

Tratamiento biológico aerobio de alpechín depurado previamente con ozono

Por Jesús Beltrán de Heredia Alonso*, Joaquín Torregrosa Antón, Juan García Rodríguez,
María del Pilar Ramos Viseas 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 biológico aerobio de alpechín depurado previamente con ozono.

En el presente trabajo se ha estudiado la oxidación biológica aerobia por lodos activos de las aguas residuales de almazaras (alpechín) que previamente habían sido depuradas por una etapa química mediante ozono. La evolución del proceso biológico fue seguida midiendo la concentración de sustrato (en términos de demanda química de oxígeno), la concentración de biomasa (medida como sólidos en suspensión volátiles) y el contenido en compuestos polifenólicos totales. Se realiza un estudio cinético basado en el modelo de Contois que, aplicado a los datos experimentales, permite calcular los parámetros cinéticos específicos de este modelo. La ecuación deducida para el consumo de sustrato es $q = 17.0 S / (18.2 X + S_0 X)$, g DQO/gSSV. día. Al mismo tiempo se han determinado otros parámetros biológicos de interés como son el coeficiente de rendimiento celular y la constante cinética correspondiente al metabolismo endógeno, obteniéndose unos valores de 0.214 g SSV/g DQO y 0.167 día⁻¹, respectivamente.

PALABRAS-CLAVE: Alpechín - Cinética - Degradación biológica aerobia - Lodo activo - Oxidación química - Ozonización.

SUMMARY

Aerobic biological treatment of olive mill wastewater previously treated by an ozonation stage.

In the present work, the degradation of olive mill wastewaters previously treated by an ozonation stage has been studied by an aerobic biological oxidation. The substrate evolution (based on chemical oxygen demand), biomass (measured as volatile suspended solids) and total polyphenolic contents were followed during each experiment. A kinetic study is performed by using the Contois model, which applied to the experimental data, provides the specific kinetic parameters of this model. The deduced kinetic equation for the consume of substrate is $q = 17.0 S / (18.2 X + S_0 X)$ g COD/gVSS. day. Moreover, others interesting biological parameters like the cellular yield coefficient and the kinetic rate constant for the endogenous metabolism were determined, obtaining a values of 0.214 g VSS/g COD and 0.167 day⁻¹, respectively.

KEY-WORDS: Activated sludge - Aerobic biological degradation - Chemical oxidation - Kinetics - Olive mill wastewater - Ozonation.

1. INTRODUCCIÓN

En la última década se han realizado numerosas investigaciones sobre la depuración del alpechín

(Fiestas y Borja, 1992; Hamdi, 1993). La mayoría de los trabajos se han centrado en el tratamiento biológico anaerobio y, en menor medida, en la depuración biológica aerobia. De los mismos se desprenden las siguientes conclusiones: al ser el alpechín un residuo de alta carga orgánica el tratamiento por excelencia debería ser la digestión anaerobia (mayor eficacia en la eliminación de DQO, baja producción de lodos, con el aprovechamiento del biogas no tiene costes de operación, bajo mantenimiento, etc.), sin embargo, la presencia de compuestos polifenólicos o de ácidos grasos libres que son fuertes inhibidores del proceso anaeróbico lleva a importantes problemas de operación en los digestores dando lugar a serias situaciones de inestabilidad (Hamdi, 1996). Los procesos biológicos aerobios presentan mayores costes de operación, mantenimiento e instalación que la digestión anaerobia, además de la alta producción de lodos y la necesidad de aportar nutrientes (especialmente nitrógeno), etc., si bien los problemas de operación relativos a la inhibición del proceso por los compuestos anteriormente mencionados son considerablemente menores. En este grupo de investigaciones se ha empleado bacterias, hongos y levaduras, bien con el objetivo de depurar totalmente el alpechín o de ser un proceso previo a la digestión anaerobia. A continuación se resumen las conclusiones más significativas de los artículos publicados en la última década sobre depuración biológica aerobia.

Así, Bambalov y col. (1989) estudiaron la acción de un grupo de levaduras de la familia de las *Saccharomyces* sobre el alpechín llegando a la conclusión de que la fermentación alcohólica no era un procedimiento de interés económico aplicado debido a la toxicidad del sustrato y los bajos rendimientos en alcohol alcanzados.

Maestro y col. (1991) tratando el alpechín con microorganismos aerobios específicos redujeron en 5 días de operación la DQO en un 56%, los polifenoles totales en un 66%, los o-difenoles en un 83% y los m-difenoles en un 80%. El tratamiento anaerobio posterior eliminó la DQO hasta el 92% y las constantes cinéticas fueron 5 veces más elevadas que para el alpechín sin tratamiento previo.

