

## Tratamiento con ozono de lejías residuales del aderezo de aceitunas negras

Por Jesús Beltrán de Heredia\*, Joaquín Torregrosa, Joaquín R. Domínguez y Juan García

Departamento de Ingeniería Química y Energética  
Universidad de Extremadura. 06071 Badajoz. SPAIN.  
E-mail: jbelther@unex.es

### RESUMEN

#### Tratamiento con ozono de lejías residuales del aderezo de aceitunas negras.

Se ha estudiado la depuración de las lejías residuales procedentes del aderezo de aceitunas negras mediante ozono. La reducción de la materia orgánica contaminante fue seguida por medio de parámetros globales como son la demanda química de oxígeno, la aromaticidad y los compuestos polifenólicos. En primer lugar, se ha analizado la influencia de las variables de operación modificadas (temperatura y pH) sobre la evolución de aquellos parámetros. A continuación, se ha determinado el consumo de ozono, la velocidad de absorción de ozono y el rendimiento de ozonización. Por último, se ha realizado un estudio cinético con el objeto de determinar la constante cinética para la reducción de la demanda química de oxígeno y de la aromaticidad.

*PALABRAS-CLAVE: Aceitunas negras - Cinética - Lejías de Aderezo - Ozonización.*

### SUMMARY

#### Ozone treatment of black olive wastewaters.

Black olive wastewaters degradation by ozone has been studied. Organic matter removal was followed by means of global parameters like chemical oxygen demand, aromaticity and polyphenolic compounds. The influence of modified operating variables (temperature and pH) on evolution of this parameters was analyzed. Ozone consumption, ozone absorption rate and ozonation yield was also determined. Finally, a kinetic study was performed to determine the apparent kinetic constants for the chemical oxygen demand and aromaticity reductions.

*KEY-WORDS: Black olive - Kinetics - Ozonation - Wastewaters.*

## 1. INTRODUCCIÓN

La producción de aceituna de mesa requiere un tratamiento previo de la misma con el fin primordial de eliminar el amargor del fruto, debido a la presencia de compuestos polifenólicos. Para ello, a nivel industrial se somete a la aceituna a uno o varios tratamientos con disolución de hidróxido sódico (lejía), intercalando varios lavados con agua. Por tanto, las aguas residuales de la industria del aderezo lle-

van tanto la lejía utilizada como las aguas de lavado de la aceituna. El volumen total de agua residual depende también de la clase de aceituna, pero suele oscilar entre 2 y 4 litros por kg de aceituna. Así, por ejemplo, la producción anual española de aceitunas verdes, negras por oxidación y negras al natural es de unas 120000 t, 40000 t y 6000 t, respectivamente, dando lugar a unos volúmenes de agua residual de 350000 m<sup>3</sup>, 100000 m<sup>3</sup> y 6000 m<sup>3</sup>, respectivamente (Fernández y col., 1985).

Se ha realizado una revisión bibliográfica de los estudios llevados a cabo sobre la depuración de aguas residuales provenientes de las industrias del aderezo de aceituna de mesa. En dicha revisión, se han buscado preferentemente trabajos que inciden directamente o tengan relación con alguno de los diversos aspectos que constituyen la presente investigación.

Los resultados obtenidos indican que hay muy pocos trabajos sobre la degradación de estas aguas, habiendo solamente algunos estudios sobre tratamientos físico-químicos, depuración por vía biológica y oxidación química.

Los estudios que emplean tratamientos físico-químicos tienen como objetivo la reutilización de estas aguas. Así, se ha ensayado la coagulación y floculación (Brenes y col., 1988), precipitación (García y Garrido, 1984), adsorción sobre carbón activo y otros decolorantes (Brenes y Garrido, 1988 a) o resinas de intercambio iónico (Brenes y Garrido, 1988 b). Sin embargo, los rendimientos alcanzados y el estudio económico indican que estos tratamientos no son los más adecuados para la depuración de estas aguas con vistas a su reutilización.

Hay varios estudios sobre degradación biológica de estas aguas. Así, Borja y col. (1993, 1994 a) estudiaron la digestión anaerobia, alcanzando una eficacia superior al 95% en la reducción de la DQO y un rendimiento en metano entre 316 y 330 ml/g DQO. El estudio revela que, hasta un nivel de carga de 1 g DQO/l, el proceso es totalmente estable y para cargas superiores a ese valor se observa un fenómeno de inhibición.

Por lo que se refiere a la degradación biológica aerobia, se han encontrado muy pocos trabajos. En

uno de ellos (Borja y col., 1994 b), se estudia la depuración de estas aguas en un reactor continuo de 1 litro de capacidad, alcanzándose reducciones en la DQO superiores al 92%, para tiempos de retención mayores de 4 días. La cinética se ajustó al modelo de Grau dando como resultado un orden de reacción unidad y una constante de velocidad específica de  $18 \text{ día}^{-1}$ . En otro artículo (Benítez y col., 1999 a), se estudia el efecto de una etapa previa de ozonización sobre la eficacia de la depuración del tratamiento biológico. Los datos experimentales se ajustaron en todos los casos al modelo de Monod. El pretratamiento químico mejoró los niveles de conversión de DQO y polifenoles totales así como las constantes biocinéticas.

