

Biodegradabilidades de distintos agentes de engrase en base de aceite

Luo Zhaoyang, Xia Chunchun, Fan Haojun*, Shi Bi, Peng Biyu

National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China;

*Corresponding author; Tel.: +86-28-85401068; fax: +86-28-85403438; e-mail: fanhaojun@scu.edu.cn

Abstract

Se investigan las biodegradabilidades de distintos agentes de engrase derivados de aceite de colza, de pescado, de ricino o aceite mineral por medio del coeficiente de la respiración, la relación entre DBO_5/DQO y el valor de ratio de reducción entre la DQO y el TOC . Simultáneamente, se estudia también la cinética de degradación de los engrasantes. Los resultados indican que los valores de la relación entre DBO_5/DQO y la proporción de “eliminación” removal entre la DQO y el TOC de todos los engrasantes fabricados en base a aceites naturales son superiores al 0.45 y 85% respectivamente, lo que significa que todos ellos son biodegradables; mientras que estos valores para los aceites minerales son inferiores al 0.2 y al 10%; mostrando características de inbiodegradabilidad; siendo el orden de biodegradabilidad de mayor a menor para el aceite de ricino > aceite de pescado > aceite de colza. Otros estudios indican que las diferencias en la biodegradabilidad son el resultado de su composición en ácidos grasos (como el ácido ricinoleico y los ácidos grasos poliinsaturados) y el contenido en grupos activos, altos contenidos de los mismos son beneficiosos para las reacciones de modificación y para la biodegradación. Los estudios de la cinética de degradación revelan que la constante de velocidad de degradación (k) del aceite de ricino, pescado y colza son 0.87, 0.84 y 0.81 d^{-1} respectivamente para el aceite sulfatado; y 0.95, 0.93, 0.85 d^{-1} para los engrasantes sulfitados oxidados; hecho que indica que las velocidades de degradación de los productos sulfitados oxidados son más rápidas que los correspondientes productos sulfatados; y no importa tanto para los engrasantes sulfatados como para los óxido-sulfitados, la velocidad de degradación para todas las muestras sigue el siguiente orden aceite de ricino > aceite de pescado > aceite de colza.

Palabras clave: Biodegradabilidad; Velocidad de degradación, Diversos aceites; Engrasante.

1. Introducción

El engrase es una de las operaciones clave en el proceso de fabricación¹ de pieles, consiste en un proceso de adición de aceite mediante el

cual las fibras de la piel se lubrican, de este modo después del secado éstas serán capaces de deslizarse una sobre otra produciendo el grado de blandura adecuado². El aceite natural (como el de colza, pescado y ricino) y los aceites minerales son los dos tipos de engrasante más aplicados en la industria del cuero. Normalmente, los engrasantes se deben utilizar en exceso para asegurar una completa penetración y una completa reacción con las fibras de la piel. Como resultado, una parte de los engrasantes utilizada en el proceso permanecerá inevitablemente en el baño final, hecho que comporta un nivel de contaminación de dicha emisión elevado. Además, son los productos químicos que se utilizan en más cantidad (10-20% en peso de piel wet-blue) en el proceso de fabricación de piel. Por este motivo la biodegradabilidad de los engrasantes es uno de los factores más importantes asociados a un buen comportamiento medioambiental de la industria de la piel.

La biodegradabilidad de los productos químicos depende no solamente de la estructura molecular del compuesto, sino también de los microorganismos disponibles, de la accesibilidad de los cofactores metabólicos (por ejemplo O_2 , nutrientes, etc.), el medio de crecimiento y otras condiciones ambientales, como la temperatura y la humedad³.

No obstante, la biomasa, los cofactores metabólicos, el medio de crecimiento y las condiciones medioambientales pueden controlarse a través de un método estandarizado. Por tanto, el parámetro estructura, incluso la cadena principal de la estructura, los grupos de sustitución, los grupos polares y reactivos; son los puntos clave que afectan a la biodegradación. Conociendo la relación entre la estructura molecular y la biodegradación de los engrasantes podría no sólo complementar y substituir en parte por algunas de las evaluaciones experimentales de biodegradabilidad de elevado coste; pero también ayudan a identificar y evitar potencialmente la producción de nuevos productos químicos que no son fáciles de

biodegradar. Así, esto podría sostener el desarrollo de nuevos productos sostenibles a nivel medioambiental y el diseño de estrategias de síntesis que eviten productos intermedios poco degradables y residuos.⁴⁻⁵