Borja y col. (1991) estudiaron la depuración por lodos activos de las aguas de condensación del pro-

ceso de concentración térmica del alpechín. En 7 días de tratamiento se redujo la DQO de 5 g/l a 0.1 g/l. Los resultados se ajustaron al modelo cinético de Monod obteniéndose los siguientes valores de q_{max} y K_s de 3.14 g DQO/g SSV.día y 0.39 g DQO/l, respectivamente.

Hamdi y col. (1991 a, b) y Hamdi y Ellouz (1992 a, b) emplearon el hongo *Aspergillus niger* para la degradación de alpechín. Así después de 72 horas de fermentación se eliminó el 61% de la DQO, el 58% de los polifenoles totales y se produjo un contenido en biomasa proteica de 5 g/l.

Martínez y col. (1992) estudiaron la evolución de los compuestos polifenólicos individuales durante la degradación de alpechín por *Aspergillus terreus*. En general, la eliminación de estos compuestos fue muy elevada, entre el 40% y el 90%. Así por ejemplo, el ácido vanílico se redujo en un 40%, el ácido p-hidroxibenzoico en un 55%, el ácido protocatéuico en un 66% y el ácido p-cumárico en un 91%. Sin embargo, el contenido de polifenoles totales (medido con el reactivo Folin-Ciocalteu solamente se redujo en un 42%.

Ranalli (1992 a, b) analizó el efecto de diferentes formulaciones comerciales de microorganismos para la degradación de alpechín. Los resultados en cuanto a la reducción de la DQO dependían en gran medida del tipo de complejo microbiano utilizado. Así la DQO se redujo de 42.8 g/l a valores entre 3 y 23 g/l después de 30 días de tratamiento.

Sayadi y Ellouz (1992, 1993) empleando varias especies de hongos, *Phanerochaete chrysosporium*, *Dichomitus squalens*, *Phlebia radiata*, etc., consiguieron reducir en 20 días de tratamiento la DQO y el color hasta un 73% y 65% de su valor original, respectivamente.

Martínez y col. (1993) estudiaron la acción de dos especies de microorganismos, *Bacillus pumilus* y *Aspergillus terreus*, sobre la depuración de alpechín. Con esta última especie se alcanzaron, en 6 días de incubación, reducciones de DQO y DBO₅ del 39% y del 56%, respectivamente. Observaron un efecto de inhibición que se reflejó en correlaciones empíricas, para la DQO y DBO₅, que relacionan el grado de depuración alcanzado en función de la dilución inicial de alpechín. Así mismo, se determinó la eliminación de los compuestos polifenólicos individuales, que varió desde un orden del 20% (para el siringaldehído y el alcohol vanílico) hasta más del 90% (ácidos cafeico, p-cumárico o protocatéuico).

Gharsallah (1993) estudió el crecimiento de varias especies de levaduras (*Candida krusei*, *Saccharomyces chevalerie* y *Saccharomyces rouxii*) en alpechín. Al cabo de 1 mes de incubación se redujo la DBO₅ entre el 40% y el 50%. La concentración de proteína se elevó hasta los 3.35 g/l. Así mismo, se estudió la acción de *S. rouxii* sobre un medio de cultivo sintético conteniendo varios compuestos polifenólicos, la mayoría de los polifenoles (ácidos

ferúlico, protocatéuico, siríngico y verátrico) no presentaban ningún efecto inhibitorio, a excepción de los ácidos cinámico y vanílico.