Por último, entre los trabajos que tratan sobre la oxidación química, se encuentran los llevados a cabo en el Instituto de la Grasa. Así, García y col. (1989) estudian la oxidación húmeda de lejías de aderezo de aceitunas verdes a  $200^\circ\text{C}$  y  $35 \text{ kgf/cm}^2$  de presión, observando en 30 minutos una reducción del carbono orgánico del 25%. En otro trabajo sobre el mismo proceso (García y col., 1990), se estudia la variación de la presión del reactor entre 14.1 y  $49.2 \text{ kgf/cm}^2$  y de la temperatura entre  $260$  y  $270^\circ\text{C}$ , obteniendo reducciones de la DQO del 77 %.

Entre todas las tecnologías de depuración de aguas residuales de alta carga orgánica, la digestión anaerobia es el proceso preferido debido al bajo costo (Callander y Barford, 1983; Fox y Pohland, 1994). Sin embargo, se han encontrado muchos problemas debido a la alta toxicidad e inhibición de los compuestos polifenólicos sobre las bacterias metanogénicas. Este hecho limita la posibilidad de usar digestores anaerobios (Fedorak y Hruday, 1984; Handi, 1992). Recientemente, se han estudiado algunos pretratamientos que eliminan estos compuestos fenólicos y facilitan la digestión anaerobia. Entre ellos destacan los tratamientos químicos (Benítez y col., 1997 a y b) y biológicos (Benítez y col., 1999 b; Borja y col., 1995; Martínez y col., 1993).

El ozono tiene muchas propiedades deseables para ser empleado como agente químico con fines de pretratamiento. Es un oxidante poderoso, capaz de realizar la degradación oxidativa de muchos compuestos orgánicos (especialmente los compuestos fenólicos), es fácil de generar, soluble en agua y no forma ningún subproducto indeseable.

Debido a las numerosas y diferentes sustancias presentes en estas aguas residuales, constituye un sistema complejo para el proceso de degradación por ozono. Por ello, se ha investigado la reducción de algunos parámetros globales que están directamente relacionados con la concentración de compuestos orgánicos presentes en esos efluentes, como son la demanda química de oxígeno (DQO), la aromaticidad total de la muestra (A) y el contenido en polifenoles totales (PT).

En el presente trabajo, se estudia la oxidación química por ozono de las lejías de aceitunas negras por oxidación. Para obtener datos de la eliminación de la materia orgánica contaminante, se realiza el seguimiento y monitorización de estos tres parámetros globales. Además, como el plan de trabajo incluye la determinación de la cinética, se desarrolla un estudio cinético con el fin de obtener las constantes cinéticas aparentes, imprescindibles en el diseño de reactores donde este proceso se llevaría a cabo dentro de las plantas de tratamiento de aguas residuales.

## 2. MATERIAL Y METODOS

### 2.1. Aparato

Los experimentos se llevaron a cabo en la instalación mostrada en la Figura 1, que básicamente constaba de un sistema de contacto gas-líquido (columna) y un sistema generador de ozono. El sistema de contacto gas-líquido era una columna cilíndrica de 20 cm de altura y 8 cm de diámetro que funcionaba en régimen continuo respecto al gas y discontinuo respecto al líquido. El gas se introdujo por la parte inferior de la columna, en la que se encontraba una placa de vidrio poroso que actuaba de difusor, mientras que el gas efluente abandonaba la columna por una salida situada en la parte superior de la misma. El agua residual a degradar se cargó a la columna por la boca superior. La columna también disponía de una camisa exterior de refrigeración/calefacción, así como de otras salidas, para la medida de la temperatura en el interior de la columna y para la toma de muestras, que se realizó mediante una jeringa. Una descripción más detallada del sistema experimental se desarrolló en un trabajo anterior (Beltrán de Heredia y col., 1996).

Para la producción de ozono se utilizó un ozonizador comercial "SANDER", modelo 301.7, que proporcionaba una concentración máxima del 5% de ozono en la mezcla  $\text{O}_2\text{-O}_3$  para un caudal de oxígeno

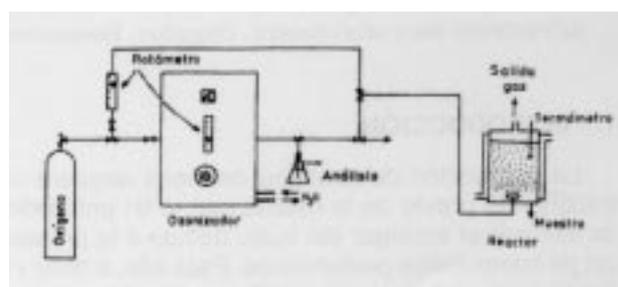


Figura 1  
Esquema de la instalación experimental.

de 25 l/h. El oxígeno procedía de una botella de acero a presión, cuyo caudal se reguló con un manorreductor y una válvula de aguja de regulación fina y se midió con un rotámetro. A la salida del ozonizador, una llave de tres vías permitía desviar la corriente gaseosa bien hacia un matraz, en el que se realizaba el análisis de ozono en la mezcla gaseosa, o bien hacia la columna.

