

Depuración de las aguas de lavado de aceitunas negras mediante procesos biológico aerobio y de ozonización

Por **Jesús Beltrán de Heredia Alonso***, **Joaquín Torregrosa Anton**, **Joaquín R. Domínguez Vargas** y **Juan García Rodríguez**

Departamento de Ingeniería Química y Energética. Universidad de Extremadura. 06071 Badajoz. Spain. e-mail: jbelther@unex.ex

RESUMEN

Depuración de las aguas de lavado de aceitunas negras mediante procesos biológico aerobio y de ozonización.

Se ha estudiado la depuración de las aguas de lavado del procesado de aceitunas negras por tratamientos biológico aerobio y de ozonización y por procesos combinados secuenciales ozono-biológico y biológico-ozono. Se han llevado a cabo experimentos de biodegradación modificando las concentraciones iniciales de sustrato y de biomasa. En los experimentos de ozonización se ha variado la temperatura, el pH y la presión parcial de ozono. Se ha realizado un estudio cinético aplicando el modelo de Contois a los procesos biológicos. Considerando reacciones de primer orden respecto de la DQO, se ha determinado la constante de velocidad en los procesos de ozonización. En los tratamientos combinados, la etapa previa supuso una mejora en la constante de velocidad de la segunda etapa. La secuencia depuración biológica aerobia seguida de ozonización resultó el proceso más eficaz para el tratamiento de estas aguas.

PALABRAS-CLAVE: Aceituna negra de mesa - Agua de lavado - Biodegradación aerobia - Cinética - Depuración - Ozonización.

SUMMARY

Purification of black olive washed waters by aerobic biological and ozonation processes.

The purification of black olive washed waters has been studied by an aerobic biological treatment, an ozonation process and by the combination of both sequential processes: ozone-biological and biological-ozone. Biodegradation experiments have been carried out modifying the initial substrate and biomass concentration. In the ozonation experiments, temperature, pH and ozone partial pressure has been varied. A kinetic study applying the Contois' model to the biological experimental data was performed. In the ozonation process, supposing a first-order kinetic reaction with respect to COD and ozone, the kinetic constant was determined. In both combined treatments, the previous stage improved the reaction rate of the second stage. For the purification of these wastewaters, an aerobic biological treatment followed by an ozonation process was the most effective sequence.

KEY-WORDS: Aerobic biodegradation - Black table olive - Depuration - Kinetics - Ozonation - Washed water.

1. INTRODUCCIÓN

En la elaboración de aceitunas de mesa negras por oxidación se producen elevados volúmenes de aguas residuales, que corresponden tanto a la lejía de cocido como a las aguas de lavado. En general, el número de

tratamientos con sosa cáustica suelen estar comprendidos entre 1 y 3 y el de lavados con agua de 2 a 5. Si se tiene en cuenta que se emplean en cada tratamiento entre 0.5 y 1 litro de líquido por kg de aceituna, la cantidad de agua residual resulta ser de 0.5 a 3 litros de lejía de cocido y de 1 a 5 litros de agua de lavado por kg de aceituna tratada (Garrido, 1991). Con el fin de reducir estos enormes volúmenes se han estudiado varias alternativas, entre las que destacan: reutilización de las lejías de cocido previa filtración para eliminar materia en suspensión (Garrido, 1983), reducción del número de cocidos empleando concentraciones más elevadas de sosa cáustica (Garrido, 1981) y reducción del número de lavados empleando anhídrido carbónico como agente neutralizante (Fernández y col., 1985).

Mientras que la reutilización de las lejías de cocido es una alternativa muy prometedora; en el caso de las aguas de lavado, la reutilización de las mismas presenta dificultades desde el punto de vista microbiológico. Por ello, las aguas de lavado del proceso de obtención de aceitunas negras por oxidación es uno de los principales problemas medioambientales que tienen las industrias del aderezo de aceituna de mesa. Para resolverlo se han estudiado diferentes vías de tratamiento. Así para la depuración de las aguas residuales de aceitunas verdes se ha probado la precipitación por corrección del pH (Castro y col., 1983; García y Garrido, 1984) y la oxidación húmeda (García y col., 1989, 1990). En el caso de las aceitunas negras se han ensayado procesos biológicos tanto anaerobios (Borja y col, 1992, 1993) como aerobios (Borja *et al.*, 1994).

