

# INVESTIGACIÓN

## Tratamiento con ozono de las aguas residuales de almazara

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

Departamento de Ingeniería Química y Energética. Universidad de Extremadura  
06071 Badajoz, Spain. Tlf: 924 289385, Fax: 924 271304  
e-mail: jbelther@unex.es

### RESUMEN

#### Tratamiento con ozono de las aguas residuales de almazara.

En el presente trabajo se ha estudiado la ozonización de las aguas residuales provenientes de almazaras (alpechín). La evolución del proceso de degradación fue seguida por la medida de la demanda química de oxígeno (DQO), de la aromaticidad y del contenido en polifenoles totales. El tanto por ciento de DQO eliminada varía entre 3.25 y 19.4%, el de aromaticidad entre 4.85 y 21.1% y el de polifenoles totales entre 6.86 y 43.7%. Se determinó el consumo de ozono en la reducción de cada variable, dando valores medios de 57.2 g DQO/mol O<sub>3</sub>, 2.9 un. Abs/mol O<sub>3</sub> y 3.3 g polif/mol O<sub>3</sub>. Por último, considerando una cinética de primer orden respecto de cada reactante, se han evaluado las constantes cinéticas aparentes respecto de cada variable.

**PALABRAS-CLAVE:** Alpechín - Cinética - Compuestos polifenólicos - Oxidación química - Ozono.

### SUMMARY

#### Ozone treatment of olive mill wastewater.

In the present work, the ozonation of olive mill wastewater has been studied. The evolution process was followed by measuring the chemical oxygen demand, the aromaticity and the contents of phenolic compounds. The aromaticity conversion ranged between 4.85 and 21%, chemical oxygen demand degradation varied from 3.25 to 19.4%, and the total polyphenolic reduction varied between 6.86 and 43.7%. The ozone consumption in the reduction of each variable was determined, being the average values of 57.2 g COD/mol O<sub>3</sub>, 2.9 un. Abs/mol O<sub>3</sub> and 3.3 g polyphen./mol O<sub>3</sub>. Finally, considering a first order kinetic equation with respect to each reactant, the apparent kinetic constants are evaluated for the studied variables.

**KEY-WORDS:** Chemical oxidation - Kinetics - Olive mill wastewater - Ozone - Polyphenolic compounds.

## 1. INTRODUCCIÓN

La industria alimentaria, al igual que otros muchos sectores industriales, produce una considerable contaminación de los cauces públicos, originada principalmente por el vertido de sus aguas residuales. Dentro de este amplio grupo de industrias, están las

derivadas del procesado de aceituna (almazaras). Se trata de pequeñas instalaciones o plantas industriales agroalimentarias que trabajan durante un corto período anual. Sin embargo, sus aguas residuales, poseen un elevado poder contaminante y reciben el nombre genérico de alpechín estando constituidas básicamente por el agua de vegetación del fruto a la que en algunos casos se le une el agua añadida a la etapa de molienda y el agua de lavado.

En España, la producción media del olivar es de 2 millones de Tm de aceitunas, de la cual se procesa el 10% por el sistema convencional de centrifugación de tres fases o clásico de prensa, por lo que la cantidad de alpechines juntamente con la de aguas de lavado del fruto puede alcanzar la cifra de 200.000 m<sup>3</sup> anuales. De esta cantidad, se vierten directamente de una forma incontrolada el 25%, y el 75% restante no vertido en la actualidad se trata en balsas de evaporación, que tan sólo resuelven parcialmente el problema.

El bloque principal de contaminantes lo constituyen las sustancias orgánicas, por su diversidad y alto poder de polución. Esta fracción orgánica (Janer del Valle, 1980), está constituida por azúcares totales, sustancias nitrogenadas, ácidos, polialcoholes, taninos, grasas, compuestos fenólicos, etc.