## 2.2. Procedimiento

En primer lugar, la disolución de lejía se llevaba al pH prefijado mediante disoluciones de ácido ortofosfórico e hidróxido sódico. Una vez estabilizada la temperatura y la presión parcial de ozono, se cargaba el reactor con 0.5 litros de lejía de aderezo y se comenzaba el experimento. A intervalos regulares de tiempo, se tomaban muestras de lejía del medio de reacción para la determinación de DQO, aromaticidad y contenido en polifenoles totales, y al mismo tiempo se medía la concentración de ozono en la corriente gaseosa a la salida del reactor.

## 2.3. Métodos de análisis

Para la determinación de la DQO, se empleó un equipo Lasa Aqua, modelo 20, compuesto por un horno termostático, un espectrofotómetro y las cubetas-test Dr. Lange. Estas cubetas contenían la mezcla de reactivos (dicromato potásico, ácido sulfúrico, sulfatos de plata y de mercurio) ya preparadas para el intervalo de concentraciones deseado (se escogió el rango de concentraciones entre 150-1000 mg O<sub>2</sub>/l). La digestión de la muestra se llevó a cabo durante 2 horas y a 150°C. Una vez homogeneizado el vial y dejado en reposo 30 minutos, para su enfriamiento y sedimentación del sólido en suspensión que contiene, se midió su absorbancia (que está directamente relacionada con la DQO) en un espectrofotómetro especialmente diseñado para este análisis.

La aromaticidad se determinó por medida de la absorbancia a 254 nm, longitud de onda en la que los compuestos aromáticos e insaturados presentan un máximo de absorción. Previamente, las muestras se diluían con agua destilada de 10 a 25 veces. Los valores de la aromaticidad se muestran en unidades de absorbancia (unid. abs.), una vez corregida con la dilución efectuada. Se utilizó un espectrofotómetro Hitachi, modelo U-2000, utilizando una cubeta de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

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

La concentración de ozono en la corriente gaseosa, tanto a la entrada como a la salida del reactor, se determinó por iodometría, según el método descrito por Kolthoff y Belcher (1957).

## 2.4. Caracterización del agua residual

La lejía de aderezo se obtuvo de una industria elaboradora de aceituna de mesa (variedad cacereña) situada en Cabezuela del Valle (Cáceres). En una primera etapa se determinaron sus características físico-químicas. En la Tabla I se muestran los principales parámetros de estas aguas residuales en la que destaca el pH  $13.6 \pm 0.2$ , DBO<sub>5</sub>  $4.3 \pm 0.2$  g/l, DQO  $7.1 \pm 0.4$  g/l, polifenoles totales  $0.103 \pm 0.01$  g/l (expresados como g ácido cafeico/l) y concentración de sólidos totales  $22.9 \pm 0.5$  g/l. Todos los análisis se hicieron por triplicado, indicándose en cada parámetro el valor medio deducido.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Evolución de los parámetros de reacción

La Tabla II muestra los resultados de los experimentos realizados, en los que se modificó la temperatura (10, 20 y 30°C) y el pH (7, 9 y 13.6).

Con respecto a la eliminación de DQO, la Tabla II muestra también los valores iniciales (DQO<sub>0</sub>) y finales (DQO<sub>f</sub>) en cada uno de los experimentos y las conversiones obtenidas definidas en la siguiente forma:

$$X_{DQO} = \frac{DQO_0 - DQO_f}{DQO_0} \times 100 \quad (1)$$

Tabla I  
Características físico-químicas de la lejía de aderezo (valores en mg/l)

Parámetro	Valor
pH	13.6
DBO <sub>5</sub>	4300
DQO	7100
Nitrógeno Kjeldahl	40
Polifenoles totales	103
Fósforo	120
Sólidos totales	22910
Sólidos totales volátiles	9420
Sólidos totales disueltos	17715
Sólidos minerales disueltos	12960

Tabla II  
Reducciones de la DQO, polifenoles totales y aromaticidad en 3 horas de reacción

Expto.	T	pH	$pO_{3ent}$	DQO <sub>o</sub>	DQO <sub>f</sub>	PT <sub>o</sub>	A <sub>o</sub>	XDQO	X <sub>PT</sub>	X <sub>A</sub>
OL-1	20	13.6	5601	6350	3120	112	18.4	52	79	66
OL-2	20	9	5153	6640	3165	104	13.3	52	73	63
OL-3	20	7	5243	5120	2950	104	11.6	42	63	65
OL-4	10	13.6	5482	6000	3630	105	17.5	43	73	76
OL-5	30	13.6	5093	6870	3110	103	19.2	55	84	71
	°C		Pa	mg DQO/l	mg DQO/l	mg PT/l	unid.abs.	%	%	%

Como puede observarse, la reducción de la DQO, después de 3 h de reacción, se situó entre el 42% y el 55%, dependiendo de las condiciones de operación. Estas moderadas conversiones pueden atribuirse al hecho de que, en general, los compuestos orgánicos son muy reactivos ante el ozono, conduciendo estas reacciones a intermedios constituidos por moléculas más pequeñas, con menos carácter contaminante, pero todavía con un moderado carácter reductor en el test de la DQO, donde son oxidadas hasta sus últimos estados de oxidación.