En el presente trabajo se estudia la depuración de las aguas de lavado del proceso de elaboración de aceitunas negras por oxidación mediante tratamientos químico (ozonización) y biológico (lodos activos), así como sus combinaciones secuenciales ozono-biológico y biológico-ozono.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Características del agua residual

Las aguas residuales de lavado de aceitunas negras por oxidación se obtuvieron de la empresa «San

Mer S.A.» (Cabezuela del Valle, Extremadura). En esta industria se lleva a cabo el aderezo de las aceitunas negras, variedad cacereña, por el proceso que se esquematiza en la Figura 1. Como se muestra, la lejía resultante del primer cocido se reutiliza en un segundo cocido y las aceitunas se someten a un total de 5 lavados con agua. En este trabajo, se estudia la depuración del efluente correspondiente a la mezcla de todas las aguas de lavado, sin mezclar con la segunda lejía de cocido. La composición química, media de tres análisis, fue la siguiente: pH 6.5 ± 0.1 , DQO 5.60 ± 0.2 g/l, DBO₅ 4.01 ± 0.2 g/l, polifenoles totales 0.165 ± 0.02 g/l, nitrógeno Kjeldahl 25 ± 3 ppm; sólidos totales 5.72 ± 0.15 g/l, sólidos disueltos totales 5.52 ± 0.12 g/l y sólidos disueltos volátiles 2.10 ± 0.1 g/l.

2. 2. Métodos de análisis

La demanda química de oxígeno (DQO) se determinó con un equipo Lasa Aqua, modelo 20, formado por un horno termostático, un espectrofotómetro y los viales de la firma Dr. Lange. Estos viales contenían la mezcla de reactivos (dicromato potásico, ácido sulfúrico, sulfatos de plata y de mercurio) ya preparada para el intervalo de concentración deseado (se escogió el rango de concentración entre 150-1000 mg O₂/l). La digestión de la muestra se prolongó durante 2 horas y a 150 °C. Una vez homogeneizado el vial y dejado en reposo 30 minutos, se midió el valor de la DQO en un fotómetro específico para este análisis.

Para la determinación de la concentración de polifenoles totales, se empleó el reactivo Folin-Ciocalteu, previa extracción de la muestra, acidificada a pH 2, con acetato de etilo (Box, 1983; Maestro y col., 1991). Los resultados se expresan como g ácido cafeico/l, por ser este ácido un compuesto fenólico mayoritario del agua residual.



Figura 1
Esquema del proceso de elaboración de aceitunas negras por oxidación

La concentración de ozono en la corriente gaseosa se determinó burbujeando ésta en una disolución de yoduro potásico al 2% y midiendo el yodo formado por valoración con tiosulfato sódico. Detalles adicionales de este método de análisis puede encontrarse en la bibliografía (Rice y col., 1986).

Los restantes análisis se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Standard Methods (APHA, 1985).

2.3. Procedimiento en los experimentos de tratamiento biológico

Estos experimentos se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de mezcla perfecta, de vidrio Pyrex y de 1.5 litros de capacidad. El reactor estaba provisto de bocas para la entrada y salida de aire, varilla agitadora, toma de muestras y medida de temperatura. El reactor se encontraba inmerso en un baño termostático con los elementos necesarios para mantener constante la temperatura a 28 °C con una desviación inferior a ± 0.5 °C. Una corriente de aire burbujeaba en el medio de reacción a través de un difusor poroso cerámico con un caudal de 125 l/h (medido en condiciones ambientales).

Inicialmente, el fermentador fue inoculado con 0.5 litros de una biomasa de la balsa de aireación de lodos activos, de concentración 2.3 g SSV/l, procedente de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales. Esta biomasa se sometió a un proceso previo de aclimatación a las aguas de lavado de esta investigación. Para ello, se mezcló con 1 litro de agua residual y se mantuvo agitada y aireada durante 2 días. Una vez finalizado este ensayo, se separó la biomasa por sedimentación y filtración, y se repitió el ensayo anterior con una nueva carga de agua residual.

Con la biomasa obtenida después del proceso de aclimatación, se realizaron los experimentos de depuración biológica aerobia, modificando la concentración inicial de sustrato (DQO₀ entre 1.60 g/l y 5.64 g/l) y de biomasa (de 0.14 g/l a 1.21 g/l). Para ello, se introdujo en el reactor 1 litro del agua residual y la cantidad de biomasa aclimatada, de acuerdo con las condiciones iniciales deseadas para el experimento. Estas reacciones se prolongaron durante un tiempo de 6 días. A lo largo de este tiempo, se tomaron muestras para analizar el contenido en sustrato remanente (medido como DQO), la concentración de biomasa (medida como sólidos en suspensión volátiles) y la concentración de polifenoles totales (medida como ácido cafeico).

2.4. Procedimiento en los experimentos de ozonización

Los experimentos de ozonización del agua residual se llevaron a cabo en un reactor discontinuo, de

mezcla perfecta, de vidrio Pyrex y de 1 litro de capacidad. El reactor disponía de bocas para la entrada de la corriente gaseosa ozono-oxígeno, salida de los gases no reaccionados, varilla agitadora, toma de muestras y medida de temperatura. El reactor estaba sumergido en un baño termostático que mantenía la temperatura constante en el valor deseado con un error de ± 0.5 °C. El ozono se generó en un ozonizador de laboratorio (Sander, mod. 301.7) a partir de oxígeno comercial, previamente secado con gel de sílice.