Desde hace algunos años, se han desarrollado una serie de alternativas o vías de eliminación. Así, con más o menos éxito, se han utilizado diversos procedimientos que en algunos casos y de forma simultánea, además de intentar evitar la contaminación, al mismo tiempo procuran aprovechar este subproducto. Entre estas alternativas se pueden considerar las siguientes (Fiestas y Borja, 1992; Hamdi, 1993): Balsas de evaporación (Annesini y Gironi, 1991; Sáez *et al.*, 1992), vertido sobre la superficie de la tierra para su eliminación por percolación (Saviozzi *et al.*, 1993), utilización en riegos como abono (Torres *et al.*, 1980; González *et al.*, 1992), obtención de energía por fermentación anaeróbica (Borja *et al.*, 1992; Beccari *et al.*, 1996), posterior depuración aerobia (Velioglu *et al.*, 1992), oxidación húmeda (Chakchouk *et al.*, 1994).

Dentro de ese contexto general, los objetivos concretos planteados para este trabajo de investigación fueron analizar la influencia de las variables operativas sobre los niveles y la velocidad de degradación mediante ozono, así como la determinación de la cantidad de ozono necesario para alcanzar un cierto grado de depuración y deducir las constantes aparentes de velocidad mediante la aplicación de un modelo cinético, tomando como variable de seguimiento de las reacciones la DQO, aromaticidad y el contenido en polifenoles totales. La importancia de esas determinaciones reside en que tales parámetros permiten llevar a cabo el diseño y la optimización de los equipos y reactores que se han de utilizar posteriormente en las plantas de tratamiento de aguas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

El alpechín se obtuvo de la planta productora de aceite de la empresa Aceitera Valverdeña situada en el término municipal de Valverde de Leganés (Badajoz), que obtiene el aceite por prensado en discontinuo de la aceituna. El análisis de las características contaminantes más destacadas se muestran en la Tabla I. Todos los análisis se realizaron por los métodos descritos en el Standard Methods (APHA, 1985), mientras que el contenido en polifenoles totales se determinó por el método Folin-Ciocalteu (Box, 1983). Por su parte, el ozono presente en la fase gaseosa, tanto a la entrada de reactor como a la salida del mismo, se determinó por el procedimiento descrito por Kolthoff y Belcher (1957). Para la medida de la aromaticidad (absorbancia a 254 nm), las muestras se diluyeron 100 veces a fin de situar la medida en el intervalo adecuado.

Tabla I  
Caracterización del Alpechín

Parámetro	Valor
pH	4.84
DBO <sub>5</sub>	52.00
DQO	95.00
Nitrógeno Kjeldahl	0.390
Polifenoles Totales	1.500 <sup>a</sup>
Fósforo	1.900
ST	130.3
SMT	54.32
SVT	76.01
SDT	63.26
SDM	27.17
SDV	36.09
SST	67.07
SSM	27.15
SSV	39.92

Todas las concentraciones son en g/l, excepto a) g ácido cafeico/l.

Los experimentos de ozonización se llevaron a cabo en una instalación cuyo esquema se muestra en la figura 1. Básicamente consta de una columna cilíndrica de 12 cm de altura y 11 cm de diámetro que funciona en régimen continuo respecto al gas y respecto al líquido. El gas se introduce por la parte inferior de la columna en la que se encuentra una placa porosa que actúa de difusor, mientras que el gas efluente abandona la columna por una salida situada en la parte superior de la misma. La columna dispo-

