

Biodegradabilidad de los dodecil-sulfatos de sodio o de trietanolamonio en agua del mar

Por Dr. D. Sales Márquez, Ldo. J. M. Naranjo Cabello y Prof. V. Flores Luque
Dpto. Química Técnica de la Facultad de Ciencias (Universidad de Cádiz)

Dr. C. Gómez Herrera

Instituto de la Grasa y sus Derivados. Apartado 1078. Sevilla-12

RESUMEN

Biodegradabilidad de los dodecilsulfatos de sodio o de trietanolamonio técnicos en agua del mar

PALABRAS-CLAVE: *Biodegradabilidad en agua de mar; Laurilsulfato sódico; Laurilsulfato de trietanolamonio*

Se estudia esta biodegradabilidad en aguas de la Bahía de Cádiz. Se emplean tres concentraciones iniciales (20; 50 y 75 mg/l) y tres modalidades de ensayo (cubriendo la superficie del agua con una capa de parafina líquida, dejando la superficie del agua en contacto directo con el aire ambiente, e insuflando aire purificado en el agua).

Se determinan periódicamente, durante 21 días, el contenido en oxígeno disuelto, el valor del pH y la respuesta del agua al azul de metileno.

La biodegradabilidad de los aniones dodecilsulfato puede justificarse por hidrólisis del enlace éster sulfúrico y por biodegradación aerobia o anaerobia.

SUMMARY

Biodegradability of technical sodium or triethanolammonium dodecylsulphates in sea water

KEY-WORDS: *Biodegradability in sea water; Sodium dodecylsulphate; Triethanolammonium dodecylsulphate*

This biodegradability is studied in Cádiz Bay waters. Three initial concentrations (20; 50 and 75 mg/l) and three test modalities (covering the water surface by a liquid paraffin layer, allowing direct contact between water surface and ambient air, and bubbling purified air in water bulk) are used.

Content in dissolved oxygen, pH value, and methylene blue reply by water are periodically determined during 21 days.

Biodegradability of dodecylsulphate anions may be justified by sulphuric ester hydrolysis as well as by aerobic or anaerobic biodegradation.

RÉSUMÉ

Biodégradabilité des dodécylsulfates de sodium ou triéthanolammonium techniques dans l'eau de la mer

MOTS-CLÉS: *Biodégradabilité dans l'eau de la mer; Dodécylsulfate de sodium; Dodécylsulfate de triéthanolammonium*

Cette biodégradabilité est étudiée dans des eaux de la Baie de Cadix. Trois concentrations initiales (20; 50 et 75 mg/l) et trois modalités d'essais (en couvrant la surface de l'eau par une couche de paraffine liquide, en laissant la surface de l'eau au contact direct avec l'air ambiant, et en soufflant de l'air purifié au sein de l'eau) ont été utilisées.

La teneur en oxygène dissous, la valeur du pH et la réponse de l'eau au bleu de méthylène sont déterminées périodiquement pendant 21 jours.

La biodégradabilité des anions dodécylsulfate peut être justifiée par l'hydrolyse de la liaison ester sulfurique aussi bien que par la biodégradation aérobie ou anaérobie.

1.—INTRODUCCIÓN

En un proyecto de definiciones presentado recientemente por la «International Organization for Standardization» (ISO), se define la biodegradabilidad como la aptitud de una materia orgánica para experimentar una degradación molecular en un medio generalmente acuoso, como resultado de acciones complejas de organismos vivos.

La biodegradabilidad de tensioactivos aniónicos, componentes fundamentales de los detergentes comerciales, en aguas de ríos ha sido ampliamente estudiada. Sin embargo, en agua de mar no ha sido estudiada con detalle, pensando quizás en el elevado poder de dilución y de autodepuración de las aguas de mar.

Conviene, asimismo, tener en cuenta que el proceso en agua de mar puede ser, en parte, diferente al que tiene lugar en agua de río, debido al distinto número y tipo de microorganismos existentes normalmente en ambos medios, así como al efecto que puede ejercer la salinidad de las aguas de mar.

Por ello, en comunicaciones anteriores (1) (2) (4) se abordó el estudio de biodegradabilidad primaria de tensioactivos comerciales en forma de sal sódica en aguas de mar tomadas de la Bahía de Cádiz.

