

Digestión anaerobia de las aguas de lavado de aceitunas de almazara: Influencia del período de recolección sobre la cinética del proceso

Por R. Borja-Padilla, J. Alba-Mendoza y F. Hidalgo-Casado

Instituto de la Grasa (C.S.I.C.) Avda. Padre García Tejero n.º 4, 41012 - Sevilla

RESUMEN

Digestión anaerobia de las aguas de lavado de aceitunas de almazara: Influencia del período de recolección sobre la cinética del proceso.

Se ha efectuado un estudio cinético del proceso de digestión anaerobia de aguas de lavado de aceitunas de almazara, obtenidas en tres épocas diferentes de la campaña oleícola (Diciembre de 1992, Enero y Febrero de 1993). El proceso se ha realizado en un reactor discontinuo con agitación de 1 litro de volumen, con biomasa inmovilizada sobre sepiolita, a la temperatura de 35°C.

Admitiendo que globalmente el proceso de digestión anaerobia sigue una cinética de primer orden, se ajustan las parejas de datos experimentales, volumen de metano acumulado (G)-tiempo (t) a la ecuación de Roediger, determinándose los valores del coeficiente de velocidad, K_0 , para cada caso estudiado. Dentro del intervalo de concentraciones de sustrato estudiado (0.5-2.5 g DQO/l), se observa que el coeficiente de velocidad disminuye considerablemente al avanzar el período de recolección de la aceituna; los valores medios obtenidos fueron: 1.67, 1.13 y 0.75 días⁻¹, para las aguas de lavado de aceitunas correspondientes a los tres períodos de recolección considerados. De igual forma, la actividad metanogénica disminuye al aumentar el grado de maduración, aumentando estas diferencias al aumentar la concentración de sustrato en el digestor.

Los coeficientes de rendimiento de producción de metano, Y_p , oscilaron entre 0,263 (período 1) y 0,298 l CH₄/g DQO eliminada (período 3). Los porcentajes medios de eliminación de DQO fueron superiores al 64% en todos los casos.

PALABRAS-CLAVE: Aceituna - Aguas de lavado - Cinética - Depuración anaerobia - Período de recolección.

SUMMARY

Anaerobic digestion of waste waters after washing olives used for oil production: Influence of harvest time on the kinetics of the process.

A kinetic study was carried out of anaerobic digestion of waste waters after washing olives used for oil production, collected at three different harvest times (December 1992, January and February 1993). A 1-litre mixed batch bioreactor operated at 35°C and containing a sepiolite-immobilized biomass was used.

Assuming that the overall anaerobic digestion process conforms to a first-order kinetics, experimental data pairs, namely methane volume yield (G) and time (t), fit Roediger's equation, from which the rate coefficient values, K_0 , were determined in each of the situations studied. The rate coefficient considerably decreased with the harvest time, over the substrate concentration range studied (0.5-2.5 g COD/l). The average values obtained were: 1.67, 1.13 and 0.75 days⁻¹ for the waste waters corresponding to the three harvest times considered. Also, the methanogenic activity decreased with the ripening of the olives; the observed differences increased when the substrate concentration in the digester increased.

The coefficients of methane yield, Y_p , ranged between 0.263 (first harvest time) and 0.298 l CH₄/g COD removed (third harvest time). The elimination of COD exceeded 64% in all cases.

KEY-WORDS: Anaerobic digestion - Harvest time - Kinetics - Olive - Waters from washing.

1. INTRODUCCION

Generalmente la composición del efluente del proceso de elaboración del aceite de oliva virgen, denominado alpechín, está en función de la constitución del agua de vegetación de la aceituna y de las diferentes aportaciones y características de aguas de procesos que se utilizan en cada sistema de extracción.

En los últimos años se ha ido transformando la composición del alpechín en los países productores de aceite de oliva, fundamentalmente en lo que respecta a caudal de producción y carga contaminante. La causa es consecuencia de la transformación tecnológica por la que va pasando este sector, básicamente por la sustitución de los sistemas de presión por centrifugación y por los equipos de eliminación de impurezas en frutos y aceites.