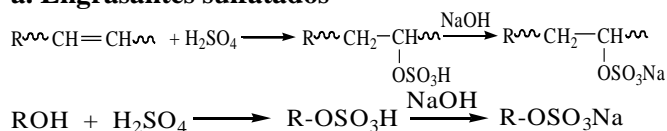
En nuestro trabajo previo, el aceite de colza fue modificado mediante distintos métodos, a través de reacciones de sulfatación, sulfonación, óxido-sulfatación, reacciones de copolimerización y fosfatación; y se investigaron los efectos de distintos métodos de modificación sobre la biodegradabilidad de los engrasantes en base de aceite de colza. Los resultados indicaron que las biodegradabilidades de los engrasantes estaban asociadas con diferentes métodos de modificación⁶, y muestran el siguiente orden de biodegradabilidad fosfatado > sulfonado > óxido-sulfitado > sulfatado > copolimérico. El método de modificación que consume los grupos hidroxilo y dobles enlaces, como las modificaciones por sulfatación podrían disminuir la biodegradabilidad, los otros que no consumen dichos grupos, como los grupos sulfonados y los óxido-sulfitados, los cuales mostraron mejor biodegradabilidad; por el método de polimerización se consumen por un lado los dobles enlaces; y por el otro, poseen un tamaño molecular largo y efecto estérico, disminuyendo la biodegradabilidad¹⁰. Como continuación de dicho trabajo, en este estudio, los diferentes aceites (colza, pescado y ricino) modificados con el mismo método (sulfatados o óxido-sulfitados), y la diferencia en sus biodegradabilidades y cinéticas de degradación se investigaron en detalle utilizando engrasantes de base mineral (cloruro de alquil sulfonilo) como referencia, el propósito de este estudio es investigar como los parámetros estructurales de los propios aceites influyen en las biodegradabilidades de los productos modificados, proporcionando finalmente una guía para el desarrollo de engrasantes medioambientalmente correctos.

2. Experimental

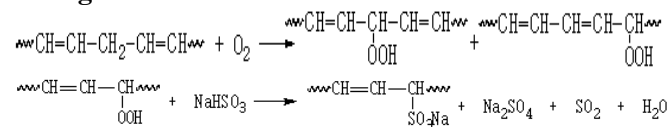
Preparación de distintos engrasantes con base de aceite

Los engrasantes basados en distintos tipos de aceites se preparan por reacciones de sulfatación y óxido-sulfatación según las referencias indicadas⁷⁻⁸. El principio de reacción muestra lo siguiente:

a. Engrasantes sulfatados



b. Engrasantes óxido-sulfitados



Caracterizaciones

El índice de yodo y de hidroxilos se determinan según la norma ISO 3961 y el método estandarizado AOCS 13-60, respectivamente.⁹ la composición en ácidos grasos se determina por cromatografía de gases - espectrometría de masas (GC-MS) (GC-MS TraceDSQII; ThermoFisher, USA) bajo las siguientes condiciones de trabajo: transesterificación del aceite a ésteres metílicos; columna capilar DB-5 30 m × 0.25 mm d.i.; utilizando helio como gas portador (40 kPa de presión); presión de aire 100 kPa; presión de hidrógeno 50 kPa; inyección en columna; detector de ionización de llama a 220°C y energía de ionización de 70 eV; programación de temperatura de horno desde 80 hasta 260°C a 5°C/min.

La biodegradación se determina bajo condiciones aerobias. Los fangos activados resultantes del depósito de aireación de una planta de tratamiento de aguas residuales predominantemente de origen doméstico fueron utilizados como masa microbiana para las pruebas. Antes de utilizar el fango, éste ha sido tratado mediante dos lavados con agua de red y mantenido en aireación durante 24 horas. Se determinó¹⁰ la concentración del fango activado expresada como una mezcla de suspensión líquida de sólidos suspendidos (MLSS). El pH del fango activado se ajustó a 6.8-7.2. En las pruebas se añadieron los engrasantes a un medio mineral (Ingredientes¹¹: KH₂PO₄ 1 g/L, KNO₃ 0.5 g/L, MgSO₄·7H₂O 0.1 g/L, CaCl₂ 0.1 g/L, FeCl₃ 0.01 g/L, NaCl 1 g/L) Como fuente de carbono, se inocularon viales sellados mediante un espacio de cabeza de aire al fango activado (sólidos en suspensión 4g/L). Los test tuvieron un tiempo de duración de 5 días a 20°C con agitación continua. La biodegradación se monitorizó a través de una

curva de respiración biológica, el valor de la relación BOD₅/COD, DQO (demanda química de oxígeno) y el TOC (carbono orgánico total) según los ratios de reducción.