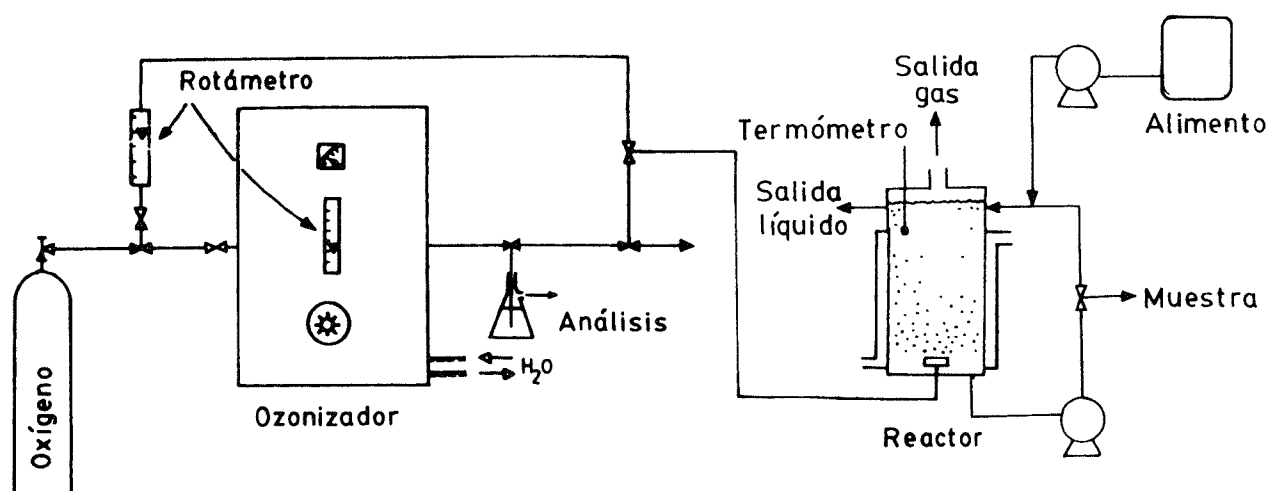


Figura 1  
Esquema de la instalación experimental

ne de una camisa de refrigeración-calefacción que permite ajustar la temperatura a 20 °C con una desviación inferior a  $\pm 0.5$  °C. La columna tiene dos salidas para la toma de muestras, que se realiza mediante una jeringa. El agua residual se alimenta con una bomba peristáltica que permite regular el caudal en el rango de 0.1 a 0.6 l/h. Con el fin de homogeneizar la masa de reacción, una bomba centrífuga magnética tomaba el agua residual por la base del reactor y la vuelve a alimentar por la cabeza del mismo con un caudal de 600 l/h. El ozono se genera en un ozonizador (Sander, modelo 301.7) que se alimenta con oxígeno comercial procedente de una botella de acero a presión. El caudal se regula con manorreductores y válvula de aguja y se mide con un rotámetro.

Cuando la mezcla de reacción se encontraba homogeneizada y se alcanzaba la producción de ozono necesaria, se suministraba al reactor la corriente de  $O_2-O_3$  y simultáneamente se ponía en marcha la bomba peristáltica del sistema de alimentación de alpechín. A intervalos de tiempos se tomaban muestras que eran sometidas a centrifugación para separar las partículas sólidas del líquido y en este último, se determinaban la DQO, aromaticidad y polifenoles totales. Cuando estas medidas variaban en una cuantía inferior al 1%, se consideraba que el reactor operaba en condiciones estacionarias y se prolongaba el experimento durante un tiempo superior a 10 horas con el fin de observar la estabilidad del sistema. A continuación, se modificaba la variable de operación deseada hasta alcanzar un nuevo estado estacionario.

### 3. RESULTADOS

El estudio de la ozonización se ha llevado a cabo modificando el porcentaje de ozono en la fase gas (0.35, 0.65 y 1.30 kPa) y el caudal de agua residual alimentado al reactor (entre 0.1 y 0.6 l/h). En todos los experimentos, las variables a las que se ha seguido su evolución han sido, en la fase líquida, la DQO, aromaticidad y polifenoles totales, y en la fase gas, la concentración de ozono a la entrada y salida del reactor. En la Figura 2 se ha representado la evolución con el tiempo de la concentración relativa de polifenoles totales en la serie de experimentos en la que se modificó la presión parcial de ozono alimentada al reactor. Puede observarse en cada experimento que después de un tiempo en el cual la concentración relativa disminuye (período correspondiente a una situación en la cual no se ha alcanzado aún el régimen estacionario), se aprecia una meseta que permanece estable durante al menos las 10 horas siguientes. La Figura 3 muestra los resultados experimentales de la evolución de la concentración relativa de DQO obtenidos en la serie en la que se modificó el caudal de alpechín alimentado