Los experimentos de ozonización se llevaron a cabo con 0.5 litros del agua residual mencionada, ajustada al pH y en las condiciones deseadas de temperatura y presión parcial de ozono de entrada al reactor. Se han realizado 5 experimentos de ozonización variando la temperatura (10, 20 y 30 °C) y el pH (4, 6.5 y 9). Los experimentos se prolongaron durante 3 horas, tomándose muestras del reactor para medir la DQO y el contenido en compuestos polifenólicos. Asimismo, se determinaba en la corriente gaseosa efluente del reactor la concentración de ozono.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Depuración biológica aerobia

En la Tabla I se muestran los valores de las concentraciones iniciales de biomasa (X_0), demanda química de oxígeno (DQO_0) y polifenoles totales (PT_0), así como el porcentaje de reducción de estas últimas variables (X_{DQO} y X_{PT}), al cabo de 135 horas, en los experimentos de biodegradación aerobia. Como puede observarse, en los experimentos con similar concentración inicial de sustrato (DQO_0 alrededor de 5.6 g/l, experimentos B-1 y B-2), la concentración inicial de biomasa no tiene una influencia muy significativa sobre la reducción de las dos varia-

bles estudiadas. Con respecto a los experimentos con similar concentración de microorganismos (X_0 sobre 0.15 g/l, experimentos B-3 y B-5), la diferente concentración inicial de sustrato tampoco afecta de manera clara al porcentaje de reducción las variables.

Como ejemplo, en la Figura 2 se muestra la evolución con el tiempo de fermentación de las variables estudiadas para el experimento B-1. En los restantes experimentos se obtuvieron gráficas similares a la mostrada. Puede observarse que, como era de esperar, la DQO disminuye continuamente con el tiempo hasta alcanzar un valor prácticamente constante. Por lo que respecta al contenido de biomasa, su evolución sigue la típica curva de crecimiento para un cultivo en discontinuo, esto es, después de una fase de aclimatación en la que los microorganismos se adaptan al nuevo sustrato (fase de latencia), sigue una rápida multiplicación de las células correspondiendo a un descenso pronunciado del contenido en sustrato (fase de crecimiento exponencial), hasta alcanzar un valor máximo (fase estacionaria). A continuación, se produce una reducción en la cantidad de biomasa como consecuencia del metabolismo endógeno entre los microorganismos debido a la escasez de sustrato biodegradable (fase de muerte celular). En los experimentos realizados en este trabajo, al emplear una biomasa ya adaptada al agua residual de lavado, la fase de latencia prácticamente no se aprecia en ningún experimento.

Desde un punto de vista industrial, la fase más interesante del ciclo microbiano antes descrito es el periodo de crecimiento exponencial. De acuerdo con la bibliografía, la velocidad de producción de biomasa en esta fase sigue una ecuación cinética de primer orden (Bailey y Ollis, 1986):

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad [1]$$

donde μ es la velocidad específica de crecimiento de biomasa. Simultáneamente a la producción de bio-

Tabla I
Experimentos de depuración biológica aerobia de aguas de lavado*

Expto.	X_0	DQO_0	PT_0	X_{DQO}	X_{PT}
B-1	1.21	5.64	0.168	81	50
B-2	0.46	5.51	0.165	79	45
B-3	0.17	3.49	0.102	75	48
B-4	0.36	1.60	0.049	76	49
B-5	0.14	1.95	0.053	74	51
B-6	0.76	1.95	0.050	73	44
	g/l	g/l	g/l	%	%

* Tiempo de reacción 135 horas.

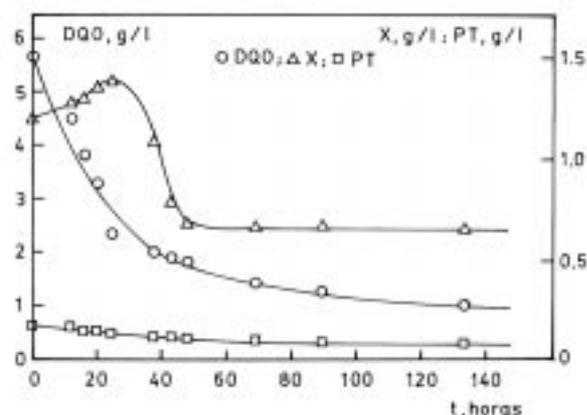


Figura 2
Evolución de la DQO, contenido en polifenoles totales y biomasa en el experimento B-1

masa, el sustrato es consumido y la ecuación de velocidad viene definida por la ecuación:

$$-\frac{dS}{dt} = q X \quad [2]$$

donde q es la velocidad específica de eliminación de sustrato y S representa la concentración de sustrato biodegradable, la cual se ha determinado en este trabajo, restando a la DQO medida en cualquier tiempo de reacción la DQO medida al final del experimento.