Con el objetivo de mejorar la eficacia de la depuración biológica aerobia se ha propuesto el empleo del ozono como agente oxidante previo a la etapa biológica (Rice y Browning, 1981). Este compuesto presenta elevadas propiedades electrofílicas por lo que es especialmente reactivo con los compuestos aromáticos. Así, la constante cinética de la reacción entre el ozono y los ácidos protocatéuico, vanílico y cafeico tiene un valor de $1.57 \cdot 10^6$ l/mol.s (Benítez y col., 1993), $3.94 \cdot 10^6$ l/mol.s (Benítez y col., 1994) y $4.95 \cdot 10^6$ l/mol.s (Benítez y col., 1997), respectivamente, mientras que por ejemplo las constantes cinéticas de la ozonización de sacarosa y del ácido acético tienen un valor de 0.12 l/mol.s (Hoigné y Bader, 1983 a) y $3 \cdot 10^5$ l/mol.s (Hoigné y Bader, 1983 b). Debido a esta reactividad tan específica, el uso de este agente químico, incluso en pequeñas cantidades, puede resultar muy eficaz para la eliminación de los compuestos polifenólicos (y también de los ácidos grasos con dobles enlaces) presentes en el alpechín. En un trabajo anterior, se estudió la ozonización de alpechín en un reactor continuo, determinando los niveles de degradación de DQO, aromaticidad y polifenoles totales, el consumo de ozono respecto de cada una de estas variables y la cinética del proceso de ozonización (Beltrán de Heredia y col., 2000). En el presente trabajo se estudia la oxidación biológica aerobia con lodos activos del alpechín que previamente ha sido depurado por ozono. El estudio pretende analizar la influencia de la etapa previa de ozonización y las variables operativas sobre los niveles de degradación de la materia orgánica en el proceso biológico y deducir las constantes aparentes de velocidad mediante la aplicación de un modelo cinético, tomando como variables de seguimiento de las reacciones la DQO, la concentración de biomasa y el contenido en polifenoles totales. La importancia de estas determinaciones reside en que tales parámetros permiten llevar a cabo el diseño y la optimación de los equipos y reactores que se han de utilizar posteriormente en las plantas de tratamiento de aguas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El alpechín se ha obtenido de la almazara 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 muestra 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).

Tabla I
Características físico-químicas del alpechín

Parámetro	Valor
pH	4.84
DBO ₅	52.00
DQO	95.00
Nitrógeno Kjeldahl	0.390
Polifenoles Totales	2.25 ^{a)}
Fósforo	1.90
Sólidos Totales	130.3
Sólidos Disueltos Totales	63.26
Sólidos Disueltos Minerales	21.17
Sólidos Suspensión Totales	67.07

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

2.1. Etapa de ozonización

Los experimentos correspondientes al pretratamiento con ozono se realizaron en una instalación que básicamente consta de una columna cilíndrica de 12 cm de altura y 11 cm de diámetro que funciona en régimen continuo tanto para el gas y como para el 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 dispone de una camisa de refrigeración-calefacción que permite ajustar la temperatura a 20°C con una desviación inferior a $\pm 0.5^\circ\text{C}$. 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 60 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. En un artículo anterior (Beltrán de Heredia y col., 2000) se describe con más detalle la parte experimental de los experimentos de ozonización.

2.2. Etapa aerobia

Los experimentos correspondientes a la etapa biológica aerobia se llevaron a cabo en un fermenta-

dor discontinuo de 2 l de capacidad, que presentaba aberturas para la entrada y salida de aire, medida de temperatura, toma de muestras, medida de oxígeno disuelto y control del pH. El biorreactor estaba sumergido en un baño termostático con los elementos necesarios para mantener la temperatura constante a 28°C con una desviación inferior a $\pm 0.5^\circ\text{C}$. El aire se alimentó al reactor por medio de un compresor con un caudal constante de 40 l/h, medido a temperatura ambiente, y se dispersaba en el medio de reacción a través de un difusor cerámico.

Como el alpechín no contiene suficiente cantidad de microorganismos para llevar a cabo la degradación aerobia, éstos se tomaron de la balsa de aireación de lodos activos de una planta depuradora de aguas residuales urbanas. Estos microorganismos se sometieron a un proceso previo de aclimatación al alpechín. Ésta se realizó cargando el fermentador con 1 litro de lodos activos y realizando experimentos con sucesivas adiciones de alpechín diluido, de 5 a 95 g DQO/l, hasta constancia en la degradación alcanzada en la DQO al final del experimento. Cada uno de estos ensayos de aclimatación se llevaron a cabo en 7 días. Una vez terminada la fase de aclimatación se realizaron los experimentos de degradación aerobia. Así, se cargó el reactor con un 1 litro del agua residual y la cantidad deseada de biomasa aclimatada, las concentraciones de sustrato y de biomasa se indican en la Tabla III. Con el fin de mantener una proporción de nutrientes en la relación de DQO/N/P = 100/5/1 y ser el alpechín deficitario en nitrógeno, se adicionó la cantidad de nitrógeno necesaria en forma de urea. Los experimentos de depuración se llevaron a cabo durante un tiempo total de 7 días.

Las variables operativas utilizadas en esta investigación fueron la concentración inicial de DQO y de microorganismos (medidos como sólidos en suspensión volátiles) así como la diferente intensidad de la fase de pretratamiento con ozono. Cada día se sacaba una muestra de 25 ml del reactor en la que se determinaba la concentración de DQO, de biomasa y de polifenoles totales.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Etapa previa de ozonización

En una primera fase el alpechín fue sometido a una etapa de oxidación química con ozono en el reactor continuo descrito anteriormente. En la Tabla II se muestran las condiciones de los experimentos de ozonización, así como la composición del agua resultante. Cada una de estas aguas se sometió a un proceso de depuración biológica aerobia.