El elevado aumento de caudal de este efluente y su enorme poder contaminante al medio ambiente, han motivado la investigación de innumerables procesos de depuración (Fiestas y Borja, 1992), así como el desarrollo de nuevos sistemas de elaboración que intentan disminuir la problemática de este efluente (Alba et al., 1992; Alba, 1993).

Durante las campañas oleícolas 91-92 y 92-93 se han utilizado en España plantas de centrifugación, sin adición de agua de fluidificación y con dos salidas de productos en el decanter: aceite y orujo con el agua de vegetación absorbida.

Con este nuevo sistema, el efluente de la planta estará constituido por el agua de lavado de aceite procedente de la separadora vertical, por el agua de lavado de aceitunas, o por el conjunto de ambas.

El objetivo de este trabajo es la caracterización, desde el punto de vista contaminante, de las aguas de lavado de aceitunas de almazara, estudiando la influencia del período de recolección y por tanto del grado de maduración, sobre la cinética del proceso de digestión anaerobia de las mismas. Con ello, se pretenden complementar los trabajos ya realizados en este mismo sentido, con las aguas de lavado de aceite de las separadoras centrífugas, ya que

estos líquidos pueden constituir los efluentes de los próximos años en la elaboración del aceite de oliva virgen.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Toma de muestras

Con objeto de que la muestra tomada fuese representativa de este tipo de producto, se eligió una almazara de gran capacidad que trabaja en régimen cooperativo, con una aportación media diaria de 300.000 kg de aceitunas.

La instalación de lavado de aceitunas dispone de cuatro lavadoras marca "Chia" de 25.000 kg/h en circuito cerrado de agua, con un volumen total de agua circulante de 70.000 l que se cambia diariamente.

El muestreo se realizó en tres épocas de la campaña oleícola 1992-93: Diciembre de 1992 (período 1), Enero de 1993 (período 2) y Febrero de 1993 (período 3), efectuándose la toma al final de la operación diaria de lavado.

2.2. Características de las aguas de lavado

Las características de las aguas de lavado de las aceitunas correspondientes a los tres periodos de recolección ya mencionados, se resumen en la tabla I. Los análisis de los parámetros de caracterización de estos distintos efluentes residuales se efectúan de acuerdo con el "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (American Public Health Association, 1985).

Tabla I
Características de las tres aguas de lavado utilizadas

Parámetro	Período 1	Período 2	Período 3
pH	6,8	6,6	6,1
Demanda química de oxígeno (DQO)	2,80	3,35	5,50
Sólidos totales	5,35	6,45	5,30
Sólidos minerales	3,00	4,05	1,00
Sólidos volátiles	2,35	2,40	4,30
Sólidos en suspensión totales	2,80	3,20	1,50
Sólidos en suspensión minerales	1,10	1,90	0,85
Sólidos en suspensión volátiles	1,70	1,30	0,75
Acidez volátil (ácido acético)	0,19	0,55	0,82
Alcalinidad (CaCO ₃)	0,64	0,57	0,48

Todas las concentraciones expresadas en g/l

2.3. Equipo de digestión anaerobia

El biorreactor utilizado está constituido por un recipiente de un litro de capacidad que se introduce en una cámara termostataada a la temperatura de 35°C; la biomasa se mantiene en suspensión con un sistema de agitación magnética. Para llevar a cabo este proceso, los microorganismos responsables se inmovilizan en el interior del reactor utilizando sepiolita, de tamaño comprendido entre 0.8-0.4 mm, silicato magnésico que permite la fijación de las bacterias metanogénicas (Maestrojuán y Fiestas, 1988), con objeto de evitar su pérdida en los efluentes del proceso y con ello una posible disminución de la velocidad del mismo; por otra parte, presenta una pequeña densidad aparente lo que le hace idóneo para el desarrollo de procesos de depuración en este tipo de reactores (Borja et al., 1992).

Para la determinación del volumen de metano producido durante el proceso se utiliza un depósito de 1 litro de

capacidad tipo de Mariotte, acoplado al digestor, intercambiando previamente un borboteador, perfectamente cerrado, que contiene una solución de hidróxido sódico para retener el dióxido de carbono producido durante el proceso. El metano originado desplaza al agua de los depósitos y por la medida del volumen de ésta, se conoce el metano obtenido. Otras características y detalles de este equipo están recogidas en un trabajo precedente (Borja et al., 1991).