Los valores de DQO y DBO (demanda química y bioquímica de oxígeno) se midieron a través de los equipos Hanna HI 99721 y HI 99724A-6, respectivamente (Hanna Instruments, Italy). Los resultados se obtienen de la media de tres mediciones distintas. La proporción de eliminación de DQO se define como: Ratio de eliminación de DQO (%) = $(DQO_0 - DBO_5) / DQO_0 \times 100$; donde la DQO₀ es el valor de la DQO en origen de la solución de muestra (mg/L), y la DQO₅ es el valor de DQO después de haber mantenido la solución en proceso de biodegradación durante 5 días. Los análisis de TOC se llevan a cabo mediante un el modelo de analizador de TOC Anatel TOC-2000 (Shimadzu, Japan). El ratio de eliminación de TOC se define como: Ratio de eliminación de TOC (%) = $(TOC_0 - TOC_5) / TOC_0 \times 100$; donde TOC₀ es el valor de TOC original en la solución de muestra (mg/L), y el TOC₅ es el valor de TOC después de que la solución haya sido biodegradada durante 5 días.

3. Resultados y discusión

Análisis de la composición en ácidos grasos de los aceites

El aceite de colza, ricino y de pescado son los 3 aceites renovables más típicos, y el aceite mineral representa el aceite fósil no-renovable. Estos aceites tienen un amplio rango de aplicación en la industria de la piel como engrasantes. Los aceites de colza, ricino y de pescadosulfatados o óxido-sulfitados, igual que los engrasantes con base de alquil sulfonil cloruro son utilizados frecuentemente como base de aceites naturales o minerales, respectivamente. Su composición en ácidos grasos (indicada en la Tabla 1) difiere entre ellos. En la tabla 2 se muestran los contenidos estadísticos para los ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados. Como se puede apreciar en las Tablas 1 y 2, el aceite de ricino contiene grandes cantidades de ácido ricinoleico (Figura 1), el cual contiene un grupo hidroxilo en la cadena molecular lateral,

y una menor cantidad de ácidos grasos saturados.

No obstante, ningún otro ácido graso con grupo hidroxilo está presente en otros aceites. El contenido en ácidos grasos poliinsaturados (como los ácidos EPA, DHA y el ácido heneicosapentaenoico, ver Figura 1)) alcanza la cantidad de un tercio en el aceite de pescado, mientras que hay una mayoría de ácidos grasos monoinsaturados en el aceite de colza y los ácidos grasos poliinsaturados están presentes solamente como ácidos grasos diinsaturados y triinsaturados. Para el aceite mineral, los hidrocarburos saturados son los compuestos mayoritarios, no encontrándose grupos hidroxilo ni pequeños dobles enlaces. Tabla 2 Contenido en compuestos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados por diferentes aceites (%)

Aceite	Saturados	Monoinsaturados	Poliinsaturados
de colza	24.7	59.3	18.0
de pescado	27.8	39.2	33.0
de ricino	12.6	79.9	7.5
mineral	98.4	1.6	-

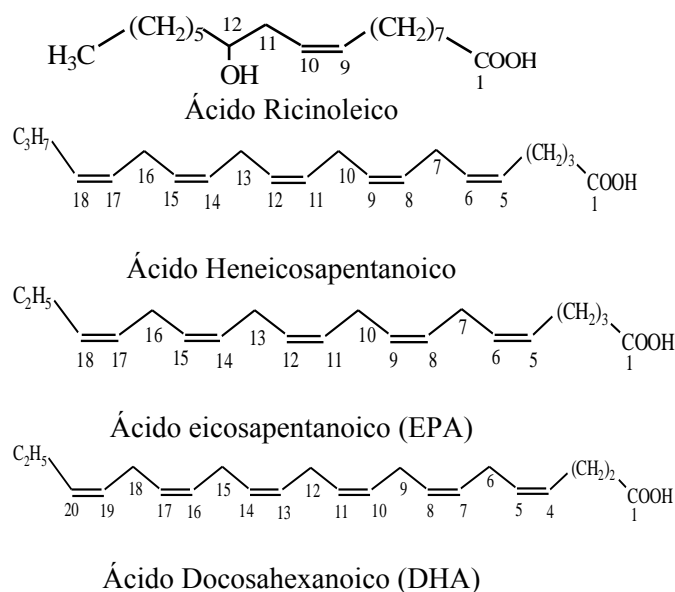


Figura 1 Estructura molecular del ácido ricinoleico y de los ácidos grasos poliinsaturados