Tabla II
Resumen de la etapa previa de ozonización

Experimento	τ_R	%O ₃	DQO _{final}	PT _{final}
O-1	1.8	1.21	81.4	1.40
O-2	2.9	1.19	76.6	1.21
O-3	8.7	1.30	69.7	0.84
O-4	8.7	0.65	90.5	1.04
O-5	8.7	0.35	91.9	1.19
	h	%	g/l	g/l

3.2. Etapa biológica aerobia

En la Tabla III se indican las condiciones de los experimentos realizados así como las reducciones logradas en la DQO y los polifenoles totales, así mismo se muestra la concentración de biomasa alcanzada al final del experimento. De la misma se pueden realizar las siguientes observaciones: la eliminación de DQO es elevada en todos los casos, mostrándose un aumento de la misma al disminuir la DQO inicial del experimento (Exptos. OB-1, OB-2, OB-3, OB-4), lo que indica un cierto grado de inhibición; la reducción final de DQO no varía significativamente en los experimentos realizados con diferente concentración inicial de biomasa (Exptos. OB-4, OB-9, OB-10). En cuanto al efecto de la intensidad de la etapa previa con ozono (Exptos. OB-4, OB-5, OB-6, OB-7, OB-8), se observa muy poca variación en la degradación final de DQO. Por lo que se refiere a los polifenoles totales, su eliminación final es muy elevada (próxima al 90% o superior) e independiente tanto de la concentración inicial de DQO como de biomasa e intensidad del pretratamiento.

Tabla III
Resumen de los experimentos de depuración biológica aerobia

Expto.	Expto. previo	DQO ₀	X ₀	X _{DQO}	X _{PT}	X _{final}
OB-1	O-2 diluido al 25%	20.9	0.64	85.5	98.5	1.20
OB-2	O-2 diluido al 50%	35.4	1.03	79.2	97.2	1.95
OB-3	O-2 diluido al 75%	42.3	1.33	81.9	96.1	3.04
OB-4	O-2	76.6	1.65	71.6	94.8	6.03
OB-5	O-1	81.4	1.69	72.5	93.1	3.12
OB-6	O-3	69.7	1.45	66.5	87.5	2.10
OB-7	O-4	90.5	1.13	66.1	83.1	4.58
OB-8	O-5	91.9	2.96	65.4	92.3	4.25
OB-9	O-2	76.6	0.18	66.6	88.2	5.40
OB-10	O-2	76.6	3.95	71.0	86.8	7.14
		gDQO/l	gSSV/l	%	%	gSSV/l

Como ejemplo de un experimento, en la Figura 1 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de estas variables en el experimento OB-4. Puede apreciarse, como cabría esperar, un descenso continuo en la DQO. La concentración de biomasa tiene un crecimiento importante hasta alcanzar un máximo para luego descender. Esta evolución coincide con el desarrollo habitual seguido por una población de microorganismos en un medio de cultivo en el que las condiciones son favorables. Pueden distinguirse tres etapas características: etapa de crecimiento exponencial o fase logarítmica, etapa en la que las velocidades de crecimiento y desaparición se igualan o fase estacionaria y etapa de reducción del contenido de biomasa o fase de metabolismo endógeno. En este caso, la fase inicial de latencia, observada por otros investigadores en este tipo de estudios, no se aprecia debido a que, como se ha descrito, los microorganismos se habían sometido a un proceso previo de aclimatación. La curva de polifenoles totales presenta una forma especial debido a dos circunstancias: por una parte existe un proceso de metabolismo competitivo entre los compuestos polifenólicos y los restantes componentes del alpechín (principalmente azúcares) y, por otra, los compuestos polifenólicos son más difíciles de biodegradar. Por eso, la curva de estos compuestos presenta un período (de aproximadamente 2 días) en la que su concentración se reduce muy poco. Posteriormente, coincidiendo con la fase estacionaria de los microorganismos y con una reducción importante de la DQO, tiene lugar una disminución de tipo exponencial hasta alcanzar una elevada eliminación final. El hecho de que esta reducción sea del orden del 90% o mayor, indica que este tipo de compuestos son fácilmente metabolizados por la biomasa y, por tanto, no deben ser los responsables de la inhibición que más adelante se observará al realizar el estudio cinético. En los restantes experimentos se han observado tendencias similares para las tres variables.