En comunicación presentada a las XII Jornadas del Comité Español de la Detergencia, Tensioactivos y Afines (5) se estudió la biodegradabilidad primaria, en aguas de mar, de determinados tensioactivos que se diferenciaban en el anión y/o en el catión. A partir de los resultados obtenidos fue posible establecer que las sales de trietanolamonio se degradaban más fácilmente que las sódicas. Las concentraciones de materia tensioactiva utilizadas fueron 10 y 20 mg/l, por ser las recomendadas por numerosos autores para realizar los ensayos de biodegradación.

En aguas residuales urbanas que vierten a la Bahía de Cádiz se han detectado concentraciones de materia tensioactiva aniónica del orden de 40-60 mg/l (1), expresadas como dodecil-sulfato sódico. Por ello, cabe preguntarse cuál es la reacción del medio para estas concentraciones elevadas cuando se procede a un cambio del catión, de ahí que se considere importante el estudio de biodegradabilidad en esas condiciones y la comparación del efecto producido por el catión sodio y el catión trietanolamonio.

En el presente trabajo se ha estudiado la biodegradabilidad de dodecil-sulfato de sodio y de trietanolamonio a tres concentraciones iniciales diferentes de materia tensioactiva (20, 50 y 75 mg/l) y en tres modalidades de método de ensayo. El proceso se ha controlado midiendo la falta de respuesta de los productos al azul de metileno, y esto, en el caso del anión dodecil-sulfato, se produce cuando se hidroliza el enlace éster correspondiente, pues el azul de metileno no acusa la presencia de alcoholes grasos sino del anión éster sulfúrico, o bien cuando la cadena del alcohol graso se reduce a menos de seis átomos de carbono sin que se haya producido previamente la ruptura del enlace éster.

2.—PARTE EXPERIMENTAL

2.1.—Determinación de parámetros físico-químicos

Las determinaciones de pH, salinidad (S), oxígeno disuelto (O.D.) y materia tensioactiva aniónica, se han realizado siguiendo las mismas técnicas utilizadas en trabajos anteriores (1) (2), expresándose, respectivamente, en unidades de pH, tanto por mil (‰), miligramos de oxígeno por litro y miligramos de dodecilsulfato sódico por litro.

2.2.—Determinación del número de colonias

Se ha aplicado la técnica clásica de recuento en placas (3), y para la dilución la descrita en los Standard Methods. El agua estéril utilizada para la dilución fue agua de mar artificial de salinidad aproximada a la media del agua de mar (35 ‰ a 25°C). Como medio de cultivo se utilizó «Nutrient-agar» de la firma Difco.

2.3.—Sistema de ensayo utilizado

Los ensayos se han realizado siguiendo una técnica similar al «test de agua de río» (1), habiéndose utilizado tres modalidades de método:

- A. Sin aireación (S.A.): añadiendo sobre la superficie libre de la disolución de tensioactivo una capa de parafina líquida de un centímetro de espesor, con el fin de dificultar la difusión del aire al interior de la disolución.
- B. Con aireación (C.A.): dejando las muestras en reposo; de esta forma existe una difusión del oxígeno del aire al medio líquido conforme avanza el proceso.
- C. Con aireación forzada (C.A.F.): análogo a con aireación,

con la diferencia de que se insufla aire, previamente filtrado y purificado, a la velocidad de un litro por minuto.

Las concentraciones iniciales de materia tensioactiva aniónica utilizadas han sido 20; 50 y 75 mg/l.

El agua de mar procedía del interior de la Bahía de Cádiz. Ha sido siempre agua con valores altos de oxígeno disuelto y con materia tensioactiva aniónica inferior a 0,020 mg/l. En todo momento, antes de su utilización se ha determinado pH, salinidad, oxígeno disuelto y número de colonias por mililitro.

Todos los ensayos han sido realizados a una temperatura de $25 \pm 3^\circ\text{C}$ y la duración de los mismos ha sido de veintidós días.

En cuanto a la conservación de las muestras para la determinación de la materia tensioactiva aniónica se utilizó la congelación a temperaturas entre -10 y 2°C .