En la Tabla II puede observarse también la influencia de la temperatura en la eliminación de la DQO. Al aumentar la temperatura, se aprecia un mayor rendimiento en la disminución de la DQO, a pesar de que esta variable tiene un efecto negativo en la solubilidad del ozono en agua. Los porcentajes de reducción de la DQO reflejan este efecto positivo de la temperatura siendo de 43%, 52% y 55% al ir aumentando la temperatura de 10 a 30°C. La tendencia observada, con respecto al pH, es asimismo positiva, esto es, al aumentar el pH de 7 a 13.6 aumentan ligeramente los porcentajes de reducción de la DQO del 43% al 52%. En resumen, el rendimiento medio del proceso de eliminación de la DQO se sitúa alrededor del 50%.

Los polifenoles totales son una medida de una carga orgánica contaminante y tóxica en el agua residual. En general, se observa que son fácilmente degradables por el ozono, llegando a alcanzar reducciones del 75%. Además, esta reducción se consigue prácticamente en los primeros 15 minutos de reacción. Con respecto a la influencia de la temperatura, se observa un efecto positivo en la eliminación de los polifenoles, siendo de 73%, 79% y 84% para 10, 20 y 30°C, respectivamente (ver Tabla II). El pH también influye en el nivel de degradación alcanzado para este grupo de compuestos. Se observa un mayor rendimiento en la eliminación a medida que se aumenta el pH de 7 a 13.6, siendo estos rendimientos del 63%, 73% y 79%, para cada uno de los pHs estudiados.

La aromaticidad, que mide el contenido en compuestos aromáticos presentes en el agua residual, se reduce siempre de forma muy clara y continua en todos los experimentos, alcanzándose disminuciones del 70%, aproximadamente. La influencia de la temperatura y pH sobre la eliminación de la aromaticidad no es clara.

A modo de ejemplo, en la Figura 2 se muestran las curvas normalizadas de reducción de las tres variables para el experimento OL-5. Puede observarse, como se ha indicado anteriormente, la disminución continua de la DQO y aromaticidad, a lo largo del experimento, y el fuerte descenso, en los primeros minutos de reacción, del contenido en polifenoles totales.

### 3.2. Determinación del coeficiente estequiométrico

El coeficiente estequiométrico global,  $b$ , se define como la cantidad de DQO eliminada por mol de ozono reaccionado. Para su cálculo, hay que relacionar los moles totales de ozono reaccionados hasta un tiempo  $t$  (primer miembro de la ecuación (2)) con los gramos totales consumidos de DQO hasta dicho tiempo (segundo miembro):

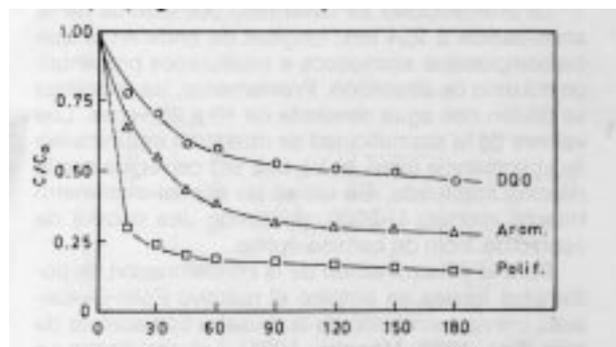


Figura 2  
Curvas de reducción de DQO, aromaticidad y polifenoles totales en el experimento OL-5.

$$\frac{Fg}{\Pi} \cdot \int_0^t (p_{O_{3ent}} - p_{O_{3sal}}) dt = \frac{V}{b} \cdot (DQO_o - DQO) \quad (2)$$

donde *Fg* es el caudal molar de gas de entrada al reactor (mol/min),  $\Pi$  es la presión total (kPa),  $p_{O_{3ent}}$  y  $p_{O_{3sal}}$  son, respectivamente, las presiones parciales de entrada y salida de ozono (kPa), *V* es el volumen de lejía dentro del reactor (litros),  $DQO_o$ , y *DQO* son las concentraciones de DQO al principio del experimento y en el tiempo *t* (g DQO/l), y *b* es el coeficiente estequiométrico de reacción (g DQO/mol  $O_3$ ).

A modo de ejemplo, en la Figura 3 se ha realizado la representación indicada por la ecuación (2), para el experimento OL-4. Puede observarse que los puntos experimentales se sitúan sobre una línea recta, de ordenada en el origen prácticamente nula, como cabría esperar, y de cuya pendiente se deduce el coeficiente estequiométrico. Los valores de este parámetro calculados para cada experimento se exponen en la Tabla III. En ella se observa que el coeficiente estequiométrico obtenido, en los experimentos realizados al mismo pH y variando la temperatura, coinciden bastante bien, en torno a 19 g DQO/mol ozono. Con respecto a la influencia del pH sobre el consumo de ozono, cabe señalar que se observa un aumento de 33.9 a 67.6 g DQO/mol ozono al pasar de pH 7 a 9, pero al aumentar éste hasta 13 se ha obtenido una disminución del consumo a 18.6 g DQO/mol ozono. Este resultado puede justificarse por el hecho de que el ozono disuelto en agua a pH elevados sufre una rápida reacción de autodescomposición (Sotelo y col., 1987), por lo que no todo el ozono absorbido en el medio de reacción se emplea en reducir la DQO, dando como resultado un menor valor del consumo de materia orgánica por mol de ozono absorbido.