En la bibliografía se han propuesto numerosas expresiones para relacionar q con las variables de operación. De entre ellas, el modelo de Contois (1959) proporciona, en general, excelentes ajustes de los resultados experimentales, especialmente en aquellos sistemas en los que se observa un cierto grado de inhibición (Benítez y col., 1999a). Este modelo propone la siguiente expresión:

$$q = q_{max} \frac{S}{K_s \cdot X + S} \quad [3]$$

donde q_{max} representa la velocidad máxima de eliminación de sustrato y K_s la constante de saturación de Contois.

Con el fin de determinar los parámetros cinéticos de este modelo, q_{max} y K_s o su relación entre ellos, lo cual constituye uno de los objetivos del presente estudio, se realiza la linealización de Lineweaver-Burk (Bailey y Ollis, 1986):

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{K_s}{q_{max}} \frac{X}{S} \quad [4]$$

De acuerdo con esta expresión, una representación gráfica de $1/q$ frente a X/S debe conducir a una línea recta cuya ordenada en el origen y pendiente serían $1/q_{max}$ y K_s/q_{max} , respectivamente. Para ello, la velocidad específica de eliminación de sustrato a cada tiempo de reacción se calcula por medio de la expresión [2] transformada:

$$q = -\frac{dS}{X dt} \quad [5]$$

El término dS/dt se ha calculado ajustando los datos experimentales (S, t) a una ecuación curvilínea por mínimos cuadrados y posterior derivación de la misma. En la Figura 3 se muestra la representación gráfica de la ecuación [4], incluyendo los datos de todos los experimentos realizados. Puede observarse que los puntos se ajustan satisfactoriamente a una línea recta, confirmando que el modelo de Contois es adecuado para correlacionar los datos experimentales de esta investigación.

Un ajuste por regresión lineal condujo a los valores de 20.78 h para K_s/q_{max} y 0.7 g SSV h/g DQO para

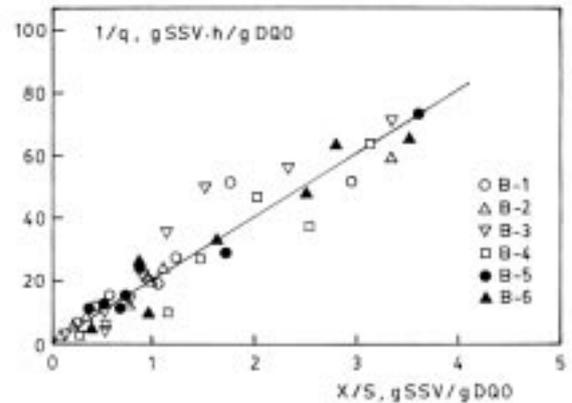


Figura 3
Determinación de los parámetros cinéticos del modelo de Contois.

$1/q_{max}$. Este valor tan pequeño de la ordenada en el origen permite suponer despreciable el término $1/q_{max}$ en el segundo miembro de la ecuación [4]. Por tanto, la ecuación original de Contois se transforma en su expresión simplificada:

$$q = \frac{q_{max}}{K_s} \frac{S}{X} = K \frac{S}{X} \quad [6]$$

siendo K igual a $4.81 \cdot 10^{-2} h^{-1}$.

3.2 Ozonización

En la Tabla II se indican las condiciones operativas de cada experimento de ozonización, así como el porcentaje de reducción de DQO y los polifenoles totales a cabo de 3 horas de reacción. Como puede observarse, la eliminación de la DQO se situa entre el 24% y el 33%, dependiendo de las condiciones del experimento. Estas moderadas reducciones pueden atribuirse a que el proceso de ozonización conduce a compuestos intermedios, de menor peso molecular y menos contaminantes, pero todavía con un moderado carácter reductor en el análisis de la DQO. La eliminación de los polifenoles totales se encuen-

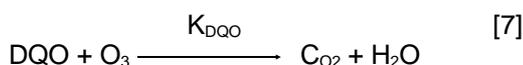
Tabla II
Experimentos de ozonización de aguas de lavado

Expto.	T	pH	pO ₃₀	DQO ₀	PT ₀	X _{DQO}	X _{PT}
O-1	20	6.5	4.45	6.10	0.179	31	30
O-2	30	6.5	4.48	5.93	0.180	33	58
O-3	10	6.5	4.48	6.53	0.178	28	46
O-4	20	9	4.36	6.22	0.179	24	67
O-5	20	4	4.51	5.97	0.173	33	55
	°C		kPa	g/l	g/l	%	%

tra alrededor del 50%. Este porcentaje, superior al obtenido para la DQO, se debe a que los compuestos aromáticos presentan mayor reactividad con el ozono que otras sustancias que pudieran estar presentes en el agua residual como, por ejemplo, azúcares, aminoácidos, ácidos carboxílicos, etc. (Rice y Netzer, 1982).

Por otra parte, de la Tabla II se deduce que la temperatura no tiene una influencia definida ya que mientras que la reducción de la DQO aumenta al aumentar la temperatura, la eliminación de los polifenoles totales no sigue una tendencia clara con esta variable. Con respecto al pH, de la Tabla II tampoco se deduce una clara influencia sobre la reducción de la DQO y los compuestos polifenólicos.