2.4. Procedimiento experimental

La metodología para el arranque y puesta a punto del digestor anaerobio está descrita en un trabajo precedente (Borja et al., 1991). Tras un período de aclimatación de un mes, se realizan tres series de experimentos en régimen discontinuo, añadiendo volúmenes de 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35 y 0,40 litros de cada una de las tres aguas de lavado mencionadas anteriormente.

Antes de la adición de las respectivas cargas, se realiza la separación de igual volumen de líquido del biorreactor previa paralización de la agitación durante un tiempo de 2 horas, para evitar la pérdida de biomasa, cantidad que se mantiene prácticamente constante en todos los experimentos para las tres aguas de lavado utilizadas, en el valor de 10,9 g sólidos en suspensión volátiles (SSV)/l.

En la preparación de los experimentos se procede de la siguiente forma:

- Se paraliza la agitación del digestor con objeto de que decante la biomasa activa y se separe en dos fracciones el contenido del reactor: una fracción superior clarificada o "efluente" y una fracción inferior o "biomasa anaerobia".
- Se inyecta nitrógeno por una de las bocas laterales del digestor para desplazar de su interior el mismo volumen de líquido que se pretende tratar, con objeto de mantener en todo momento 1 litro de volumen en el reactor.
- Una vez tomada la muestra del interior del digestor, la adición del volumen correspondiente de agua residual se realiza por la boca superior, restituyendo la agitación, y procurando evitar la entrada de aire para mantener condiciones estrictas de anaerobiosis.

En cada ensayo se mide el volumen de metano producido diariamente, así como las DQO inicial y final, pH y acidez volátil de los efluentes. La duración de cada experimento se corresponde con el tiempo necesario para la biometanización completa de cada carga volumétrica adicionada. Todos los experimentos se realizan por duplicado.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Variación del volumen de metano con el tiempo

En las figuras 1, 2 y 3 se representan los valores del volumen de metano acumulado, G (litros, medidos a 25 °C de temperatura media y presión atmosférica) en función del tiempo (días), para los distintos volúmenes de alimentación correspondientes a las aguas de lavado de aceitunas de los periodos de recolección 1, 2 y 3, respectivamente.

A partir de los valores puntuales del volumen de metano acumulado en función del tiempo y admitiendo que, globalmente, el proceso de digestión anaerobia sigue una cinética de primer orden (Gujer and Zehnder, 1983; Winkler, 1986; Tong et al., 1989), se obtienen los coeficientes de velocidad para cada experimento realizado mediante la ecuación de Roediger (Edeline, 1980):

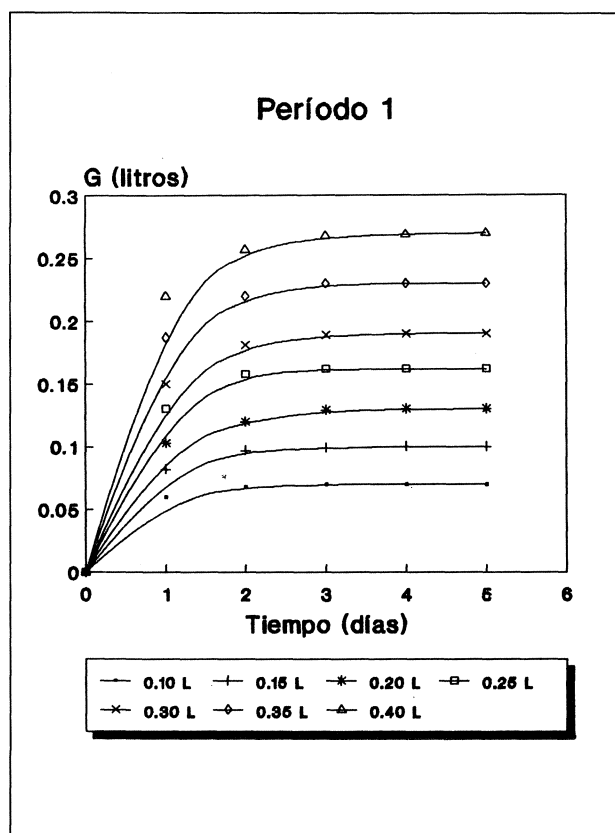


Figura 1

Volumen de metano acumulado, G (litros), en función del tiempo (días), para las aguas de lavado de las aceitunas del 1º período de recolección.