Tabla 1 Composición en ácidos grasos de los aceites

	Ácidos grasos	Fórmula molecular (número de dobles enlaces)	Composición (% peso)
Aceite de colza	Ácido palmitoleico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (1)	0.7
	Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ (0)	16.2
	Ácido heptadecaenoico	C ₁₇ H ₃₂ O ₂ (1)	0.9
	Ácido linolenico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂ (3)	2.7
	Ácido linoleico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (2)	15.2
	Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (1)	54.2
	Ácido esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (0)	6.3
	Ácido gadoleico	C ₂₀ H ₃₈ O ₂ (1)	2.6
	Ácido araquídico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ (0)	1.2
	Ácido mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ (0)	5.6
Aceite de pescado	Ácido palmitoleico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ (1)	7.8
	Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ (0)	15.4
	Ácido margárico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂ (0)	3.2
	Ácido esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (0)	4.6
	Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (1)	13.9
	Ácido gadoleico	C ₂₀ H ₃₈ O ₂ (1)	7.1
	Ácido eicosapentanoico (EPA)	C ₂₀ H ₃₀ O ₂ (5)	14.7
	Ácido Heneicosapentanoico	C ₂₁ H ₃₂ O ₂ (5)	5.4
	Ácido erúico	C ₂₂ H ₄₂ O ₂ (1)	9.4
	Ácido Docosahecanoico (DHA)	C ₂₂ H ₃₂ O ₂ (6)	12.9
Aceite de ricino	Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ (0)	2.3
	Ácido margárico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂ (0)	8.1
	Ácido esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (0)	2.2
	Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (1)	0.7
	Ácido linoleico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (2)	7.5
	Ácido ricinoleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₃ (1)	79.2
Aceite mineral	Hydrocarburos saturados	C _n H _{2n+2} (n=11-24)	98.4

La biodegradabilidad de distintos aceites sulfatados

Como se sabe, el proceso de lodo activado es un método eficiente y ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales treatment¹². La respiración es la actividad esencial de los microorganismos aerobios en los lodos activados. La respiración del lodo activado será diferente de su respiración endógena cuando hay productos químicos en las aguas residuales. Por lo tanto, la biodegradabilidad de los engrasantes puede evaluarse cualitativamente comparando las curvas de respiración biológica¹³. Cuando se utiliza un producto químico biodegradable como fuente de carbono y de energía para el crecimiento de los organismos en el lodo activado, la respiración del lodo activado mejorará. En la Figura 2 se muestran las curvas de respiración y de respiración endógena del aceite de colza, aceite de pescado, aceite de ricino sulfatado y los engrasantes minerales (cloruro de alquil sulfonilo).

Las curvas de respiración de los tres aceites naturales están todas por encima de la curva de respiración endógena, lo que significa que todos ellos son biodegradables. Y la curva de respiración de lodo activado en presencia de aceite de ricino es más alta que las otras, mientras que la del aceite de colza es la más

baja de los tres engrasantes de tipo aceite, lo que indica que la biodegradabilidad del aceite de ricino es la mejor, y la biodegradabilidad del aceite de colza no es tan buena como la de los otros dos. Sin embargo, la curva de respiración del cloruro de alquil sulfonilo es menor que la curva de respiración endógena, lo que sugiere que los aceites minerales no podrían ser biodegradados por el lodo activado.