El estudio cinético del proceso de ozonización se ha realizado tomando la DQO como variable más representativa del contenido de materia orgánica del agua residual. La degradación global de la materia orgánica por la acción del ozono es un proceso complejo, con multitud de reacciones que son muy difíciles de conocer individualmente. Por ello, de acuerdo con la bibliografía, el consumo total del ozono por la carga orgánica puede representarse por una reacción irreversible entre el ozono y la DQO (Benítez y col., 1997):



Suponiendo que esta reacción sigue una cinética de pseudo-primero orden con respecto a la DQO, puede escribirse:

$$-\frac{d\text{DQO}}{dt} = K_{\text{DQO}} \cdot \text{DQO} \quad [8]$$

que integrada entre el momento inicial y cualquier tiempo de reacción:

$$\ln \frac{d\text{DQ}_0}{\text{DQO}} = K_{\text{DQO}} \cdot t \quad [9]$$

De acuerdo con esta expresión, una representación gráfica del primer miembro frente al tiempo debería conducir a una línea recta, para cada experimento, cuya pendiente es la constante cinética aparente K_{DQO} . Por otra parte, si se supone que esta constante aparente es proporcional a la concentración de ozono en la fase líquida (Beltrán-Heredía y col., 2000):

$$K_{\text{DQO}} = k_{\text{DQO}} \cdot C_{\text{O}_3^*} \quad [10]$$

puede calcularse la constante cinética k_{DQO} .

En la Figura 4 se muestra, a modo de ejemplo, la representación gráfica de la ecuación [9] para la serie de experimentos en la que se modificó el pH. Puede observarse que los puntos experimentales se ajustan a líneas rectas, confirmando la bondad del

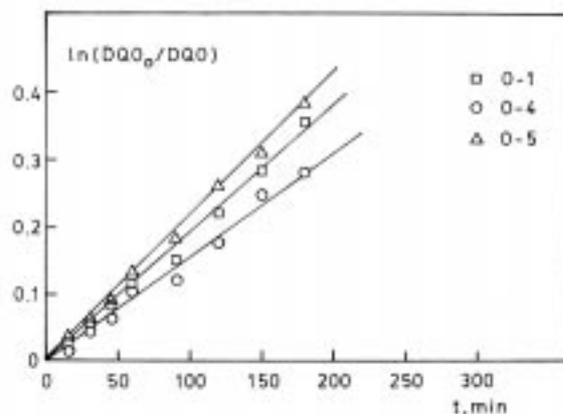


Figura 4
Determinación de la constante cinética para la ozonización de aguas de lavado.

modelo supuesto, de pendiente positiva y ordenada en el origen prácticamente nula. Un ajuste por regresión lineal condujo a los valores de K_{DQO} que se muestran en la Tabla III. Con los valores de K_{DQO} y haciendo uso de la ecuación [10], se puede determinar la constante cinética k_{DQO} . Para ello, se ha determinado la solubilidad del ozono en el agua, para cada experimento, a partir de la ley de Henry y con las constantes para esta ecuación propuestas por Sotelo y col. (1989). En la Tabla III se muestran tanto los valores de $C_{\text{O}_3^*}$ como de k_{DQO} para cada uno de los experimentos realizados. Puede observarse ahora el efecto positivo de la temperatura sobre la constante cinética, una vez tenido en cuenta el efecto de esta variable sobre la solubilidad del ozono. Con respecto al pH, se deduce que la constante cinética no varía para los pHs 4 y 6.5, y disminuye ligeramente al aumentar el pH a 9.

3.3. Depuración biológica aerobia de aguas de lavado preozonizadas

Se ha realizado un estudio de la depuración biológica aerobia de las aguas de lavado que previa-

Tabla III
Constantes cinéticas deducidas para la reducción de DQO en la ozonización de aguas de lavado

Expto.	$C_{\text{O}_3^*} \times 10^4$	$K_{\text{DQO}} \times 10^3$	k_{DQO}
O-1	3.90	1.97	5.05
O-2	3.07	1.66	5.40
O-3	5.05	1.96	3.88
O-4	3.54	1.58	4.46
O-5	4.23	2.13	5.04
	mol/l	min ⁻¹	l/mol.min

mente habían sido sometidas a un proceso de ozonización. Este pretratamiento oxidante se realizó a 20 °C, pH 9, con una presión parcial de ozono de 4.50 kPa y durante un tiempo de 3 horas. El agua residual preozonizada tuvo una composición de: DQO = 4.68 g/l y PT = 0.057 g/l. Con este agua resultante se han llevado a cabo 4 experimentos de tratamiento biológico aerobio modificando la concentración inicial de biomasa y de sustrato, cuyas condiciones de operación se muestran en la Tabla IV. Así mismo, se indica en la Tabla IV el porcentaje de reducción tanto de DQO como de polifenoles totales al final de cada experimento. Puede observarse que la reducción de la DQO se sitúa entre el 70 y el 74%, algo más baja que la obtenida en los experimentos sin pretratar (entre 73% y 81%), mientras que la eliminación de los polifenoles totales es similar a la que se alcanzó en los experimentos sin pretratar con ozono, esto es, alrededor del 50%.