2.4.—Productos ensayados

2.4.1.—Dodecil-sulfato sódico (DS-Na)

Materia tensioactiva	30,0 %
Alcohol sin sulfatar	2,0 %
Sulfatos	1,0 %

La cadena grasa del dodecil-sulfato, materia tensioactiva, posee la siguiente composición:

C-10 = 1,5 %; C-12 = 67,0 %; C-14 = 30,0 %; C-16 = 1,5 %

2.4.2.—Dodecil-sulfato de trietanolamonio (DS-TEA)

Materia tensioactiva	40,0 %
Alcohol sin sulfatar	2,0 %
Sulfatos	0,8 %

La composición de la cadena grasa del dodecil-sulfato, materia tensioactiva, es la misma que la del producto anterior.

2.5.—Resultados experimentales

Los resultados experimentales se presentan de la siguiente forma:

DS-Na: Tablas I (ensayo 1.º) y II (ensayo 2.º)

DS-TEA: Tablas III (ensayo 1.º) y IV (ensayo 2.º)

En las tablas, la biodegradabilidad se expresa mediante el porcentaje de producto que no da reacción con el azul de metileno referido a su concentración inicial (% D).

3.—DISCUSION DE LOS RESULTADOS

3.1.—Estudio del porcentaje de biodegradabilidad

Para realizar el estudio de los resultados de porcentaje de biodegradabilidad se han seguido tres métodos distintos:

- Análisis de varianza de tres factores con interacción.
- Test de Mann-Whitney de distribución libre, pues al aplicar el test de Shapyyro-Wilk, para $P = 0,10$, los valores no siguen una distribución normal o paramétrica. Se han comparado los resultados obtenidos por bloques completos (de 0 a 21 días), así como en las primeras etapas del proceso (de 0 a 7 días) y en las últimas (de 9 a 21 días). En cada caso se indican solamente las diferencias

TABLA I
 Tensioactivo: Dodecil-sulfato sódico, DS-Na (Ensayo 1.º)
 Datos del agua: pH: 8,12 — OD (mg/l): 7,00 — S (%): 35,0 — Colonias/ml: 25.000

Días	20 mg/l			50 mg/l			75 mg/l		
	SA	CA	CAF	SA	CA	CAF	SA	CA	CAF
	% D								
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	40,3	37,6	38,2	16,3	31,2	30,0	6,6	3,5	15,9
2	62,0	49,8	47,2	33,3	46,3	44,0	30,9	26,3	42,0
3	75,2	59,1	50,1	57,5	57,7	60,4	50,9	37,0	52,5
4	77,0	66,3	50,9	70,0	61,2	78,7	55,8	39,8	61,3
7	87,4	91,4	89,6	84,5	81,3	90,3	56,9	65,3	63,5
9	93,3	95,0	97,1	87,5	92,5	95,1	76,9	79,3	81,3
11	94,5	96,3	97,8	87,8	92,6	97,2	78,5	81,5	86,3
14	96,0	96,5	98,4	94,8	93,8	97,7	82,1	82,0	92,9
17	97,2	96,8	99,7	96,9	94,0	98,2	83,9	82,9	94,6
21	98,1	98,4	99,9	98,0	96,1	98,4	87,4	90,1	96,7
	Oxígeno disuelto								
0	6,91	6,55	6,73	6,91	6,55	6,73	6,91	6,55	6,73
3	4,36	5,09	4,73	2,18	5,45	3,64	1,82	3,82	3,64
7	1,18	4,69	6,73	2,00	5,45	6,91	2,09	5,85	6,82
14	3,00	5,14	6,63	3,09	6,00	6,54	1,82	5,73	6,73
21	4,13	5,42	6,19	4,39	6,11	6,19	3,18	6,19	6,36
	pH								
0	8,12	8,12	8,12	8,12	8,12	8,12	8,12	8,12	8,12
3	7,78	7,78	8,03	7,71	7,75	8,01	7,70	7,72	8,02
7	7,68	7,75	8,22	7,56	7,69	8,21	7,56	7,70	8,18
14	7,62	7,87	8,40	7,43	7,78	8,36	7,30	7,76	8,30
21	7,50	7,83	8,35	7,33	7,74	8,32	7,07	7,76	8,33