La biodegradabilidad de un producto químico también puede ser evaluada por el valor de la relación DBO₅/DQO, método simple para evaluar la biodegradabilidad de los compuestos orgánicos. Una relación DBO₅/DQO más alta está asociada a una mejor biodegradabilidad. Un compuesto se considera generalmente como fácilmente biodegradable cuando el valor DBO₅/DQO es mayor que 0,45. Por el contrario, se considera como difícilmente biodegradable cuando el valor es menor que 0,20. Como se muestra en la Tabla 3, el valor DBO₅/DQO es más alto para el aceite de ricino que para otros engrasantes y los valores de los engrasantes naturales son todos superiores a 0,45 cloruro y el del cloruro de alquil sulfonilo es menor que 0,2, lo que indica que los aceites naturales son biodegradables, mientras que los aceites minerales no son biodegradables, y el grado de biodegradabilidad muestra el siguiente orden: aceite de ricino > aceite de pescado > aceite de colza > cloruro de alquil sulfonilo.

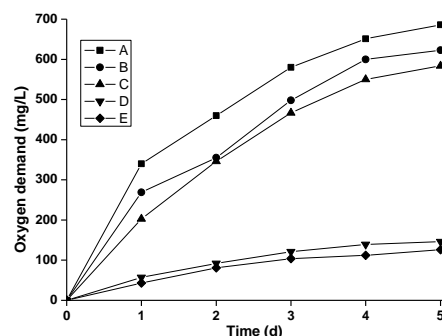


Figura 2 Curvas de respiración de diferentes engrasantes sulfatados (A: aceite de ricino; B: aceite de pescado; C: aceite de colza; D: curva de respiración el fango activado; E: aceite mineral)

Tabla 3 Valores DBO₅/DQO relación de eliminación de DQO, TOC de los diferentes engrasantes sulfatados o engrasantes óxido-sulfitados, en 5 días de biodegradación
-- DBO₅ no detectable.

Engrasantes		BOD ₅ /C OD	COD ₀ (mg/L)	COD ₅ (mg/L)	COD eliminación (%)	TOC ₀ (mg/L)	TOC ₅ (mg/L)	TOC eliminación (%)
Cloruro de alquil sulfonilo		--	558	530	4.98	553	525	5.02
Aceite de ricino	sulfatado	0.97	557	5	99.1	661	5	99.2
	óxido-sulfitado	0.98	561	4	99.3	674	3	99.5
Aceite de pescado	sulfatado	0.92	519	12	97.7	541	9	98.3
	óxido-sulfitado	0.95	525	10	98.1	559	6	98.9
Aceite de colza	sulfatado	0.87	500	50	90.0	527	36	93.2
	óxido-sulfitado	0.93	510	33	93.5	543	26	95.2

El consumo de oxígeno se caracteriza por el valor de COD y que se usa comúnmente como un parámetro crucial para reflejar el contenido total de contaminantes en las aguas residuales. Por lo tanto, el grado de eliminación de DQO de un producto químico después del tratamiento con los lodos activados durante 5 es capaz de determinar la eficiencia del proceso de tratamiento biológico y de la biodegradabilidad de los engrasantes. Sin embargo, debido a la adsorción física de las sustancias químicas por los lodos activados, el valor de la DQO no puede reflejar la biodegradación por sí solo. Por lo tanto, la biodegradación debe ser confirmada mediante el análisis de la relación de eliminación del TOC.

Cuando el carbono soluble de los productos químicos biodegradables presente en las aguas residuales se utiliza como la fuente de carbono y energía para el crecimiento de organismos en lodos activados¹⁴, éste se consumirá gradualmente por los organismos, hecho que resulta en una disminución del valor de TOC. Así que la biodegradabilidad de una sustancia química se puede caracterizar también por el grado de eliminación de TOC después del tratamiento con lodos activados. De manera similar, la eliminación de la DQO para relación de estos engrasantes es aceite de ricino > aceite de pescado > aceite de colza > cloruro de alquil sulfonilo, y los ratios de eliminación de DQO son todos superiores a 85% para los engrasantes naturales de petróleo y menor que

10% de aceite mineral para engrasantes, que muestra como la misma tendencia que el resultado respiración curvas. Esta conclusión se confirma por el análisis de la relación de eliminación del TOC. Como se puede ver en la Tabla 3, las relaciones de eliminación de TOC de todos los engrasantes naturales de petróleo son superiores a 85%, y en los engrasantes de aceite mineral es inferior a 10%, de acuerdo con el orden de los coeficientes de eliminación de DQO.