### 3.3. Velocidad de reacción y rendimientos de ozonización

En todos los experimentos se ha realizado, a intervalos regulares de tiempo, el análisis de ozono en

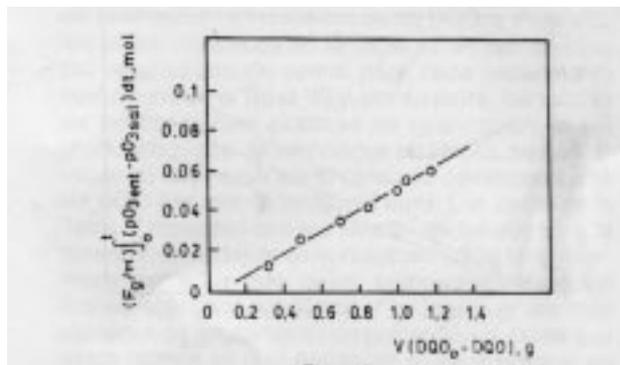


Figura 3  
Determinación del coeficiente estequiométrico para el experimento OL-4.

Tabla III  
Valores del coeficiente estequiométrico de reacción, de la velocidad de absorción de ozono y del rendimiento de ozonización en cada experimento

Experimento	b	N *x 10 <sup>6</sup>	R *
OL-1	18.6	11.50	36.89
OL-2	67.6	4.17	14.53
OL-3	33.9	5.17	17.71
OL-4	18.0	11.21	35.52
OL-5	19.6	12.57	45.88
	gDQO/molO <sub>3</sub>	mol/(l.s)	%

\*Tiempo de reacción: 1 hora

la corriente gaseosa efluente del reactor. Esta medida permite evaluar la velocidad de reacción o absorción de ozono *N* (mol/l.s) y el rendimiento de ozonización *R*, definidos por las ecuaciones (3) y (4), respectivamente:

$$N = \frac{(p_{O_{3ent}} - p_{O_{3sal}}) \cdot Fg}{V \cdot \Pi} \quad (3)$$

$$R = \frac{(p_{O_{3ent}} - p_{O_{3sal}}) \cdot 100}{P_{O_{3ent}}} \quad (4)$$

En la Tabla III se recogen los valores de *N* y *R* en todos los experimentos, para una hora de reacción. En ella se observa que la velocidad de absorción de ozono es alrededor del doble en los experimentos realizados a pH 13.6, que a los otros pHs estudiados, esto se debe a la reacción colateral de descomposición que sufre el ozono a valores elevados de pH. Asimismo, se observa que el menor valor para la velocidad de absorción *N* corresponde al experimento de pH 9. No se deben obtener conclusiones erróneas de este dato ya que, a este pH, la reacción posee el mayor coeficiente estequiométrico de reacción con 67.6 g DQO/mol  $O_3$ . Esto indica que el experimento con menor absorción de ozono por unidad de tiempo es a la vez el que más eficazmente se emplea en reaccionar con la materia orgánica. La influencia del pH en el valor de *R* sigue un patrón similar a lo comentado para *N*.

Con respecto a la temperatura, el efecto que tiene sobre la velocidad de absorción es muy pequeño (Exptos. OL-1, OL-4, OL-5), probablemente debido a los efectos contrapuestos que esta variable tiene respecto a la velocidad de reacción, por una parte, y sobre la solubilidad del ozono, por otra. Aún así, el efecto global observado es que *N* aumenta ligeramente al hacerlo la temperatura. Con respecto a *R* la

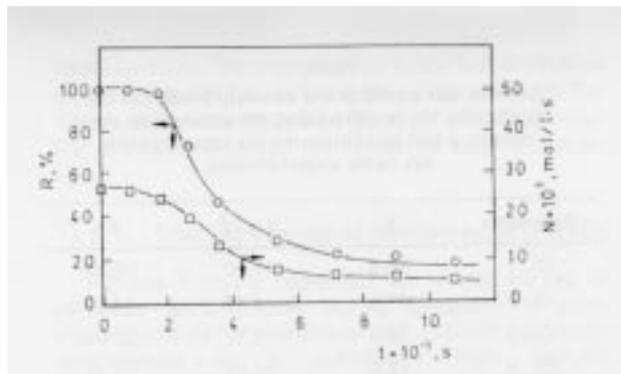


Figura 4

Evolución de N y R con el tiempo en el experimento OL-5.

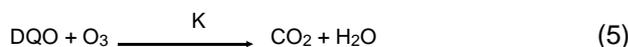
tendencia obtenida es la misma que la observada para N.

Con el fin de poner de manifiesto la variación de los parámetros citados N y R a lo largo del tiempo, en la Figura 4 se muestra su evolución para el experimento OL-5. Al principio, todo el ozono se absorbe, para posteriormente aumentar la concentración de salida, disminuyendo por tanto el rendimiento de ozonización.