Por otra parte, en los experimentos con concentración inicial de sustrato similar ($DQO_0 = 4.40$ g/l, experimentos BO-1 y BO-2), la variación de la concentración inicial de microorganismos no tuvo efecto sobre la reducción de DQO ni de polifenoles totales. En lo que respecta a los experimentos con concentración inicial similar de biomasa ($X_0 = 0.24$ g/l, experimentos BO-3 y BO-4), la variación de la concentración inicial de sustrato no afectó a las reducciones de ambas variables.

Al igual que en la discusión del proceso de depuración biológica directa de las aguas residuales, en este caso también se ha llevado a cabo un estudio cinético, de manera totalmente similar, con el fin de conocer el efecto de la etapa de preozonización sobre la velocidad del proceso biológico. Se ha considerado el modelo de Contois para la interpretación de los datos experimentales. Se han calculado, de la misma forma, los términos dS/dt , q y X/S para cada tiempo de reacción. Por último, se ha llevado a cabo la representación de Lineweaver-Burk y, por ajuste de regresión lineal de todos los datos experimentales, se ha deducido el valor de la constante $K = 5.42 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Como puede verse, el valor de K calculado es más elevado que el obtenido en la depuración biológica

de las aguas residuales sin pretratar ($K = 4.81 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$). Este resultado sugiere que el ozono acelera la biodegradación debido a la eliminación de una importante cantidad de sustancias, probablemente polifenólicas, las cuales potencialmente inhiben la oxidación biológica. Unos resultados totalmente similares se obtuvieron en trabajos anteriores sobre la depuración de alpechín (Benítez y col., 1999a) y de lejías de aderezo de aceitunas negras por oxidación (Benítez y col., 1999b) por procesos combinados de ozonización y biológico aerobio.

3.4. Ozonización de aguas de lavado pretratadas biológicamente

Se ha realizado un estudio de la ozonización de un agua de lavado que previamente había sido sometida a un tratamiento biológico aerobio. Este pretratamiento se llevó a cabo con una concentración inicial de biomasa de 1.2 g SSV/l y durante un tiempo total de 135 horas. El agua residual resultante tuvo una composición de: DQO = 1.17 g/l y PT = 0.089 g/l. Con este agua se han llevado a cabo 5 experimentos de ozonización, modificando la temperatura, el pH y la presión parcial de ozono en la fase gas, cuyas condiciones de operación se muestran en la Tabla V. En este caso, se aprecia claramente que al aumentar cualquiera de las tres variables de operación modificadas (temperatura, pH y presión parcial de ozono) se obtiene un aumento tanto de la reducción de DQO como de los polifenoles totales.

Se ha realizado un estudio cinético teniendo en cuenta todas las consideraciones mencionadas en el apartado Ozonización. Así, se han llevado a cabo las diferentes representaciones de $\ln(DQO_0/DQO)$ frente al tiempo de reacción, determinando por ajuste de mínimos cuadrados la constante cinética aparente K_{DQO} . A continuación, teniendo en cuenta la solubilidad del ozono en cada experimento, $C_{O_3^*}$, se han deducido las constantes cinéticas K_{DQO} cuyos valores se muestran en la Tabla VI. Puede observarse que estas constantes de reacción aumentan con la temperatura y el pH, y no dependen de la presión

Tabla IV
Experimentos de biodegradación de aguas de lavado preozonizadas

Expto.	X_0	DQO_0	PT_0	X_{DQO}	X_{PT}
BO-1	0.16	4.54	0.054	73	45
BO-2	0.33	4.28	0.054	74	43
BO-3	0.24	3.76	0.050	70	50
BO-4	0.24	1.88	0.032	74	59
	g/l	g/l	g/l	%	%

Tabla V
Experimentos de ozonización de aguas de lavado pretratadas biológicamente

Expto.	T	pH	pO_{30}	X_{DQO}	X_{PT}
OB-1	10	9	4.92	70	86
OB-2	20	9	5.16	81	91
OB-3	30	9	5.39	87	95
OB-4	30	9	1.53	43	80
OB-5	30	3.5	5.19	31	55
	°C		kPa	%	%

parcial de ozono en la fase gas. Por otra parte, si se comparan los valores mostrados en la Tabla VI con los de la Tabla III puede observarse que las constantes de ozonización del agua pretratada biológicamente son muy superiores a las correspondientes de ozonización directa del agua de lavado. Este resultado se justifica por el hecho de que el tratamiento biológico elimina la mayor parte de los compuestos biodegradables, que podrían consumir una parte del ozono alimentado en la etapa de ozonización. En el tratamiento posterior con ozono, este agente oxidante reaccionará con los compuestos poco o nada biodegradables, que son una parte minoritaria de la carga orgánica del agua residual, incrementando notablemente la eficacia del proceso combinado biológico-ozono. Esta mejora de la etapa de ozonización por un proceso biológico previo fue asimismo observada en trabajos anteriores sobre la depuración de las aguas residuales de destilerías de vino (Benítez y col., 1999c, 2000).