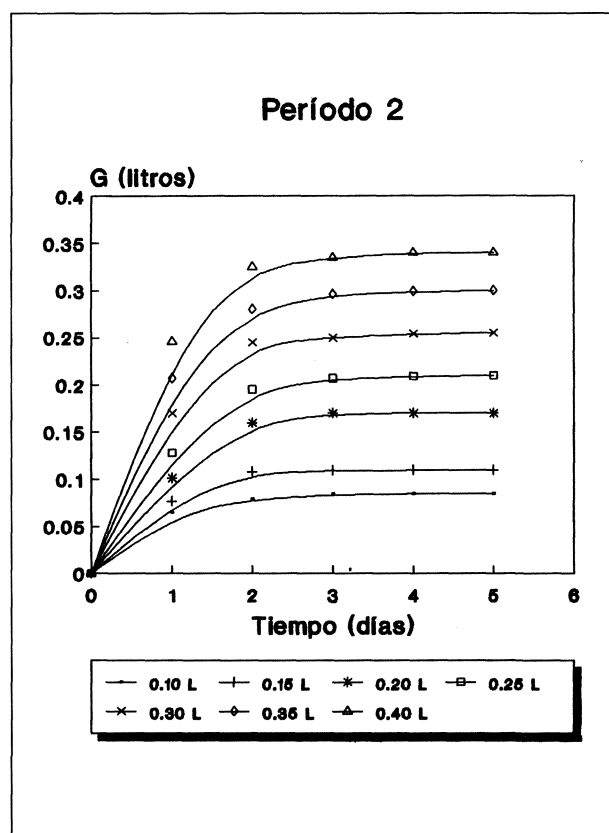


Figura 2

Volumen de metano acumulado, G (litros), en función del tiempo (días), para las aguas de lavado de las aceitunas del 2º período de recolección.

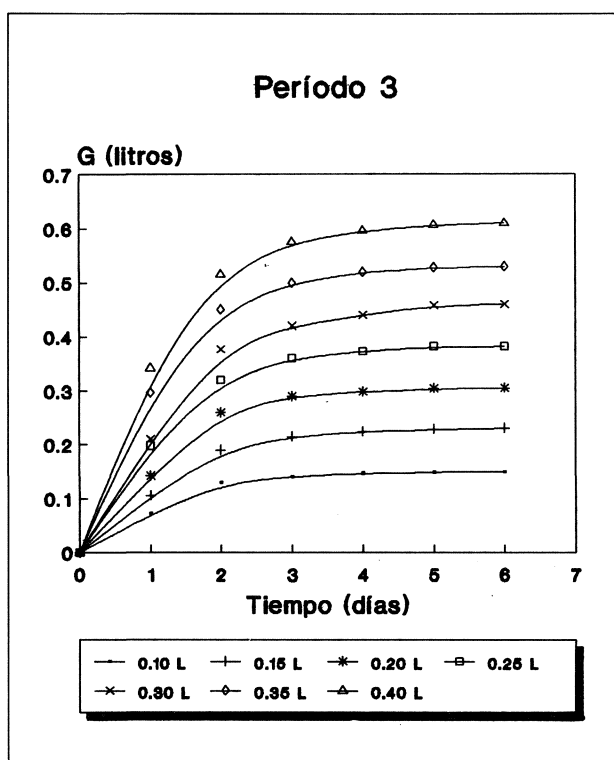


Figura 3
Volumen de metano acumulado, G (litros), en función del tiempo (días), para las aguas de lavado de las aceitunas del 3º período de recolección.

$$G = G_m \cdot [1 - \exp(-k_0 \cdot t)] \quad (1)$$

siendo:

G = volumen de metano acumulado en función del tiempo (litros).

G_m = volumen máximo de metano acumulado (litros) considerando un tiempo de digestión infinito.

k_0 = coeficiente de velocidad (días⁻¹).

t = tiempo de digestión (días).

