguir una mejora en la producción de biogás.

## HIPÓTESIS

- Se pretende disminuir la toxicidad de los detergentes empleando una emulsión de detergente y aceite.
- Con el pretratamiento se desea conseguir que las moléculas anfílicas del tensioactivo "secuestren" las grasas creando micelas, antes de entrar en contacto con las bacterias.
- La inhibición de la actividad microbiana es estudiada mediante ensayos Biochemical Methane Potential – BMP.



Fig. 3. Cápsulas de detergente

## MÉTODOS



Fig. 4. Pretratamiento de cosustratos en JarTest



Fig. 5. Ensayo BMP

## REFERENCIAS

Fig. 1. Estación Depuradora de Aguas Residuales.  
 Fig. 2. Diagrama esquemático de una absorción de un disruptor endocrino. T. S. Arturi., *Remoción del disruptor endocrino Nonilfenol Polietoxilado de aguas residuales empleando sistemas combinados (biológicos y fisicoquímicos)*, 2018.

## RESULTADOS

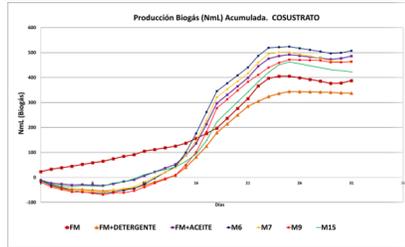


Fig. 5. Gráfico Producción Biogás Acumulado

- En el gráfico se representa la última fase de la experimentación (Fase 3), la cual recoge las 4 mejores muestras seleccionadas. La proporción de emulsión detergente-aceite que mejor funciona es 1:1.
- La última fase de la experimentación muestra un tiempo de arranque más tardío que en las primeras fases debido a la dificultad del residuo tratado.
- Se observa la diferencia entre el mal funcionamiento del detergente como cosustrato, y las emulsiones estudiadas.

Tabla 1. Cuadro resumen resultados obtenidos en la experimentación

	M6	M9	M7	M15	FM + Detergente	FM + Aceite usado
Características de las mejores muestras analizadas	25 mL det.	50 mL det.	50 mL det.	50 mL det.	100 mL det.	0 mL det.
	75 mL ac.	50 mL ac.	50 mL ac.	50 mL ac.	0 mL ac.	100 mL ac.
	100 rpm 15 min	100 rpm 15 min	100 rpm 30 min	200 rpm 60 min	-	-
%Eliminación DQO	41,36	37,26	39,13	42,92	30,00	44,00
%Eliminación ST	25,70	28,64	35,45	28,96	19,00	23,00
%Eliminación SV	36,90	40,75	47,20	39,37	27,00	35,00
Producción Biogás Acumulado / mL (FM: 397)	507,00	461,00	464,00	423,00	337,00	486,00

\*FM: Fango Mixto de EDAR; DQO: Demanda Química de Oxígeno; ST: Sólidos Totales; SV: Sólidos Volátiles

## CONCLUSIONES

- Hay indicios importantes que verifican la hipótesis propuesta. Los detergentes y aceites tienen una complicada biodegradabilidad, pero en conjunto como emulsión, funcionan correctamente.
- Existen grandes fluctuaciones observadas en las diferentes fases del proceso. Es necesario seguir investigando dado que se han obtenido buenos resultados para el bajo costo del proceso.
- El tiempo de almacenaje del cosustrato no debe ser muy elevado. Cuanto mayor sea este, mayor es el periodo de adaptación, y con esto el tiempo de arranque del proceso de biodegradación.
- Se requiere un estudio posterior para conocer la cantidad de disruptores endocrinos degradada.
- Trasladar el ensayo a un digestor piloto de mayor capacidad para estudiar su comportamiento.
- Estudiar la biodegradación de los disruptores endocrinos mediante biorremediación con diferentes tipos de hongos.

## LÍNEAS FUTURAS

[albamolina3@gmail.com](mailto:albamolina3@gmail.com)