TABLA II
 Tensioactivo: Dodecil-sulfato sódico, DS-Na (Ensayo 2.º)
 Datos del agua: pH: 8,05 — OD (mg/l): 6,50 — S (%): 36,2 — Colonias/ml: 42.000

Días	20 mg/l			50 mg/l			75 mg/l		
	SA	CA	CAF	SA	CA	CAF	SA	CA	CAF
	% D								
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	35,3	40,0	39,0	16,8	30,5	30,0	6,8	8,5	17,1
2	55,3	49,9	57,4	35,4	46,8	54,3	30,7	26,4	40,0
3	70,1	59,2	65,4	58,4	56,5	61,3	48,4	41,3	53,0
4	75,6	67,4	89,9	68,5	64,3	80,3	57,4	50,2	62,4
7	80,4	90,5	98,2	80,1	83,4	95,2	59,7	68,6	68,3
9	85,5	92,3	98,3	83,3	90,5	96,3	76,6	80,3	83,4
11	90,1	94,7	98,9	89,3	91,5	96,9	79,1	85,4	89,3
14	94,2	98,5	99,8	92,3	95,4	98,5	83,2	89,4	93,6
17	95,4	98,8	99,9	94,7	96,0	98,9	84,8	91,3	95,1
21	97,5	99,3	99,9	96,4	98,1	99,7	88,6	94,7	97,7
	Oxígeno disuelto								
0	6,50	6,33	6,19	6,50	6,33	6,19	6,50	6,33	6,19
3	3,27	4,99	4,47	3,44	6,13	4,13	3,61	4,16	3,56
7	1,23	3,70	5,84	1,32	4,93	5,63	1,06	2,82	6,34
14	2,57	6,02	6,61	2,68	6,32	6,91	1,69	5,63	6,82
21	3,26	5,82	6,61	2,85	5,63	6,61	2,49	5,73	6,71
	pH								
0	8,09	8,11	8,10	8,09	8,11	8,10	8,09	8,11	8,10
3	7,90	8,00	8,05	7,88	7,97	8,06	7,84	7,95	8,06
7	7,88	7,91	8,24	7,76	8,00	8,24	7,57	7,93	8,23
14	7,65	7,82	8,30	7,45	8,04	8,28	7,18	7,88	8,28
21	7,51	7,93	8,34	7,14	8,11	8,33	7,05	8,01	8,32

TABLA III

Tensioactivo: Dodecil-sulfato de trietanolamonio, DS-TEA (Ensayo 1.º)
 Datos del agua: pH: 8,10 — OD (mg/l): 7,02 — S (%): 34,6 — Colonias/ml: 55.000

Días	20 mg/l			50 mg/l			75 mg/l		
	SA	CA	CAF	SA	CA	CAF	SA	CA	CAF
	% D								
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	21,1	36,7	58,6	4,0	7,7	35,4	21,3	12,1	45,3
2	55,1	78,7	71,0	20,2	19,2	46,6	25,7	25,7	55,0
3	58,5	82,0	72,5	24,0	21,4	53,4	26,0	25,9	68,8
4	59,5	87,3	73,8	33,9	27,8	63,5	27,3	30,6	69,6
7	71,1	94,7	91,7	34,3	31,5	85,1	40,2	33,9	76,1
9	80,3	95,0	94,3	50,2	36,0	93,1	58,3	53,7	82,1
11	93,4	95,3	95,7	65,5	51,2	94,2	69,5	59,6	84,6
14	94,0	96,0	97,6	74,3	74,8	97,0	81,5	62,6	91,7
17	96,4	98,4	98,8	87,4	83,0	98,5	88,6	72,8	93,9
21	99,0	99,1	99,0	94,6	88,0	98,9	93,3	80,5	96,9
	Oxígeno disuelto								
0	7,02	6,50	6,90	7,02	6,50	6,90	7,02	6,50	6,90
3	2,57	4,15	4,11	3,55	5,33	4,11	3,57	4,73	4,70
7	1,78	4,34	5,22	2,47	3,97	5,32	0,99	5,33	5,71
14	0,20	4,94	5,22	1,58	4,95	5,52	1,97	4,15	7,10
21	3,43	6,40	6,77	0,34	6,40	6,77	1,26	4,68	6,77
	pH								
0	8,09	8,11	8,11	8,09	8,11	8,11	8,09	8,11	8,11
3	7,96	7,88	8,23	7,93	7,87	8,21	7,85	7,87	8,21
7	7,77	7,66	8,23	7,76	7,80	8,26	7,55	7,73	8,23
14	7,26	7,58	8,14	7,20	7,53	8,18	7,04	7,33	8,15
21	7,21	7,41	8,17	7,03	7,35	8,25	6,97	7,24	8,25