### 3.4. Estudio cinético

El estudio cinético de la reacción de ozonización de estas lejías de aderezo se ha realizado en base a dos parámetros, directamente relacionados con el contenido en materia orgánica del agua residual, como son la DQO y la aromaticidad.

La reducción global de la materia orgánica disuelta en el agua por el ozono es un proceso complejo, con multitud de reacciones que no pueden conocerse individualmente. Sin embargo, el consumo total de ozono por esa carga orgánica, puede representarse por una reacción simple, irreversible:



Suponiendo que estas reacciones siguen una cinética de pseudo primer orden con respecto a la DQO y aromaticidad, puede escribirse:

$$-\frac{d[\text{DQO}]}{dt} = K \cdot \text{DQO} \quad (7)$$

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = K' \cdot \text{A} \quad (8)$$

que integradas entre  $t=0$  y  $t=t$  quedan de la forma:

$$\text{Ln} \frac{[\text{DQO}_o]}{dt} = K \cdot t \quad (9)$$

$$\text{Ln} \frac{[\text{A}_o]}{[\text{A}]} = K' \cdot t \quad (10)$$

De acuerdo con estas expresiones, una representación del primer término frente al tiempo, para cada experimento, deberían resultar líneas rectas cuya pendiente es K o K'.

En la Figura 5 se ha realizado la representación gráfica de la ecuación (9), para la serie de experimentos en la que se modificó el pH del agua residual. Puede observarse que los puntos experimentales se ajustan satisfactoriamente a líneas rectas de ordenada en el origen nula y pendiente positiva. Resultados totalmente similares se obtuvieron para todos los experimentos con ambos parámetros. El ajuste de los puntos por regresión lineal permite calcular los valores de las constantes K y K', que se muestran en la Tabla IV. Por otra parte, de acuerdo con la bibliografía puede suponerse una constante cinética aparente de pseudo primer orden con respecto a la concentración de ozono en disolución  $C^*_{\text{O}_3}$  (Benítez y col., 1997 c, 1998 a y b):

$$K = k \cdot C^*_{\text{O}_3} \quad (11)$$

$$K' = k' \cdot C^*_{\text{O}_3} \quad (12)$$

Estas ecuaciones permiten determinar las constantes cinéticas aparentes  $k$  y  $k'$  para cada experimento. Con este propósito, las concentraciones de equilibrio de ozono  $C^*_{\text{O}_3}$  fueron deducidas después de aplicar la ley de Henry. Los datos de las constantes de Henry, para cada valor de pH y temperatura, fueron proporcionados por Sotelo y col. (1989). La Tabla IV también muestra los valores de las constantes  $k$  y  $k'$  para cada experimento. A continuación, con el fin de relacionar las constantes cinéticas, deduci-

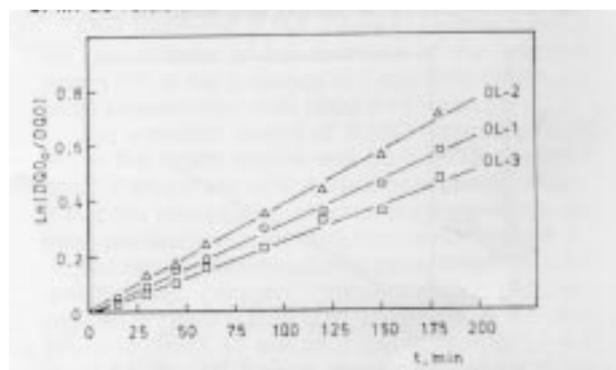


Figura 5

Determinación de la constante cinética. Experimentos OL-1, OL-2 y OL-3.

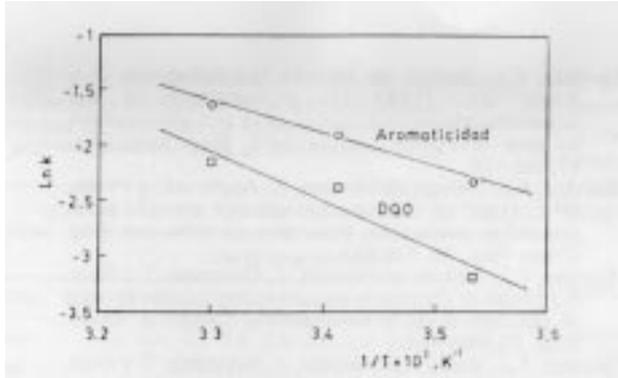


Figura 6  
Representación de Arrhenius para la constante cinética ozono-DQO y ozono-aromaticidad.

das para un mismo pH, con la temperatura, se han realizado sendas representaciones tipo Arrhenius.