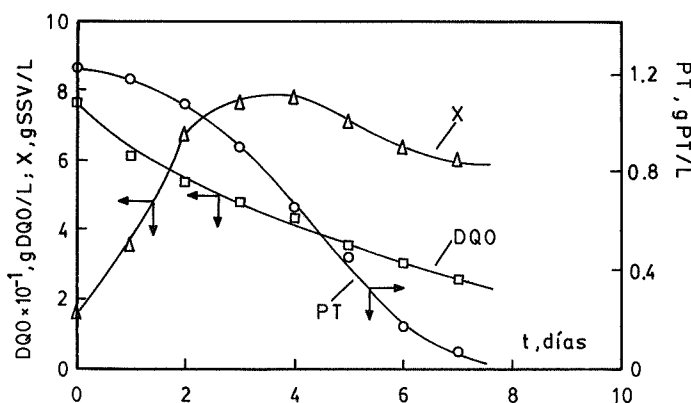


Figura 1
Evolución de la DQO, contenido en polifenoles totales y biomasa en el experimento OB-4

3.3. Estudio cinético

De todos los modelos cinéticos descritos en la bibliografía para interpretar los resultados de la fermentación de sustratos orgánicos complejos por vía aerobia, el que mejor resultado a dado en esta investigación ha sido el de Contois (1959), que propone la siguiente ecuación:

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

donde q es la velocidad específica de desaparición de sustrato, g DQO/g SSV.día, q_{\max} es la velocidad máxima de degradación de sustrato, g DQO/g SSV.día, k_c , es la constante de saturación, g DQO/g SSV, X es la concentración de microorganismos (medida como g SSV/l) y S es la concentración de sustrato (medido como g DQO/l).

Para deducir los parámetros cinéticos específicos q_{\max} y k_c y así comprobar la validez de la ecuación, se realiza la linealización de Lineweaver-Burk (Bailey y Ollis, 1986):

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{k_c \cdot X}{q_{\max} \cdot S} \quad [2]$$

Además, es necesario calcular previamente q a cada tiempo de reacción, que viene definido por la expresión:

$$q = -\frac{dS}{X \cdot dt} \quad [3]$$

El término dS/dt se ha calculado mediante un ajuste de regresión polinómica y posterior derivación. Por último, q se calcula dividiendo $-dS/dt$ para cada tiempo de reacción por la concentración de microorganismos correspondiente a ese momento. Como ejemplo en la Tabla IV se muestran los datos obtenidos para el experimento OB-4. Puede observarse como en este caso la velocidad de desaparición de sustrato ($-dS/dt$) disminuye gradualmente hasta alcanzar una velocidad prácticamente nula, un efecto similar se observa con la velocidad específica, q .

A continuación, se realiza la representación gráfica de $1/q$ frente a X/S de acuerdo con la ecuación [2]. En la Figura 2 se muestra esta representación para la serie de experimentos en los que se modificó la concentración inicial de sustrato (Exptos. OB-1, OB-2, OB-3, OB-4), puede observarse que los puntos de todas las series se sitúan sobre rectas de ordenada en el origen prácticamente nula y pendiente positiva y creciente con la concentración inicial de sustrato. En los demás experimentos, los resultados también se ajustaron muy satisfactoriamente a la ecuación [2]. En la Tabla V se muestran las constantes cinéticas deducidas para cada experimento.

Tabla IV
Datos cinéticos del experimento OB-4 tomado como ejemplo

Tiempo	X	S	-dS/dt	q	$\int_0^t X dt$
0	1.65	76.6	10.03	6.08	0
1	3.57	61.3	9.10	2.55	2.72
2	6.73	53.8	8.17	1.21	7.88
3	7.65	48.2	7.24	0.94	14.96
4	7.78	44.1	6.31	0.81	22.86
5	7.11	35.6	5.38	0.76	30.47
6	6.38	30.5	4.45	0.70	37.10
7	6.03	25.7	3.51	0.58	43.02
días	gSSV/l	gDQO/l	gDQO/l día	gDQO/gSSV día	gSSV día/l

Puede observarse que la pendiente de la recta, k_c/q_{\max} , aumenta con la concentración inicial de sustrato (Exptos. OB-1, OB-2, OB-3, OB-4), o lo que es lo mismo, la razón de constantes biocinéticas q_{\max}/k_c disminuye con esa variable. Este hecho pone claramente de manifiesto un fenómeno de inhibición por sustrato del alpechín para la depuración biológica (Martínez y col., 1993). En el caso de la serie de experimentos en los que se modificó la concentración inicial de biomasa (Exptos. OB-4, OB-9, OB-10), la pendiente toma un valor bastante similar lo cual indica que no se aprecia, en el rango de concentraciones del presente trabajo, ningún fenómeno de inhibición por producto de fermentación. Para la serie de experimentos en la que se modificó la intensidad del pretratamiento químico con ozono (Exptos. OB-4, OB-5, OB-6, OB-7, OB-8) igualmente no se aprecia ninguna variación en la pendiente de las rectas con el diferente tratamiento químico previo. El hecho de que la ordenada en el origen resulte en todos los casos, en valor absoluto, muy pequeña indica que el término S puede despreciarse frente a $k_c \cdot X$ en el denominador de la ecuación [1].