La diferencia en las biodegradabilidades de estos engrasantes debe atribuirse a las diferentes composiciones de los ácidos grasos y el contenido de grupos activos en los engrasantes después de su modificación. Como se menciona en la figura 1, la reacción de sulfatación consume principalmente dobles enlaces y grupos hidroxilo, por lo que después de la modificación los valores del índice de yodo y de hidroxilo se ven reducidos para todas las muestras como se muestra en la Tabla 4. Para el aceite de ricino el índice de hidroxilo es todavía mayor que los otros, mientras que el índice de yodo es casi como el mismo que otros productos después de la modificación. Se cree que debido a su efecto de donador de electrones los grupos hidroxilo desempeñan un papel importante en la biodegradación. Para el aceite de pescado y el de ricino, es otro caso. El contenido en dobles enlaces es el que influye predominantemente en su biodegradación más que el contenido en

grupos hidroxilo. Si se compara con el aceite de pescado y el aceite de colza, el índice de yodo del primero es mayor que el del último, pero después de la modificación los índices de yodo son casi los mismos. Esto debe atribuirse al contenido en ácidos grasos poliinsaturados (tales como EPA, DHA y ácido heneicosapentaenoic, véase la figura 3) de los aceites, siendo para el primero mayor que para el último, y estos dobles enlaces no conjugados son beneficiosos para ambas reacciones de modificación y biodegradación. En el aceite de colza, los dobles enlaces se encuentran principalmente en los ácidos grasos monoinsaturados, y la actividad de estos dobles enlaces es menor que los dobles enlaces no conjugados, de ahí la biodegradación mediante la escisión del doble enlace es más lenta que para los ácidos grasos poliinsaturados, esto es porque la biodegradabilidad del aceite de colza es inferior a la de los otros dos productos. Sin embargo, los derivados de los hidrocarburos saturados son los componentes mayoritarios y no hay grupos hidroxilo o dobles enlaces involucrados en los aceites minerales. Se cree que los grupos alquilo de cadena larga (cadenas largas de C-C) son bastante difíciles de ser escindido por biodegradación, y la existencia de un fuerte grupo aceptor de electrones (-Cl) reducen aún más su biodegradabilidad.

Tabla 4 Valores del índice de yodo y de hidroxilo de los engrasantes antes y después de la modificación

	Aceite	Aceite de ricino	Aceite de pescado	Aceite de colza
Índice de yodo (gI/100g)	Antes de la modificación por sulfatación	85	176	106
	Modificación por sulfatación	41	49	42
	Modificación por óxido-sulfatación	72	152	84
Índice de hidroxilo (mgKOH/g)	Antes de la modificación	170	10	11
	Modificación por sulfatación	55	5	7
	Modificación por óxido-sulfatación	165	8	9

Las biodegradabilidades de los engrasantes óxido-sulfitados

La figura 3 muestra las curvas de respiración

de los engrasantes óxido-sulfitado y los aceites minerales, así como la curva de respiración endógena de los lodos activados. Se puede observar que las curvas de respiración del substrato de los engrasantes naturales de petróleo están por encima de la curva de respiración endógena, mostrando buenas biodegradabilidades. Por el contrario, las curvas de respiración en presencia de cloruro de sulfonilo están por debajo de la curva de respiración endógena, lo que significa que el cloruro de sulfonilo difícilmente puede ser degradado por el microorganismo. Se pueden extraer conclusiones similares del análisis de los valores DBO₅/DQO, DQO y ratios de eliminación de TOC. Como se muestra en el cuadro 3, los aceites naturales basados en engrasantes óxido-sulfitados son fáciles de degradarse, mientras que los engrasantes basados en aceites minerales son poco degradables.

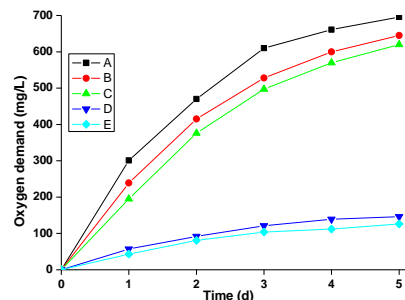


Figura 3 Curvas de respiración de diferentes engrasantes óxido-sulfitados (A: aceite de ricino; B: aceite de pescado, C: aceite de colza, E: aceite mineral, D son las curvas de respiración de lodos activados)

En la reacción de óxido-sulfatación, la posición de reacción es en los hidrógenos alílicos (α -CH₂) de los ácidos grasos insaturados. Teóricamente, los dobles enlaces y los grupos hidroxilo no se consumen, pero en realidad los dobles enlaces parciales se consumen para la descomposición parcial o degradación oxidativa de los ácidos grasos insaturados en compuestos pequeños con -CHO o -COOH.¹⁵ Así, después de la modificación los índices de yodo e hidroxilo son sólo reducidos un poco para todas las muestras tal y como se muestra en la Tabla 4, esta pequeña disminución no cambia el orden de los índices de yodo e hidroxilo para todas las muestras, por lo que la biodegradabilidad de los engrasantes óxido-sulfitados muestra el mismo orden que para los engrasantes sulfatados.