En la Figura 6 se muestra la citada gráfica, en la que se observa que los valores de las constantes cinéticas para la DQO y aromaticidad se ajustan bastante bien a la expresión de Arrhenius. Un ajuste de los datos conduce a las siguientes ecuaciones, válidas para el pH original de la lejía (pH 13.6):

$$k = 2.83 \times 10^{-5} \exp\left[\frac{-4429}{T}\right], \text{ l/mol} \cdot \text{s} \quad (13)$$

$$k' = 5.33 \times 10^{-3} \exp\left[\frac{-3078}{T}\right], \text{ l/mol} \cdot \text{s} \quad (14)$$

Por último, con el objeto de comparar los valores deducidos de las constantes cinéticas, para la reacción global ozono-DQO, con la constante de ozonización de productos puros que posiblemente se encuentren en estas aguas residuales, en la Tabla V se muestran tanto las constantes cinéticas de los experimentos realizados en este trabajo, como la de productos puros con diferentes grupos funcionales. Con el fin de poder comparar estos valores, los datos mostrados corresponden a la constante cinética de ozonización en unidades de l/g DQO.s. Para ello, los datos mostrados en la Tabla IV se han dividido por el consumo de ozono para cada experimento (señalados en la Tabla III) y, por su parte, los valores de las constantes cinéticas de ozonización de los productos puros, referenciados en l/mol.s, se han dividido en cada caso por el consumo correspondiente de DQO por mol de producto puro. Los datos de la Tabla V muestran que los valores deducidos para la ozonización de lejías se encuentran en un nivel intermedio entre los más bajos, correspondientes a los ácidos acético y propiónico y azúcares, y los más elevados de los compuestos polifenólicos. Dado que estos últimos se encuentran en el agua residual en muy pequeña concentración, parece lógico pensar que la constante cinética de la lejía debería aproxima-

Tabla IV  
Valores de las constantes cinéticas de reacción entre ozono-DQO y ozono-aromaticidad

Expto.	K x 10 <sup>5</sup>	K' x 10 <sup>5</sup>	k x 10 <sup>2</sup>	k'
OL-1	5.28	8.56	9.36	0.15
OL-2	6.40	8.38	18.25	0.24
OL-3	4.27	6.06	12.47	0.18
OL-4	5.22	12.5	4.20	0.10
OL-5	5.71	9.99	11.72	0.20
	<b>s<sup>-1</sup></b>	<b>s<sup>-1</sup></b>	<b>l/mol.s</b>	<b>l/mol.s</b>

Tabla V  
Valores de las constantes cinéticas de reacción entre ozono y diversos compuestos orgánicos\*

Compuesto	k	k <sub>DQO</sub>
Acido acético	3 10 <sup>-5</sup>	4.7 10 <sup>-7</sup>
Acido propiónico	10 <sup>-3</sup>	8.9 10 <sup>-6</sup>
Acido oxálico	0.04	2.5 10 <sup>-3</sup>
Acido malónico	7	0.11
Sacarosa	0.1	2.6 10 <sup>-4</sup>
Glucosa	0.5	2.6 10 <sup>-3</sup>
Glicina	1600	14.28
Alanina	640	1.90
Acido vanílico <sup>a)</sup>	5.78 10 <sup>6</sup>	2.26 10 <sup>4</sup>
Acido cafeico <sup>b)</sup>	6.94 10 <sup>6</sup>	2.41 10 <sup>4</sup>
Acido protocatéquico <sup>b)</sup>	7.85 10 <sup>5</sup>	3.77 10 <sup>3</sup>
Expto. OL-1	9.36 10 <sup>-2</sup>	5.03 10 <sup>-3</sup>
Expto. OL-2	18.25 10 <sup>-2</sup>	2.70 10 <sup>-3</sup>
Expto. OL-3	12.47 10 <sup>-2</sup>	3.68 10 <sup>-3</sup>
Expto. OL-4	4.20 10 <sup>-2</sup>	2.33 10 <sup>-3</sup>
Expto. OL-5	11.72 10 <sup>-2</sup>	5.98 10 <sup>-3</sup>
	<b>l/mol.s</b>	<b>l/g DQO.s</b>

\* Rice y Netzer (1982); <sup>a)</sup> Benítez y col. (1994);

<sup>b)</sup> Benítez y col. (1997 c)

marse más a la de los azúcares puros que a la de los polifenoles, como así se ha obtenido. Por otra parte, el resultado experimental observado de muy rápida reducción del contenido de polifenoles totales en los primeros minutos de reacción (ver Figura 2) está plenamente de acuerdo con los datos tan elevados de la constante cinética de los productos puros mostrados en la Tabla V. Por ello, la ozonización de lejía de aderezo, así como de otras con presencia de compuestos polifenólicos como alpechín, vinazas, etc.,

es una alternativa a considerar bien para la eliminación de este grupo de compuestos fenólicos o bien para la depuración global del agua, mediante la combinación con un proceso de digestión anaerobia. En el caso de la lejía del aderezo de aceitunas, la ozonización puede ser también un excelente método para la depuración parcial con vistas a la reutilización de las aguas.

#### 4. CONCLUSIONES

El tratamiento con ozono de las lejías de aderezo de aceitunas negras por oxidación es un proceso eficaz para la reducción de DQO, polifenoles totales y aromaticidad. Así, en las mejores condiciones de operación (Expto. OL-5) se elimina hasta un 84% de los polifenoles totales, un 71% de los compuestos aromáticos y el 55% de la DQO.