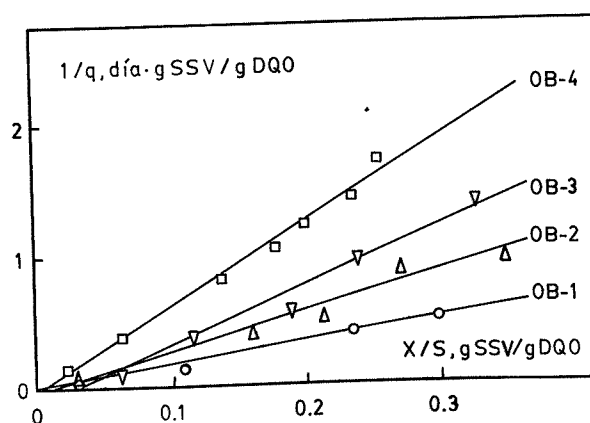


Figura 2
Determinación de los parámetros cinéticos según el modelo de Contois

Tabla V
Valores de las constantes cinéticas para cada experimento

Expto.	S ₀	X ₀	1/q _{max}	k _c /q _{max}	Y _{X/S}	k _d
OB-1	20.9	0.64	0.007	1.69	0.268	0.402
OB-2	35.4	1.03	-0.067	3.09	0.215	0.161
OB-3	42.3	1.33	-0.219	4.58	0.167	0.150
OB-4	76.6	1.65	0.044	5.57	0.310	0.228
OB-5	81.4	1.69	0.002	4.36	0.258	0.302
OB-6	69.7	1.45	-0.072	6.01	0.253	0.301
OB-7	90.5	1.13	0.019	5.28	0.183	0.216
OB-8	91.9	2.96	0.015	5.96	0.269	0.270
OB-9	76.6	0.18	0.011	5.33	0.253	0.186
OB-10	76.6	3.95	-0.014	5.31	0.242	0.182
	gDQO/l	gSSV/l	día gSSV/g DQO	día	gSSV/gDQO	día ⁻¹

En la Figura 3 se ha realizado la representación de la ecuación [2] para todos los experimentos (excepto los que se realizaron con alpechín preozonizado diluido) (Exptos. OB-4, OB-5, OB-6, OB-7, OB-8, OB-9, OB-10), puede observarse que los puntos de todas las series se sitúan sobre una única recta de ordenada en el origen prácticamente nula y pendiente positiva, de valor 5.45 día.

Por último, con el fin de encontrar una relación empírica entre el cociente de constantes cinéticas k_c/q_{max} y la concentración inicial de sustrato, se propone una expresión lineal del tipo:

$$\frac{k_c}{q_{max}} = k_0 + k_1 S_0 \quad [4]$$

La representación gráfica, mostrada en la Figura 4, de los datos de los Exptos. OB-1, OB-2, OB-3 y el global del conjunto de los Exptos. OB-4, OB-5, OB-

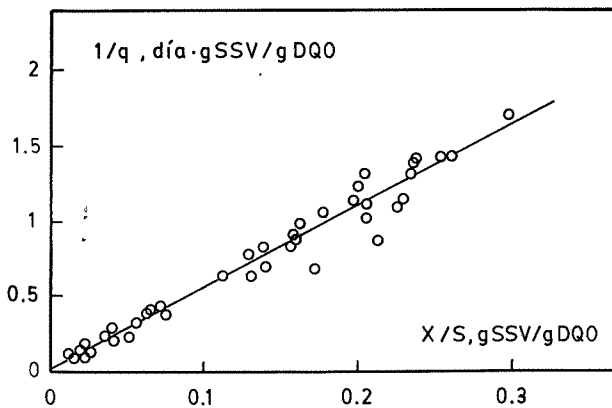


Figura 3
Representación de la ecuación [2] para los experimentos OB-4 a OB-10.