La cinética de biodegradación de diferentes

engrasantes en base de aceite

Las respiraciones, los valores DBO5/DQO y el análisis de las relaciones de eliminación de DQO y TOC pueden ofrecer una posibilidad de biodegradación, pero no pueden revelar que una biodegradación sea más rápida o más lenta. Estudios previos indican que la concentración de DBO disminuye con el tiempo mediante el tratamiento de lodos activados, acercándose al mecanismo de reacción de una sola molécula, y más acorde al modelo de reacción cinética de primer orden¹⁶. Supongamos que la DBO final es L_0 , a continuación, en el tiempo t la velocidad de respiración es proporcional a la L_t DBO residual, y pueden derivarse las ecuaciones (1) y (2):

$$\frac{dL_t}{dt} = -kL_t \quad (1)$$

Así,
$$y_t = L_0 - L_0 \exp[-k(t - t_0)] \quad (2)$$

Donde, L_0 representa la máxima DBO (mg/L), y L_t es la DBO total restante en el tiempo t (mg/ L), t es el tiempo de biodegradación (d); y_t es la DBO en el tiempo t (mg / L) ; k es la constante de velocidad de DBO (1/ d); t_0 es el tiempo persiste (d).

Este modelo contiene tres parámetros cinéticos, que refleja las diferentes biodegradabilidades de estos engrasantes. L_0/COD es la reflexión directa del grado de degradación; k describe velocidad de degradación y t_0 refleja la capacidad de adaptación de los lodos activados con los engrasantes. Basado en el modelo, en la tabla 5 se indican los valores para los parámetros del modelo después de su optimización. Las constantes de velocidad de degradación (k) para todas las muestras óxido-sulfitadas son

más grandes que las muestras sulfatados correspondientes, revelando que las tasas de biodegradación de los engrasantes sulfatados son inferiores a los engrasantes óxido-sulfitados. No importa tanto para los productos sulfatados o los productos óxido-sulfitados, todos los valores de k muestran el siguiente orden engrasantes de aceite de ricino> engrasantes de aceite de pescado> engrasantes de aceite de colza, lo que significa que la tasa de degradación de los engrasantes también muestra el orden de aceite de ricino> aceite de pescado> aceite de colza. El estudio de la cinética de biodegradación también confirma la conclusión anterior, es decir, la biodegradabilidad de los diferentes engrasantes en base de aceite están principalmente asociados con las composiciones de ácidos grasos y de los grupos activos (dobles enlaces y grupos hidroxilo) contenidos en los aceites, altos contenidos de éstos son beneficiosos para su biodegradación.

No importa tanto para los productos sulfatados o productos oxidado sulfitado, todos los valores de k muestran un orden de engrasantes de aceite de ricino> engrasantes de aceite de pescado> engrasantes de aceite de colza, lo que significa que la tasa de degradación de los engrasantes también muestra el orden de aceite de ricino> aceite de pescado> aceite de colza. El estudio cinético de biodegradación también confirma la conclusión anterior, es decir, la biodegradabilidad de los diferentes engrasantes en base de aceite está principalmente asociada con las composiciones en ácidos grasos y grupos activos (dobles enlaces y grupos hidroxilo) contenidos en los aceites, elevados contenidos de éstos son beneficiosos para su biodegradación.