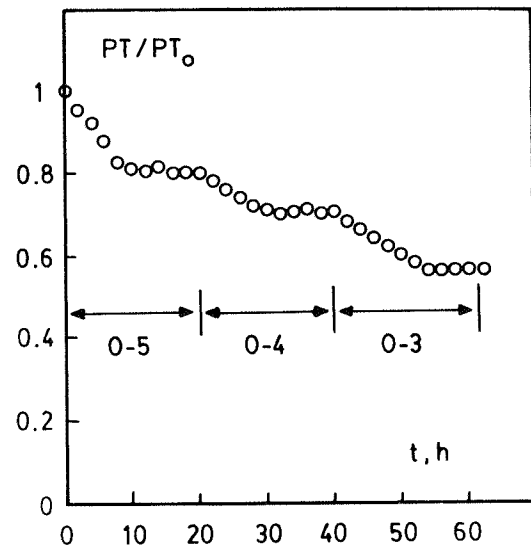


Figura 2  
Evolución con el tiempo de polifenoles totales en los experimentos O-3, O-4 y O-5

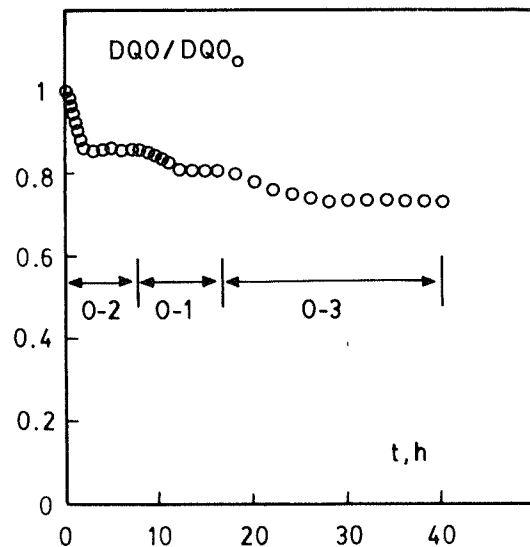


Figura 3  
Evolución con el tiempo de la DQO en los experimentos O-1, O-2 y O-3

al reactor. La curva presenta las mismas características que la de la Figura 2. En las Tablas II y III se indican además de las condiciones experimentales, presión parcial de ozono en la fase gaseosa y el tiempo de residencia del alpechín en el reactor, las reducciones de DQO, aromaticidad y polifenoles totales.

#### Presión parcial de ozono en fase gas

En la Tabla II se muestra la influencia de la presión parcial de ozono sobre la eliminación de las diferentes variables. Los valores mostrados indican

Tabla II  
Influencia de la presión parcial de ozono

Exp.	$pO_{3ent}$	$\tau$	$X_{DQO}$	$X_A$	$X_{PT}$
O-3	1.30	8.7	26.6	21.1	43.7
O-4	0.65	8.7	4.74	8.06	30.9
O-5	0.35	8.7	3.25	4.85	20.4
	<b>kPa</b>	<b>h</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>

Tabla III  
Influencia del tiempo de residencia del alpechín

Exp.	$pO_{3ent}$	$\tau$	$X_{DQO}$	$X_A$	$X_{PT}$
O-1	1.19	2.9	19.4	14.5	19.0
O-2	1.21	1.8	14.3	6.93	6.86
O-3	1.30	8.7	26.6	21.1	43.7
	<b>kPa</b>	<b>h</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>

que la eliminación de DQO, aromaticidad y polifenoles totales, crece con el porcentaje de ozono (O-3, O-4, O-5). De estas tres variables, la eliminación de polifenoles totales es moderadamente elevada (entre 20 y 45%) mientras que la de la DQO (entre 3 y 26%) y la de la aromaticidad (entre 5 y 20%) es moderada.