6, OB-7, OB-8, OB-9 y OB-10 (valor de k_c/q_{max} igual a 5.45 día) conduce a una línea recta cuyo ajuste por regresión de mínimos cuadrados da lugar a los valores de k₀ = 1.07 día y k₁ = 5.88 · 10⁻² l.día/g DQO. Por tanto, la ecuación [1], incluyendo los valores calculados de k₀ y k₁, y reordenada queda de la siguiente manera:

$$q = 17.0 \frac{S}{18.2X + S_0 X} \quad [5]$$

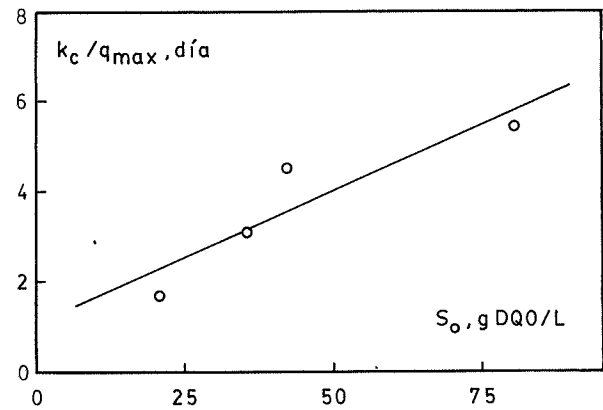


Figura 4
Determinación de k₀ y k₁ (ecuación [4])

Otros parámetros fundamentales en el diseño de plantas de tratamiento biológico por lodos activos son el coeficiente de rendimiento celular Y_{X/S} (g SSV/g DQO) y la constante cinética del metabolismo endógeno k_d (día⁻¹) (Metcalf-Eddy, 1994). Estas constantes están relacionadas con la velocidad de crecimiento celular μ y la velocidad de consumo de sustrato q por medio de la ecuación:

$$\mu = Y_{X/S} \cdot q - k_d \quad [6]$$

donde μ es la velocidad específica de crecimiento de microorganismos (día⁻¹) y viene definida por:

$$\mu = \frac{dX}{X \cdot dt} \quad [7]$$

Si se sustituye en [6] las definiciones de q (ecuación [3]) y de μ (ecuación [7]), se simplifica y se integra desde el instante inicial (S₀, X₀) hasta cualquier tiempo de reacción se deduce:

$$X - X_0 = Y_{X/S}(S_0 - S) - k_d \int_0^t X dt \quad [8]$$

Si se linealiza la ecuación [8] de la forma:

$$\frac{X - X_0}{\int_0^t X dt} = Y_{X/S} \frac{S_0 - S}{\int_0^t X dt} - k_d \quad [9]$$

y se representa el término $(X - X_0) / \int_0^t X dt$ frente al término $(S_0 - S) / \int_0^t X dt$ debe obtenerse una recta de pendiente positiva e igual a Y_{XS} y ordenada en el origen negativa e igual, en valor absoluto, a k_d . Para el cálculo de la integral $\int_0^t X dt$, se ha realizado un ajuste polinómico de X frente a t y la posterior integración de la ecuación resultante desde el tiempo cero hasta cada tiempo de reacción da el valor de la integral para dicho tiempo. En la Tabla IV se muestran los valores de $\int_0^t X dt$ para cada tiempo de reacción en el experimento OB-4. En la Tabla V se muestran los valores de Y_{XS} y k_d calculados por ajuste de mínimos cuadrados para cada uno de los experimentos realizados, poniéndose de manifiesto que no existe ninguna relación entre los valores deducidos y las variables de operación modificadas. Un ajuste global incluyendo los datos de todos los experimentos se muestra en la Figura 5. Un ajuste por regresión lineal conduce a los valores de 0.214 g SSV/g DQO para Y_{XS} y de 0.167 día⁻¹ para k_d .

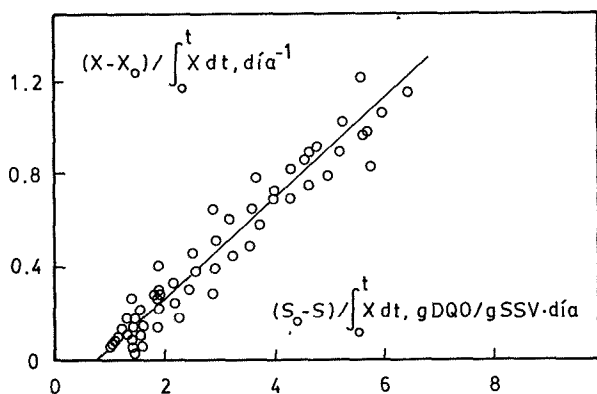


Figura 5

Determinación del coeficiente de rendimiento celular y de la constante cinética del metabolismo endógeno