A través de las figuras 1, 2 y 3 se puede comprobar que la forma de las curvas obtenidas coincide con la que predice la ecuación (1); así, para $t=0$, $G=0$; cuando tiende a infinito, se hace nula la velocidad de producción de metano y finalmente la pendiente de las curvas, en cada caso, decrece al aumentar el tiempo. Por otra parte, tomando logaritmos neperianos en la ecuación (1) y reordenando términos se obtiene:

$$\ln [G_m / (G_m - G)] = k_0 \cdot t \quad (2)$$

lo que indica que una representación del $\ln [G_m / (G_m - G)]$ frente al tiempo, t, debería originar líneas rectas de pendiente igual a k_0 con ordenada en el origen cero. En la figura 4 se representan, a título de ejemplo, parte de los resultados experimentales correspondientes a las tres aguas de lavado objeto de estudio. El valor de G_m se ha considerado

igual al volumen de metano acumulado al final de cada experimento, tras 5 días de digestión, tiempo en el que se alcanza un valor asintótico en la producción metánica. Como puede observarse, se obtienen líneas rectas cuya pendiente disminuye al avanzar el período de recolección de la aceituna y con ordenada en el origen prácticamente nula, de acuerdo con la ecuación (2). Una vez que se ha comprobado cualitativamente que los datos experimentales responden al modelo formulado, se procede al cálculo numérico del parámetro k_0 utilizando un ajuste de regresión no lineal (Valkó y Vajda, 1989), que resulta ser estadísticamente significativo. En consecuencia en la tabla II se recogen los valores del coeficiente de velocidad con sus desviaciones estándar ($P < 0,05$), para cada experimento realizado con las tres aguas de lavado utilizadas. A la vista de los resultados se pone de manifiesto que la constante cinética, prácticamente no está influenciada por la concentración de sustrato hasta valores de la DQO_{inicial} de 2,45 g/l, ya que los valores de la misma están distribuidos alrededor de la media de forma alternante. Sin embargo, los valores encontrados disminuyen considerablemente al avanzar el período de recolección y en definitiva el grado de maduración de la aceituna. Los valores medios con sus desviaciones estándar ($P < 0,05$) son los siguientes:

período de recolección 1: 1,67 (0,13) días⁻¹

período de recolección 2: 1,13 (0,12) “

período de recolección 3: 0,75 (0,06) “

Por tanto, la constante cinética disminuye al aumentar la concentración de materia orgánica en el agua de lavado correspondiente. Estos resultados no pueden imputarse a diferencias en la concentración de biomasa en el digestor, ya que ésta se mantiene prácticamente constante a lo largo de las tres series de experimentos, en el valor de 10,9 g SSV/l, como se mencionó anteriormente. Sin embargo, las características de cada agua de lavado juegan un papel fundamental, ya que al avanzar el período de recolección de la aceituna, aumenta la fracción de materia orgánica total en el agua residual, como se observa en la tabla I, debido probablemente a una mayor participación de la fracción de “alpechín” en la misma, lo que hace aumentar su carga contaminante, retardando el proceso de depuración anaerobia. Este hecho puede explicar que el valor medio del coeficiente de velocidad disminuya del orden de un 32% y 55% al pasar del 1º al 2º y 3º período de recolección, respectivamente.

3.2. Biodegradabilidad

A partir de los valores de la DQO al inicio de cada uno de los experimentos realizados (tabla II) y teniendo en cuenta que la DQO de los efluentes correspondientes a cada agua de lavado, se mantiene prácticamente constante en los valores de 0,30 g/l (período 1), 0,35 g/l (período 2) y 0,41 g/l (período 3), se obtienen los porcentajes de sustrato biodegradado, cuyos valores medios son: 64,9%, 64,8% y 73,0% para los períodos de recolección 1, 2 y 3, respectivamente.

Tabla II
Valores de la DQO_{inicial} (g/l) y del coeficiente de velocidad, k_0 (días⁻¹), con sus desviaciones estándar ($P < 0,05$) para cada agua de lavado y experimento realizado.