3.5. Comparación de los sistemas de tratamiento

En la Figura 5 se han representado conjuntamente los porcentajes de reducción de DQO y polifenoles totales alcanzados para un experimento de cada uno de los tratamientos estudiados: biológico (1, Expto. B-2), ozonización (2, Expto. O-4), biológico de agua preozonizada (3, Expto. BO-2) y ozonización de agua pretratada biológicamente (OB-2). En el caso de los experimentos combinados (BO-2 y OB-2), los porcentajes de reducción están referidos a las condiciones iniciales del agua residual.

El primer resultado significativo que se observa en la Figura 5 es que los procesos biológico (1) y de ozonización (2) son complementarios, es decir, mientras el tratamiento biológico reduce de manera significativa la DQO y en menor medida los compuestos polifenólicos, la ozonización por su parte eli-

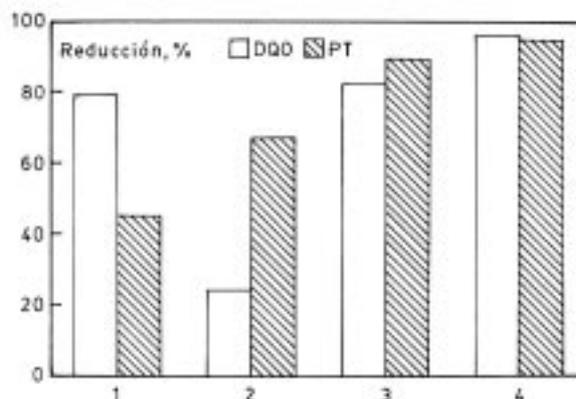


Figura 5

Comparación del porcentaje de reducción de DQO y polifenoles totales en los procesos biológico (1), ozonización (2), biodegradación de aguas preozonizadas (3) y ozonización de aguas pretratadas biológicamente (4).

mina principalmente los polifenoles y en menor grado la DQO.

A continuación, si se comparan los procesos biológico directo (1) con el del agua preozonizada (3), se deduce que si bien la eliminación de los polifenoles ha aumentado sensiblemente, la reducción de la DQO prácticamente no ha mejorado. Por tanto, la ozonización previa de las aguas residuales tiene un efecto positivo muy ligero sobre el rendimiento del proceso biológico.

Por último, la secuencia de un tratamiento biológico seguida de una etapa de ozonización (4) incrementa notablemente la reducción de la DQO y de forma importante la de los compuestos polifenólicos, si se compara con el proceso de ozonización simple (2). Por ello, se deduce que el tratamiento biológico previo tiene un efecto muy positivo sobre la etapa de ozonización. Por otra parte, si se comparan los procesos combinados (3) y (4), se deduce que este último es la secuencia más idónea para llevar a cabo la depuración de las aguas de lavado. En el tratamiento combinado (4) se consigue reducir la DQO hasta un valor de 0.22 g/l y para los polifenoles totales hasta 8 ppm. Otra ventaja adicional de esta combinación biológico-ozono es que, al ser la etapa de ozonización el último proceso de la secuencia, el efluente resulta prácticamente incoloro, sin olor y desinfectado, por lo que podría, en principio, reutilizarse en el procesado de nuevas aceitunas o bien descargarlo a los cauces públicos.

Tabla VI

Constantes cinéticas deducidas para la reducción de DQO en la ozonización de las aguas de lavado pretratadas biológicamente

Expto.	$C_{O_3} \times 10^4$	$K_{DQO} \times 10^3$	k_{DQO}
OB-1	5.25	6.75	12.85
OB-2	4.26	8.54	20.04
OB-3	3.51	10.64	30.32
OB-4	1.00	2.70	27.11
OB-5	3.95	1.52	3.85
	mol/l	min⁻¹	l/mol.min

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) (Proyecto AMB 97-0339) y por la Junta de Extremadura (Proyecto IPR 98AO14). Joaquín R. Domínguez Vargas desea agradecer al Ministerio de

Educación y Cultura la Beca de F.P.I. para la realización de su Tesis Doctoral.