TABLA IV

Tensioactivo: Dodecil-sulfato de trietanolamonio, DS-TEA (Ensayo 2.º)
 Datos del agua: pH: 8,06 — OD (mg/l): 7,14 — S (%): 35,9 — Colonias/ml: 62.000

Días	20 mg/l			50 mg/l			75 mg/l		
	SA	CA	CAF	SA	CA	CAF	SA	CA	CAF
	% D								
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	15,8	40,0	16,1	13,6	12,1	47,0	10,0	2,3	33,8
2	35,4	50,8	40,2	23,4	20,3	59,5	18,7	7,8	47,0
3	50,0	51,9	75,3	34,5	22,4	64,2	22,7	9,9	51,3
4	65,5	60,0	86,8	42,6	38,0	72,8	28,3	14,3	56,3
7	78,5	71,3	93,1	61,2	43,0	91,0	58,3	17,9	81,5
9	88,2	76,0	94,0	76,9	55,4	94,9	68,8	29,7	90,9
11	94,9	93,6	95,4	83,4	72,3	98,2	72,8	61,7	93,7
14	97,5	98,9	97,9	92,5	77,4	98,4	81,9	69,6	98,1
17	98,4	99,4	98,9	98,3	84,2	99,6	89,2	76,7	98,7
21	99,3	99,7	99,7	99,2	88,0	99,6	98,6	82,8	99,4
	Oxígeno disuelto								
0	6,89	6,71	6,83	6,98	6,71	6,83	6,98	6,71	6,83
3	4,34	4,02	3,50	2,96	4,34	4,10	4,34	4,54	3,50
7	1,58	5,83	7,02	2,37	6,18	6,91	2,17	2,76	7,88
14	0,79	4,91	6,94	0,00	5,13	6,83	0,69	5,13	6,81
21	3,16	5,73	6,32	0,00	6,32	6,52	0,00	5,92	6,32
	pH								
0	8,09	8,05	8,09	8,09	8,05	8,09	8,09	8,05	8,09
3	8,00	7,99	8,30	7,90	7,95	8,30	7,80	7,90	8,30
7	7,58	7,97	8,21	7,61	7,60	8,20	7,32	7,40	8,18
14	7,23	7,93	8,21	7,03	7,44	8,22	6,94	7,31	8,24
21	7,24	8,12	8,24	7,01	7,83	8,28	6,72	7,65	8,28

significativas (el signo > indica que utilizando el método de ensayo situado delante, la biodegradabilidad es mayor que utilizando el método de ensayo situado detrás).

- Las velocidades del proceso se han estudiado ajustando los valores de porcentaje de producto degradado (% D) a la siguiente expresión:

$$\ln \frac{100}{100 - \% D} = a \cdot t \quad (1)$$

donde «t» es el tiempo expresado en días.

Según la expresión logarítmica, «a» es la pendiente de una recta y puede definirse como «coeficiente de velocidad»; su valor multiplicado por 100 resulta ser la velocidad inicial del proceso, ya que:

$$v = \frac{d(\% D)}{dt} = 100 \cdot a \cdot e^{-a \cdot t}$$

Inicialmente, la recta debe pasar por el origen de coordenadas; sin embargo, a veces se ha obtenido un valor de «b», ordenada en el origen, significativamente distinto de cero (en las Tablas V y VI estos valores aparecen señalados con un asterisco). Los valores de porcentaje de producto degradado que han sido objeto de este estudio han sido los comprendidos entre el día 0 y el día a partir del cual los valores sólo se han diferenciado en una unidad, al estar éstos afectados por el error del método analítico, lo cual aparece marcado en las tablas de resultados.