#### Tiempo de ozonización

En la Tabla III se muestra la influencia del tiempo de residencia del agua residual sobre la eliminación de las diferentes variables. Se observa que a medida que aumenta el tiempo de residencia aumenta la eliminación de las tres variables: DQO, aromaticidad y polifenoles totales. Al ser el alpechín un agua residual con un alto contenido en materia orgánica, la eliminación de las tres variables estudiadas no es elevada (O-1, O-2 y O-3).

#### 4. DISCUSIÓN

Se presentan las bases estequiométricas y cinéticas, necesarias para el tratamiento cuantitativo de eliminación de la DQO, aromaticidad y polifenoles totales.

##### Determinación del consumo de ozono

Para el diseño de un reactor de ozonización es necesario conocer la cantidad de ozono que consu-

me un agua residual para llevar a cabo un cierto nivel de depuración. En el caso de la ozonización de un compuesto puro en agua, el consumo de ozono está íntimamente relacionado con la estequiometría de la reacción de oxidación. Sin embargo, en el caso de un agua residual compleja, como es la del presente trabajo, el valor del consumo de ozono solamente sirve para dar una idea aproximada de la cantidad de ozono requerida. Este parámetro se define como el cociente entre la materia orgánica degradable (medida como DQO, aromaticidad o polifenoles totales) y el ozono consumido, es decir:

$$b = \frac{Q_l ([MO]_{ent} - [MO]_{sal})}{\frac{F_g}{\pi} (pO_{3ent} - pO_{3sal})} \quad [1]$$

donde  $Q_l$  es el caudal volumétrico de agua residual (l/h),  $[MO]_{ent}$  es la concentración de materia orgánica en la corriente de entrada (g/l en el caso de la DQO y polifenoles totales y unidades de absorbancia en el caso de la aromaticidad),  $[MO]_{sal}$  es la concentración de materia orgánica en la corriente de salida (mismas unidades que  $[MO]_{ent}$ ),  $F_g$  es el caudal molar total de corriente gaseosa alimentada al reactor (mol/h),  $\pi$  es la presión total (kPa),  $pO_{3ent}$  es la presión parcial de ozono en la corriente gaseosa suministrada al reactor (kPa) y  $pO_{3sal}$  es la presión parcial de ozono en la corriente gaseosa a la salida del reactor (kPa).

Con la ecuación [1], se ha calculado para cada experimento y con cada variable de estudio el valor de la estequiometría global o consumo de ozono, dando como resultado unos valores medios de 57.2 g DQO/mol  $O_3$ , 2.9 un. Abs/mol  $O_3$  y 3.3 g Polif./mol  $O_3$  para DQO, aromaticidad y polifenoles totales respectivamente.

#### Modelo cinético

A continuación, se desarrolla un modelo cinético para simular el reactor empleado en esta investigación y a partir del mismo deducir las constantes cinéticas aparentes para cada una de las variables estudiadas. A la vista del tipo de reactor empleado (columna de burbujeo con recirculación de la fase líquida) cabe hacer las siguientes consideraciones: a) el alto caudal de recirculación comparado con el volumen del reactor y el elevado tiempo de residencia induce a pensar que para la fase líquida el tipo de flujo que mejor se adapta sería el de mezcla perfecta; b) al no llevar el sistema experimental ningún dispositivo para mezclar la fase gas con la líquida, o lo que es lo mismo, al ascender libremente las burbujas de gas desde la placa porosa hasta la superficie libre del líquido sin posibilidad de retromezcla, el modelo de flujo más adecuado para la fase gas es el de

flujo pistón. En este caso la bibliografía proporciona la ecuación de diseño (Levenspiel, 1986):

$$V = \frac{F_g}{\pi} \int_{P_{sal}}^{P_{ent}} \frac{dp_{O_3}}{-r_{O_3}} \quad [2]$$

donde V es el volumen del reactor (litros),  $p_{O_3}$  es la presión parcial de ozono en cualquier punto del reactor (kPa) y  $-r_{O_3}$  la velocidad de reacción química en cualquier punto del reactor (mol/l.h).