El coeficiente estequiométrico alcanza su valor máximo a pH 9, con un valor de 67.6 g DQO/mol O<sub>3</sub>. La velocidad de absorción de ozono es alrededor del doble en los experimentos realizados a pH 13.6 (pH original del agua residual) que a los otros pHs estudiados. Este resultado se debe a la reacción colateral de autodescomposición que sufre el ozono a pH elevado.

Se ha realizado un estudio cinético de la reacción de ozonización para la reducción de DQO y aromaticidad, calculándose las constantes cinéticas aparentes de reacción, que se correlacionan con la temperatura.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Programa FEDER del Plan Nacional I+D (Proyecto 1FD97-1866) y por la Junta de Extremadura (Proyecto IPR 98A014). J. R. Domínguez agradece al Ministerio de Educación y Cultura la Beca de Formación de Personal Investigador otorgada para la realización de esta investigación.

#### BIBLIOGRAFÍA

- Beltrán de Heredia, J., Benítez, F.J., González, T., Rodríguez, B. y Acero, J.L. (1996). Kinetics of the bentazone herbicide ozonation. *J. Environ. Sci. Health*, **31**, 519-537.
- Benítez, F.J., Beltrán de Heredia, J., Acero, J. L. y González, T. (1994). Oxidation of vanillic acid as a model of polyphenolic compound present in olive oil wastewaters. I Ozonation process. *Toxicol. Environ. Chem.*, **46**, 37-47.
- Benítez, F.J., Beltrán de Heredia, J., Torregrosa, J., Acero, J.L. y Cercas, V. (1997 a). 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. (1997 b). Improvement of the anaerobic biodegradation of olive mill wastewaters by prior ozonation pretreatment. *Bioprocess Eng.*, **17**, 169-176.
- Benítez, F.J., Beltrán de Heredia, J., Acero, J.L. y Pinilla, M<sup>a</sup> L. (1997 c). Ozonation kinetics of phenolic acids present in wastewater from olive oil mills. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 638-644.
- Benítez, F.J., Beltrán de Heredia, J., González, T. y Real, F.J. (1998 a). Ozonation and photodegradation kinetics of pollutant acids in wastewaters. *Canad. J. Chem. Eng.*, **75**, 936-944.
- Benítez, F.J., Beltrán de Heredia, J., González, T. y Real, F.J. (1998 b). Kinetics of the direct reaction between ozone and phenolic aldehydes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **72**, 235-244.
- Benítez, F.J., Beltrán de Heredia, J., Torregrosa, J. y Domínguez, J.R. (1999 a). 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 González, T. (1999 b). Aerobic and anaerobic purification of wine distillery wastewaters in batch reactors. *Chem. Eng. Technol.*, **22**, 1-8.
- 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**, 317-32.
- Borja, R., Martín, A. y Garrido, A. (1993). Anaerobic digestion of black-olive wastewater. *Bioresour. Technol.*, **45**, 27-32.
- 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., Martín, A., Alonso, V., García, I. y Banks, C.J. (1995). Influence of different aerobic pretreatments on the kinetics of anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Water Res.*, **29**, 489-495.
- 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.
- Brenes, M. y Garrido, A. (1988 a). Regeneración de salmueras de aceitunas verdes estilo español con carbón activo y tierras decolorantes. *Grasas y Aceites*, **39**, 96-101.
- Brenes, M. y Garrido, A. (1988 b). Regeneración de salmueras de aceitunas verdes estilo español con resinas cambiadoras de iones. *Grasas y Aceites*, **39**, 22-27.
- Brenes, M., Sánchez, F. y Garrido, A. (1985). Coagulación filtración de salmueras verdes estilo español. *Grasas y Aceites*, **39**, 264-271.
- Callander, I.J. y Barford, J.P. (1983). Recent advances in anaerobic digestion technology. *Process Biochem.*, **18**, 24-30.
- Fedorak, P.M. y Hrudehy, S.E. (1984). The effects of phenol and some alkyl phenolics on batch anaerobic methanogenesis. *Water Res.*, **18**, 361-368.
- Fernández, M. J., Castro, R., Garrido, A., Nosti, M., Heredia, A., Mínguez, M. I., García, P., Castro Gómez, A. y Sánchez, F. (1985). *Biología de la Aceituna de Mesa*, CSIC, Madrid.
- Fox, P. y Pohland, F.G. (1994). Anaerobic treatment applications and fundamentals: substrate specificity during phase separation. *Water Environ. Res.*, **66**, 716-724.
- 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.
- Hamdi, M. (1992). Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **37**, 155-163.
- Hamdi, M., Bouhamed, H. y Ellouz, R. (1991). Optimization of the fermentation of olive mill wastewaters by *Aspergillus niger*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **36**, 285-288.
- Kolthoff, I.M. y Belcher, R. (1957). Volumetric Analysis, Vol. III, Interscience Publishers, New York.
- 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.
- Martínez, L., Garrido, S.E., Camacho, F., García-Pareja, M.P. y Ramos-Cormenzana, A. (1993). The biological purification of waste products from olive oil extraction. *Bioresource Technol.*, **43**, 215-219.
- 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. (1989). Henry's law constant for the ozone-water system. *Water Res.*, **23**, 1239-1246.
- 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**, 29-43.

Recibido: Junio 1999  
Aceptado: Febrero 2000