Volumen (1)	Período 1			Período 2			Período 3		
	DQO _{inicial}	k_0		DQO _{inicial}	k_0		DQO _{inicial}	k_0	
0,10	0,55	1,94	(0,03)	0,65	1,13	(0,03)	0,92	0,75	(0,08)
0,15	0,68	1,72	(0,02)	0,73	1,25	(0,11)	1,18	0,70	(0,07)
0,20	0,80	1,54	(0,08)	0,95	0,96	(0,12)	1,43	0,73	(0,08)
0,25	0,93	1,62	(0,03)	1,10	0,98	(0,09)	1,69	0,78	(0,05)
0,30	1,05	1,55	(0,01)	1,25	1,15	(0,10)	1,94	0,69	(0,06)
0,35	1,18	1,66	(0,03)	1,40	1,18	(0,04)	2,20	0,85	(0,03)
0,40	1,30	1,69	(0,04)	1,55	1,30	(0,05)	2,45	0,80	(0,03)

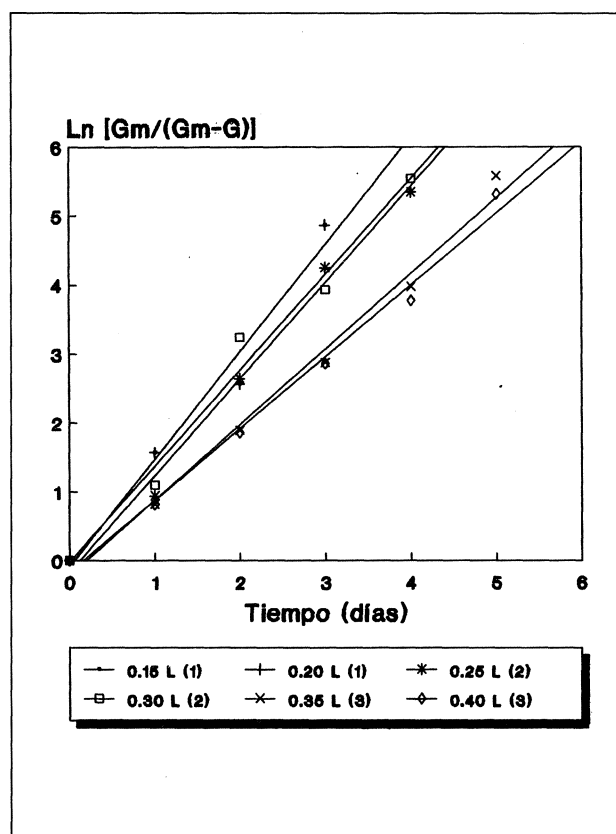


Figura 4
Representación de los valores del $\text{Ln}[G_m/(G_m-G)]$ frente al tiempo (días), para algunos experimentos realizados con las tres aguas de lavado.

Por otra parte, el pH de los efluentes obtenidos se mantiene prácticamente invariable en las tres aguas de lavado, presentando un valor medio de 7,1, 7,3 y 7,4, respectivamente. La acidez volátil muestra una escasa variación al ir aumentando el volumen de las tres aguas de lavado añadidas al digestor, presentando unos valores medios que oscilan entre 0,13 y 0,15 g/l (ácido acético). La

constancia de este parámetro y su pequeño valor da idea del buen desarrollo del proceso de digestión anaerobia de estas aguas residuales.

3.3. Coeficientes de rendimiento

Dado que para cada experimento realizado se conoce el volumen de metano producido, G , así como la DQO inicial y final, es posible calcular el coeficiente de rendimiento, Y_p , para cada una de las aguas de lavado consideradas. A partir de un ajuste lineal de las parejas de valores (G , DQO consumida) mediante el método de mínimos cuadrados, se obtienen a través de la pendiente los siguientes valores de este coeficiente con sus desviaciones estándar ($P < 0,05$) correspondientes:

- Agua de lavado (período de recolección 1): 0,265 (0,005) l $\text{CH}_4/\text{g DQO}$.
- Agua de lavado (período de recolección 2): 0,280 (0,002) l $\text{CH}_4/\text{g DQO}$.
- Agua de lavado (período de recolección 3): 0,295 (0,001) l $\text{CH}_4/\text{g DQO}$.

Como se observa, el valor de este coeficiente es ligeramente superior para el agua de lavado correspondiente al 3^{er} período de recolección, no mostrando diferencias significativamente importantes para las aguas correspondientes a las aceitunas de las dos primeras fases de la campaña considerada.