Conviene señalar que el término  $-r_{O_3}$  en principio dependerá tanto de la concentración de materia orgánica (medida como DQO, aromaticidad o polifenoles) como de la presión parcial de ozono en la fase gas. Aunque la fase líquida se considera que tiene una composición uniforme en todo el reactor, la composición de la fase gas varía a lo largo del mismo. Por ello, dicho término no puede salir de la integral. Si tenemos en cuenta que las reacciones entre el ozono y los compuestos orgánicos suelen ser de segundo orden global (primer orden respecto de cada reaccionante) (Hoigne y Bader, 1983; Benítez *et al.*, 1997), el término  $-r_{O_3}$  vendrá dado por:

$$-r_{O_3} = k_{MO} [MO] [O_3] \quad [3]$$

donde [MO] es la concentración de materia orgánica medida como DQO, aromaticidad o polifenoles totales,  $[O_3]$  es la concentración de ozono en disolución (mol/l) y  $k_{MO}$  es la constante cinética referida a cada variable de estudio.

Por otra parte, la concentración de ozono en la fase líquida está relacionada con la correspondiente de la fase gas por la ley de Henry (Sotelo y *col.*, 1989):

$$p_{O_3} = H [O_3] \quad [4]$$

donde H es la constante de Henry, que para las condiciones experimentales toma un valor de 11395 kPa.l/mol.

Por tanto, sustituyendo estas dos últimas ecuaciones en la ecuación [2] e integrando, se obtiene:

$$k_{MO} = \frac{F_g H}{\pi V [MO]} \ln \frac{p_{O_{3ent}}}{p_{O_{3sal}}} \quad [5]$$

A continuación a partir de los datos obtenidos en cada experimento y con cada variable se ha calculado el valor de la constante cinética, observando que estas constantes para cada variable son bastantes similares, corroborando el modelo de diseño supuesto. Con los datos obtenidos se ha calculado el valor medio y la varianza en cada caso. En la Tabla IV se muestra las constantes cinéticas deducidas para cada variable en la ozonización de alpechín.

Tabla IV  
Valores de las constantes cinéticas aparentes para cada experimento

Exp.	$k_{DQO}$	$k_A \cdot 10^2$	$k_{PT} \cdot 10^3$
O-1	17.45	7.66	1.56
O-2	16.26	6.97	1.38
O-3	14.92	8.11	2.29
O-4	12.41	5.99	1.73
O-5	15.68	7.35	1.63
Valor medio	15.34	7.22	1.72
Varianza	1.68	0.72	0.31
	l/g DQO.h	h <sup>-1</sup>	l/g polif.h

## 5. CONCLUSIONES

La ozonización de alpechín alcanza reducciones muy bajas de la demanda química de oxígeno. Sin embargo, es un procedimiento eficaz para la reducción del contenido de compuestos polifenólicos, con vistas a una posterior depuración por vía biológica. El consumo de ozono respecto de la DQO, polifenoles totales y aromaticidad resulta ser de 57.2 g DQO/mol  $O_3$ , 3.3 g polif./mol  $O_3$  y 2.9 un. abs/mol  $O_3$ . La cinética de la reacción es de segundo orden global (primer orden respecto de cada reaccionante), con unas constantes cinéticas cuyos valores son 15.34 l/g DQO.h, 1.72 l/g polif.h y 7.22 h<sup>-1</sup>.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT (Proyecto AMB 97-0339) y por la Junta de Extremadura (Proyecto IPR 98A014). J. R. Domínguez agradece al M.E.C. la Beca de Formación de Personal Investigador para la realización de esta investigación.