3.1.1. — Ensayos con dodecilsulfato sódico

A. Análisis de varianza

En los dos ensayos realizados resulta que los métodos, las concentraciones y los tiempos son significativamente distintos entre sí, $P \ll 0,001$. Asimismo, existen inter-

acciones significativas método-concentración, método-tiempo y concentración-tiempo, $P < 0,001$.

B. Test de Mann-Whitney

a. — Comparación de los métodos de ensayo:

20 mg/l	Ensayo 1.º	CAF > SA (primeras etapas)
	Ensayo 2.º	CA > SA (primeras etapas)
50 mg/l	Ensayo 1.º	CAF > SA (todo el proceso)
	Ensayo 2.º	CAF > CA (todo el proceso)
75 mg/l	Ensayo 1.º	CAF > CA (todo el proceso)
	Ensayo 2.º	CAF > SA (primeras etapas)

b. — Comparación de las concentraciones:

En ambos ensayos resulta que

- $C_{20} > C_{50}$ (primeras etapas)
- $C_{20} > C_{75}$ (todo el proceso)
- $C_{50} > C_{75}$ (todo el proceso)

Es decir, la concentración inicial de materia tensioactiva ejerce influencia significativa sobre la velocidad del proceso, siendo ésta más elevada a menor concentración inicial.

C. Ajuste a la expresión (1)

Del estudio de los valores de «a» que aparecen en la Tabla V se deduce que en todos los casos el coeficiente de velocidad es tanto mayor cuanto menor es la concentración inicial de materia tensioactiva; asimismo, la aireación, forzada o natural, favorece la biodegradabilidad.

TABLA V

Concentración	Ensayo	SA		CA		CAF	
		a	b	a	b	a	b
20 mg/l	1.º	0,20±0,03	0,52±0,28*	0,31±0,03	0,04±0,18	0,37±0,09	0,18±0,43
	2.º	0,16±0,02	0,45±0,20*	0,28±0,03	0,11±0,23	0,50±0,12	-0,03±0,58
50 mg/l	1.º	0,19±0,02	0,50±0,19*	0,26±0,03	0,04±0,16	0,33±0,02	0,02±0,10
	2.º	0,16±0,02	0,26±0,19*	0,22±0,02	0,15±0,18	0,39±0,05	-0,01±0,22
75 mg/l	1.º	0,10±0,02	0,23±0,20*	0,17±0,02	0,08±0,11	0,16±0,01	0,17±0,14*
	2.º	0,10±0,02	0,26±0,17*	0,15±0,01	0,05±0,13	0,18±0,04	0,10±0,44

* Valores de «b» significativamente distintos de cero (P = 0,10)

TABLA VI

Concentración	Ensayo	SA		CA		CAF	
		a	b	a	b	a	b
20 mg/l	1.º	0,20±0,05	0,13±0,29	0,42±0,12	0,17±0,44	0,26±0,03	0,37±0,26*
	2.º	0,27±0,02	-0,12±0,14	0,27±0,07	-0,11±0,54	0,28±0,06	0,25±0,40
50 mg/l	1.º	0,13±0,02	-0,20±0,21	0,10±0,02	-0,11±0,16	0,25±0,02	0,09±0,13
	2.º	0,22±0,03	-0,27±0,30	0,10±0,01	0,03±0,01*	0,34±0,03	0,09±0,19
75 mg/l	1.º	0,13±0,01	-0,12±0,15	0,07±0,01	0,09±0,07*	0,14±0,02	0,46±0,16*
	2.º	0,17±0,03	-0,24±0,34	0,09±0,01	-0,16±0,14*	0,30±0,03	-0,22±0,22

* Valores de «b» significativamente distintos de cero (P = 0,10)

3.1.2.—Ensayos con dodecil-sulfato de trietanolamio

A. Análisis de varianza

En los dos ensayos realizados resulta que los métodos, las concentraciones y los tiempos son significativamente distintos entre sí, $P < 0,001$. Asimismo, existen interacciones significativas método-concentración, método-tiempo y concentración-tiempo, $P < 0,001$.