4. CONCLUSIONES

El tratamiento biológico aerobio de alpechín que previamente se había sometido a una etapa de oxidación química con ozono condujo a reducciones en la DQO entre el 65% y el 72% y para los compuestos polifenólicos entre el 83% y el 95%, dependiendo de la intensidad de la etapa de ozonización. Los resultados se ajustaron aceptablemente a la ecuación cinética de Contois, calculándose los parámetros cinéticos específicos de este modelo. Asimismo se han determinado otros parámetros biológicos de interés como son el coeficiente de rendimiento celular y la constante cinética correspondiente al metabolismo endógeno.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto «Aplicación de tecnologías de oxidación química avanzada para

la mejora del rendimiento de depuración de aguas residuales» financiado por la CICYT (Proyecto AMB 97-0339) 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

- 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.
- Bambalov, G., Israilides, C. y Tanchev, S. (1989).—«Alcohol fermentation in olive oil extraction effluents».—*Biol. Wastes*, **27** (1), 71-75.
- 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** (5), 301-306.
- Benítez, F.L., Beltrán de Heredia, J. y Acero, J.L. (1993).—«Protocatechuic acid ozonation in aqueous solutions».—*Water Res.*, **27**, 1519-1525.
- 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.L., Beltrán de Heredia, J., Acero, J.L. y Pinilla, M.L. (1997).—«Ozonation kinetics of phenolic acids present in wastewater from olive oil mills».—*Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 638-644.
- Borja, R., Fiestas, J.A., Durán, M.M. y Luque, M. (1991).—«Depuración aerobia de las aguas de condensación del proceso de concentración térmica del alpechín».—*Grasas y Aceites*, **42** (6), 422-427.
- 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.
- 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.
- 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.
- Gharsallah, N. (1993).—«Production of single cell protein from olive mill wastewater by yeasts».—*Environ. Technol.*, **14** (4), 391-395.
- Hamdi, M. (1993).—«Future prospects and constraints of olive oil mill wastewaters use and treatment: a review».—*Bioprocess Eng.*, **8** (5-6), 209-214.
- Hamdi, M. (1996).—«Anaerobic digestion of olive mill wastewaters».—*Process Biochem.*, **31** (2), 105-110.
- Hamdi, M. y Ellouz, R. (1992 a).—«Use of *Aspergillus niger* to improve filtration of olive mill wastewaters».—*J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **53**, 195-200.
- Hamdi, M. y Ellouz, R. (1992 b).—«Bubble column fermentation of olive mill wastewaters by *Aspergillus niger*».—*J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **54** (4), 331-335.
- Hamdi, M., Bouhamed, H. y Ellouz, R. (1991 a).—«Optimization of the fermentation of olive mill wastewaters by *Aspergillus niger*».—*Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **36** (2), 285-288.

- Hamdi, M., Khadir, A. y García, J.L. (1991 b).—«The use of *Aspergillus niger* for the bioconversion of olive mill waste-waters».—*Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **34** (6), 828-831.
- Hoigne, J. y Bader, H. (1983 a).—«Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I. Non dissociating organic compounds».—*Water Res.*, **17** (2), 173-183.
- Hoigne, J. y Bader, H. (1983 b).—«Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. II. Dissociating organic compounds».—*Water Res.*, **17** (2), 185-194.
- 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** (4), 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».—*Bioresourc. Technol.*, **43** (3), 215-219.
- Martínez, L., Ramos-Cormenzana, A., García-Pareja, M.P. y Garrido, S.E. (1992).—«Biodegradación de compuestos fenólicos del alpechín con *Aspergillus terreus*».—*Grasas y Aceites*, **43** (2), 75-81.
- Metcalf-Eddy (1994).—«Ingeniería Sanitaria. Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales».—Ed. Labor. Barcelona.
- Ranalli, A. (1992 a).—«New biological methods for the treatment of the oil mill waste waters from industrial processing of the olive fruits».—*Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **69** (5), 267-273.
- Ranalli, A. (1992 b).—«Microbiological treatment of oil mill waste waters».—*Grasas y Aceites*, **43** (1), 16-19.
- Rice, R.G. y Browning, M.E. (1981).—«Ozone treatment of industrial wastewater».—*Pollution Technology Review* **84**, Ed. Noyes Data Corporation, New York.
- Sayadi, S. y Ellouz, R. (1992).—«Decolourization of olive mill waste-waters by the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*: involvement of the lignin degrading system».—*Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **37** (6), 813-817.
- Sayadi, S. y Ellouz, R. (1993).—«Screening of white rot fungi for the treatment of olive mill waste waters».—*J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **57** (2), 141-146.

Recibido: Junio 1999
Aceptado: Octubre 1999