## BIBLIOGRAFÍA

- Annesini, M. C. y Gironi, F. (1991).—«Olive oil mill effluent: Ageing effects on evaporation behaviour». *Water Res.* 25(9), 1157-1160.
- APHA (1985).—«Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th edn».—American Public Health Assoc., Washington, D.C.
- Beccari, M., Bonemazzi, F., Majone, M. y Riccardi, C. (1996).—«Interaction between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents». *Water Res.*, 30(1), 183-189.
- Benítez, F. J., Beltrán-Heredia, J., Acero, J. L. y Pinilla, M.<sup>ª</sup>L. (1997).—«Ozonation kinetics of phenolic acids present in wastewater from olive oil mills». *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(3), 638-644.

- Borja, R., Martín, A., Maestro, R., Alba, J. y Fiestas, J. A. (1992).—«Enhancement of the anaerobic digestion of olive mill wastewater by the removal of phenolic inhibitors».—*Process Biochem.*, **27**, 231-237.
- Box, J. D. (1983).—«Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters».—*Water Res.*, **17**(5), 511-525.
- Chakchouk, M., Hamdi, M., Foussard, J. N. y Debellefontaine, H. (1994).—«Complete treatment of olive mill wastewaters by a wet air oxidation process coupled with a biological step».—*Environ. Technol.*, **15**, 323-332.
- Fiestas, J. A. y Borja, R. (1992).—«Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain».—*Grasas y Aceites*, **43**(2), 101-106.
- González, F. J., Verdejo, T. y Martín, F. (1992).—«Characterization of wastes from olive and sugarbeet processing industries and effects of their application upon the organic fraction of agricultural soils».—*Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **46**, 213-222.
- Hamdi, M. (1993).—«Future prospects and constraints of olive oil mill wastewaters use and treatment: a review».—*Bioprocess Eng.*, **8**(5-6), 209-214.
- Hoigne, J. y Bader, H. (1983).—«Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water».—*Water Res.*, **17**(2), 173-183.
- Janer del Valle, L. (1980).—«Contaminación de las aguas por el alpechín y posibles soluciones al problema».—*Grasas y Aceites*, **31**(4), 273-279.
- Kolthoff, I. M. y Belcher, R. (1957).—«Volumetric Analysis, Vol. III, Interscience Publishers.—New York.
- Levenspiel, O. (1986).—«El Omnilibro de los reactores químicos».—Ed. Reverté, Barcelona.
- Ranalli, A. (1992).—«New biological methods for the treatment of the oil mill wastewaters from industrial processing of the olive fruits».—*Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **69**, 267-273.
- Sáez, L., Pérez, J. y Martínez, J. (1992).—«Low molecular weight phenolics attenuation during simulated treatment of wastewaters from olive oil mills in evaporation ponds».—*Water Res.*, **26**(9), 1261-1266.
- Saviozzi, R., Riffaldi, R., Levi-Minzi, A., Scagnozzi y Vianni, G. (1993).—«Decomposition of vegetation - water sludge in soil».—*Bioresource Technol.*, **44**, 223-228.
- Sotelo, J. L., Beltrán, F. J., Benítez, F. J., Beltrán-Heredia, J. (1989).—«Henry's law constant for the ozone-water system».—*Water Res.*, **23**(10), 1239-1246.
- Torres, M., Zamora, M. A. y Esteban, E. (1980).—«Aspectos a considerar en el empleo del alpechín como fertilizante II. Ensayos en macetas».—*Anales de Edafología y Agrobiología*, **39**(7-8), 1379-1384.
- Velioglu, S. G., Curi, K. y Camlilar, S. R. (1992).—«Activated sludge treatability of olive oil-bearing wastewater».—*Water Res.*, **26**(10), 1415-1420.

Recibido: Marzo 1999  
Aceptado: Septiembre 1999