B. Test de Mann-Whitney

a.—Comparación de los métodos de ensayo:

	CAF > CA (primeras etapas)
Ensayo 1.º	CAF > SA (todo el proceso)
	SA > CA (todo el proceso)
20 mg/l	
	CAF > CA (primeras etapas)
Ensayo 2.º	CAF > SA (primeras etapas)
	CA > SA (primeras etapas)
50 mg/l	
	CAF > CA (todo el proceso)
Ensayo 1.º	CAF > SA (todo el proceso)
	CAF > CA (todo el proceso)
	CAF > SA (todo el proceso)
	SA > CA (todo el proceso)
75 mg/l	
	CAF > CA (todo el proceso)
Ensayo 1.º	CAF > SA (todo el proceso)
	SA > CA (todo el proceso)
	CAF > CA (todo el proceso)
Ensayo 2.º	CAF > SA (todo el proceso)
	SA > CA (todo el proceso)

b.—Comparación de las concentraciones:

En ambos ensayos resulta que

$$C_{20} > C_{50} \text{ (todo el proceso)}$$

$$C_{20} > C_{75} \text{ (todo el proceso)}$$

$$C_{50} > C_{75} \text{ (todo el proceso)}$$

Es decir, la concentración inicial de materia tensioactiva ejerce una influencia significativa sobre la velocidad del proceso, siendo ésta más elevada a menor concentración inicial.

C. Ajuste a la expresión (1)

Del estudio de los valores de «a» que aparecen en la Tabla VI se deduce que en todos los casos el coeficiente de velocidad es tanto mayor cuanto menor es la concentración inicial de materia tensioactiva; asimismo, la aireación forzada favorece la biodegradabilidad.

3.2.—Estudio del oxígeno disuelto

En este caso sólo se ha utilizado para el estudio de los resultados el análisis de varianza de tres factores con interacción.

Dicho estudio indica, en todos los casos, que no existen diferencias significativas ($P > 0,20$) cuando varía la concentración inicial de materia tensioactiva aniónica, pero sí existen diferencias significativas al variar el método de ensayo y al variar el tiempo ($P < 0,001$ en ambos casos).

TABLA VII
Tiempo, expresado en días, necesario para alcanzar el 90 % de producto degradado

		1.º ensayo		2.º ensayo	
S. A.	20 mg/l	DS-Na	< 7		11
		DS-TEA	< 11		< 11
	50 mg/l	DS-Na	< 14		11
		DS-TEA	< 21		< 14
	75 mg/l	DS-Na	> 21		> 21
		DS-TEA	< 21		17
C. A.	20 mg/l	DS-Na	7		7
		DS-TEA	< 7		< 11
	50 mg/l	DS-Na	< 9		9
		DS-TEA	> 21		> 21
	75 mg/l	DS-Na	21		14
		DS-TEA	> 21		> 21
C. A. F.	20 mg/l	DS-Na	7		4
		DS-TEA	< 7		< 7
	50 mg/l	DS-Na	7		< 7
		DS-TEA	< 9		< 7
	75 mg/l	DS-Na	< 14		11
		DS-TEA	< 14		9

Asimismo, no existen interacciones significativas para método-concentración y concentración-tiempo ($P > 0,10$); sin embargo, sí existen interacciones significativas método-tiempo ($P < 0,001$).

En las tablas de resultados se observa:

- Cuando el proceso se realiza con aireación forzada los valores de oxígeno disuelto se mantienen, con ligeras oscilaciones, en los valores de equilibrio.
- Cuando el proceso se realiza con aireación se aprecia un ligero descenso de los valores de oxígeno disuelto a los 3 ó 7 días; ello puede ser consecuencia de que la velocidad de difusión del oxígeno del aire al medio líquido es inferior a la de consumo de aquél por los microorganismos, aunque posteriormente se inicia una recuperación, conforme transcurre el proceso, tendente a alcanzar los valores de equilibrio.
- Cuando el proceso se realiza sin aireación, el descenso de los valores de oxígeno disuelto es aún más significativo que en el caso anterior, como consecuencia de la dificultad de difusión del aire a través de la capa de parafina; en algunos casos se alcanzan condiciones prácticamente anóxicas, dependiendo en parte de la mayor o menor velocidad del proceso, lo cual pone de manifiesto la existencia, en algún momento, de degradación de carácter anaerobio.