Tabla 5 Modelo de valores de los parámetros para los engrasantes

		DQO (mg/L)	t_0 (h)	k (1/d)	L_0 (mg/L)	Biodegradación (%)
Aceite de ricino	sulfatado	557	1.54	0.87	549	98.5
	óxido-sulfitado	561	1.04	0.95	557	99.3
Aceite de pescado	sulfatado	519	2.14	0.84	486	93.7
	óxido-sulfitado	525	1.35	0.93	507	96.5
Aceite de colza	sulfatado	500	2.43	0.81	446	89.2
	óxido-sulfitado	510	2.39	0.85	479	93.9



4. Conclusiones

- (1) La composición de los ácidos grasos es el problema más importante asociado con las biodegradabilidades de los diferentes engrasantes en base de aceite; el grupo hidroxilo que contiene el ácido graso (ácido ricinoleico) y los ácidos grasos poliinsaturados no conjugados, tales como ácido EPA, DHA y heneicosapentaenoico son beneficiosos para ambas reacciones de modificación y biodegradación.
- (2) El contenido de los grupos activos (dobles enlaces y grupos hidroxilo) depende de la composición del ácido grass y afecta aún más las biodegradabilidades de estos engrasantes. Un alto contenido en ácidos grasos insaturados y grupos

- hidroxilo aumenta la biodegradabilidad de los engrasantes.
- (3) La biodegradabilidad de los engrasantes naturales en base de aceite es superior al tipo mineral, y revela el orden de aceite de ricino> aceite de pescado> aceite de colza> aceite mineral.
- (4) Los estudios de la cinética de degradación muestran que las tasas de degradación de los aceites oxido-sulfitado son más rápidas que las de los aceites sulfatados correspondientes; el aceite de pescado se degrada más lentamente que el aceite de ricino, pero más rápido que el aceite de colza, tanto para la modificación sulfatado como para la óxido-sulfitada.

5. Referencias

- [1] Luo Z.Y., Fan H.J., Lu Y., et al.; Fluorine-containing aqueous copolymer emulsion for waterproof leather. *JSLTC* **92**, 107-113, 2008.
- [2] Liu C.K., Latona N.P. and Dimaio G.L.; Physical property studies for leather lubricated with various types of fatliquors. *JALCA*, **97**, 431-440, 2002.
- [3] Ahtiainen J., Aalto M. and Pessala P.; Biodegradation of chemicals in a standardized test and in environmental conditions. *Chemosphere* **51**, 529-537, 2003.
- [4] Boxall A.B., Sinclair C.J., Fenner K., et al.; When synthetic chemicals degrade in the environment. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 368-375, 2004.
- [5] Philipp B., Hoff M., Germa F.; Biochemical interpretation of quantitative structure-activity relationships (QSAR) for biodegradation of N-Heterocycles: A complementary approach to predict biodegradability. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 1390-1398, 2007.
- [6] Luo Z.Y., Yao J., Fan H.J., et al.; The biodegradabilities of rape oil-based fatliquors prepared from different methods. *JALCA* **105**, 121-128, 2010.

- [7] Li G.P.; The chemistry and application principle of leather chemicals. Chinese light industry press, Beijing, 1997.
- [8] Gao Z.X., Qiang X.H. and Fan G.D.; Study about new technological route of oxidated and oxidized-sulphited rape oil. *China Leather* **31**, 8-10, 2002.
- [9] Official Methods and recommended practices of The Am Oil Chem Soc, 4th edn. Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 1997.
- [10] APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20th edn. American Public Health Association, Port City Press, Baltimore, Maryland, 1998.
- [11] Luo Z.Y., Wang S.S., Fan H.J., et al; A novel biodegradable fluorine-containing copolymer Surfactant, *J. Polym. Environ.* **18**, 121-126, 2010.
- [12] Wang F.Y., Rudolph V. and Zhu Z.H.; *Encyclopedia of Ecology*, 3227-3242, 2008.
- [13] Gendig C., Domogala G. and Agnoli F.; Evaluation and further development of the activated sludge respiration inhibition test. *Chemosphere* **52**, 143-149, 2003.
- [14] Walski T.M. and Biga R.B.; Case study in sludge handling. *Proceedings of the 1991 Specialty Conference on Environmental Engineering* **8**, 667-672, 1991.
- [15] Niczke L., Czechowski F., Gawel I.; Oxidized rapeseed oil methyl ester as a bitumen flux: Structural changes in the ester during catalytic oxidation. *Prog. Org. Coat.* **59**, 304-311, 2007.
- [16] Mao H.Z. and Smith D.W.; Mechanistic model for assessing biodegradability of complex wastewaters. *Water Res.* **29**, 1957-1975, 1995.

6. Agradecimientos

Los autores quieren agradecer la financiación recibida por la *National Science Foundation* de China (Project Number: 20976110).