BIBLIOGRAFÍA

- APHA (1985). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th Ed. American Public Health Assoc., Washington, D.C.
- Bailey, J.E. y Ollis, D.F. (1986). Fundamentals of Biochemical Engineering, McGraw-Hill, New York.
- Beltrán de Heredia, J., Torregrosa, J., García, J. y Domínguez, J.R. (2000). Tratamiento con ozono de las aguas residuales de almazaras. *Grasas y Aceites*, **51**, 301-306.
- Benítez, F.J., Beltrán de Heredia, J., Torregrosa, J., Acero, J.L. y Cercas, V. (1997). Chemical pretreatment by ozone of wastewaters from olive oil mills. *Toxicol. Environ. Chem.*, **60**, 97-107.
- Benítez, F.J., Beltrán de Heredia, J., Torregrosa, J. y Acero, J. L. (1999a). Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 639-646.
- Benítez, F.J., Beltrán de Heredia, J., Torregrosa, J. y Domínguez, J.R. (1999b). Aerobic treatment of black olive wastewater and the effect of an ozonation stage. *Bioprocess Eng.*, **20**, 355-361.
- Benítez, F.J., Beltrán de Heredia, J., Real, F.J. y Acero, J.L. (1999c). Enhancement of the ozonation of wine distillery wastewaters by an aerobic pretreatment. *Bioprocess Eng.*, **21**, 459-464.
- Benítez, F.J., Beltrán de Heredia, J., Real, F.J. y Acero, J.L. (2000). Wine vinasses treatments by ozone and an activated sludge system in continuous reactors. *Bioprocess Eng.* (Aceptado para su publicación).
- Borja, R., Banks, C.J. y Garrido, A. (1994). Kinetics of black-olive wastewater treatment by the activated-sludge system. *Process Biochem.*, **29**, 587-593.
- Borja, R., Garrido, A. y Durán, M.M. (1992). Estudio cinético del proceso de digestión anaerobia de las aguas residuales de la elaboración de aceitunas de mesa negras. *Grasas y Aceites*, **43**, 317-321.
- Borja, R., Martín, A. y Garrido, A. (1993). Anaerobic digestion of black-olive wastewater. *Bioresour. Technol.*, **45**, 27-32.
- Box, J.D. (1983). Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters. *Water Res.*, **17**, 511-525.
- Castro, A., Durán, M.C., García, P., Garrido, A., González, F., Rejano, L., Sánchez, F. y Sánchez, J.C. (1983). Elaboración de aceitunas verdes estilo español de la variedad gordal con reutilización de lejías y supresión de lavados. Estudio de sus aguas residuales y algunos ensayos de purificación. *Grasas y Aceites*, **34**, 162-167.
- Contois, D.E. (1959). Kinetics of bacterial growth: relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures. *J. Gen. Microbiol.*, **21**, 40-50.
- Fernández, M. J., Castro, R., Garrido, A., González, F., González, F., Nosti, M., Heredia, A., Mínguez, M. I., Rejano, L., Durán, M.C., Sánchez, F., García, P. y Castro, A. (1985). Biotecnología de la Aceituna de Mesa, CSIC, Madrid.
- García, P. y Garrido, A. (1984). Depuración parcial, por precipitación, de las lejías y aguas de lavado de la elaboración de aceitunas verdes estilo sevillano. *Grasas y Aceites*, **35**, 295-299.
- García, P., Garrido, A., Chakman, A., Lemonier, J.P., Overend, R.P. y Chornet, E. (1989). Purificación de aguas residuales ricas en polifenoles: aplicación de la oxidación húmeda a los efluentes acuosos derivados de las industrias olivícolas. *Grasas y Aceites*, **40**, 291-295.
- García, P., Garrido, A., Chakman, A., Lemonier, J.P., Overend, R.P. y Chornet, E. (1990). Aplicación de la tecnología jet-reactor a la oxidación húmeda de las aguas residuales de las industrias derivadas del olivo. *Grasas y Aceites*, **41**, 158-162.
- Garrido, A. (1981). Elaboración de aceitunas negras por oxidación en medio alcalino con un solo tratamiento de lejía. *Grasas y Aceites*, **32**, 219-225.
- Garrido, A. (1983). Estudio de las aguas residuales del proceso de elaboración de aceitunas negras por oxidación y de sus posibilidades de reutilización. *Grasas y Aceites*, **34**, 317-322.
- Garrido, A. (Coordinador) (1991). Elaboración de aceitunas de mesa, FAO, Roma.
- Maestro, R., Borja, R., Martín, A., Fiestas, J.A. y Alba, J. (1991). Biodegradación de los compuestos fenólicos presentes en el alpechín. *Grasas y Aceites*, **42**, 271-276.
- Rice, R.G., Bollyky, L.J. y Lacy, W.J. (1986). Analytical aspects of ozone treatment of water and wastewaters, Lewis Publishers Inc., Michigan.
- Rice, R.G. y Netzer, A. (1982). Handbook of ozone technology and applications. Vol. I, Ann Arbor Science, Michigan.
- Sotelo, J.L., Beltrán, F., Benítez, F.J. y Beltrán de Heredia, J. (1987). Ozone decomposition in water: kinetic study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 39-43.
- Sotelo, J.L., Beltrán, F., Benítez, F.J. y Beltrán de Heredia, J. (1989). Henry's law constant for the ozone-water system. *Water Res.*, **23**, 1239-1246.

Recibido: Enero 2000
Aceptado: Julio 2000