3.3.—Estudio del pH

En este caso sólo se ha utilizado para el estudio de resultados el análisis de varianza de tres factores con interacción.

Dicho estudio indica que, en todos los casos, existen diferencias significativas al variar la concentración inicial de materia tensioactiva aniónica, al variar el método de ensayo y al variar el tiempo ($P < 0,001$).

Sin embargo, es conveniente puntualizar que los valores de pH se mantienen siempre ligeramente alcalinos, entre 7 y 8,4. Los valores más bajos se presentan cuando el proceso se realiza sin aireación, lo cual puede ser indicativo de un principio de fermentación ácida, fenómeno que se produce cuando hay degradación anaerobia como consecuencia de valores muy bajos de oxígeno disuelto.

El que no se alcancen valores más bajos de pH se debe, posiblemente al poder autorregulador de pH del agua de mar como consecuencia de su elevada salinidad.

4.—CONSIDERACIONES FINALES

Con el fin de establecer una comparación entre el comportamiento del dodecil-sulfato de sodio y el dodecil-sulfato de trietanolamonio, se ha elaborado la Tabla VII, en la cual se indica el tiempo, expresado en días, necesario para alcanzar el 90 % de producto degradado.

De la citada tabla y del análisis de los resultados obtenidos ha sido posible deducir las siguientes consideraciones:

4.1.—De acuerdo con los resultados alcanzados en trabajos anteriores cabía esperar que la biodegradación, en el caso del dodecil-sulfato de trietanolamonio fuese más rápida que para el dodecil-sulfato de sodio, debido a que el catión trietanolamonio puede resultar, por su composición a base de nitrógeno y carbono, un buen nutriente para los microorganismos, por lo que al favorecer su desarrollo se favorecerá el proceso.

Sin embargo, no ha sido posible deducir diferencias significativas entre ambos productos. Ello puede atribuirse a varios efectos:

- A las concentraciones iniciales de materia tensioactiva aniónica, que son muy elevadas.
- Al elevado número inicial de colonias presentes en las aguas con las que se han realizado los ensayos.
- Al fenómeno de hidrólisis citado en la introducción y que afecta a ambos productos por igual, pues no depende del tipo de catión, ya sea el catión sodio como el de trietanolamonio, ya que son base fuerte.

4.2.—En la comparación de los métodos de ensayo, resulta que el proceso va mejor cuando favorece con aireación forzada, no existiendo diferencias significativas entre con aireación y sin aireación, lo cual puede ser indicativo de un verdadero proceso de degradación aerobio que vaya unido al fenómeno de hidrólisis del enlace éster sulfúrico.

4.3.—En cuanto a los valores de la ordenada en el origen «b» resultante del ajuste de los valores de porcentaje de producto degradado, hay que resaltar que los valores positivos significativamente distintos de cero, pueden indicar que el proceso se ha iniciado en un momento de actividad microbiana elevada que incide sobre el posible fenómeno de biodegradación que va unido al fenómeno de hidrólisis.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.—Flores Luque, V., Sales Márquez, D. y Establier Torregrosa, R.—Ing. Quim. (1980) n.º 131, 79-88.
- 2.—Flores Luque, V., Sales Márquez, D. y Establier Torregrosa, R.—Ing. Quim. (1980) n.º 132, 123-130.
- 3.—Harrigan, W. F.—«Métodos de Laboratorio en Microbiología» Ed. R. C. Anderson, Academia, León 1979.
- 4.—Sales Márquez, D., Galán Vallejo, M., Flores Luque, V. y Establier Torregrosa, R.—Ing. Quim. **149** (1981) 113-117.
- 5.—Sales Márquez, D., Galán Vallejo, M., Flores Luque, V. y Muñoz Cueto, M.ª J.—Actas XII Jornadas Comité Español Detergentes Tensioactivos y Afines, Barcelona 1981, 193-225.

(Recibido: Mayo de 1981)