3.4. Actividades metanogénicas

El diferente comportamiento, desde el punto de vista anaerobio, observado para las tres aguas objeto de estudio, puede confirmarse por otra ruta alternativa. Dado que la velocidad media de producción de metano puede obtenerse a partir del volumen de gas acumulado (G) a un tiempo determinado (t), y que la concentración de biomasa (X) presente en el reactor es conocida (10,9 g SSV/l), la actividad metanogénica (AM) puede determinarse mediante la expresión (Borja et al., 1993):

$$AM = G/(t \cdot X \cdot V \cdot Y_p) \quad (3)$$

siendo V, el volumen del reactor. En la figura 5 se representan los valores de la actividad metanogénica (g DQO/g SSV·día), en el primer día de digestión (tiempo en el que la mayor parte del sustrato ha sido degradado), frente a la concentración inicial de sustrato S (g DQO/l) para los experimentos correspondientes a las tres aguas utilizadas. Como se observa, el valor de este parámetro aumenta de forma lineal con la concentración de sustrato presente en el reactor; sin embargo, la pendiente de estas líneas disminuye al aumentar el grado de maduración de la aceituna, lo que hace que la diferencia en los valores de las actividades metanogénicas se incremente considerablemente al aumentar la concentración de sustrato en el digestor, presentándose en todo momento los valores más bajos para el agua correspondiente a las aceitunas del 3^{er} período de recolección. Este resultado está en consonancia con la secuencia obtenida para los coeficientes de velocidad de este proceso, lo que nuevamente pone de manifiesto la influencia del período de recolección sobre el desarrollo del proceso de digestión anaerobia de estas aguas residuales.

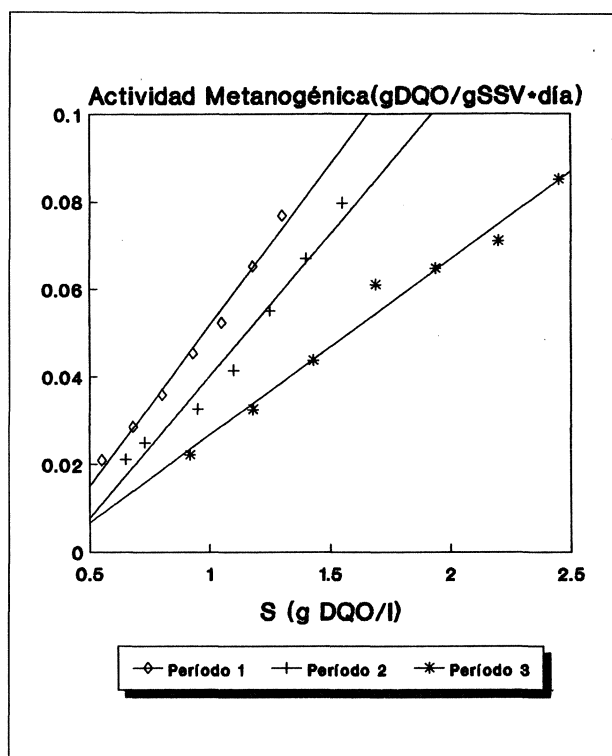


Figura 5

Variación de la actividad metanogénica (g DQO/g SSV·día) con la concentración inicial de sustrato (g DQO/l), para los experimentos realizados con las tres aguas de lavado.

AGRADECIMIENTOS

Queremos hacer constar nuestro agradecimiento al Departamento de Postgrado y Especialización del C.S.I.C. por su ayuda para la realización de estos estudios; y a la Sociedad Agraria de Transformación n.º 3460 "San José" de Puebla de Cazalla (Sevilla), por ceder gentilmente sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo; agradecemos especialmente a D^a Carmen Sánchez González su eficaz ayuda y colaboración, sin la cual no hubiese sido posible la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- Alba, J., Ruiz, M.A. e Hidalgo, F. (1992).- "Control de elaboración y características analíticas de los productos obtenidos en una línea continua ecológica".- *Memorias del II Forum Internacional del Aceite*, Reus, Mayo.
- Alba, J. (1993).- "Procesos de elaboración: nuevas técnicas de extracción".- *Memorias del Simposium Científico-Técnico Expoliva 93*. Jaén, Mayo.
- American Public Health Association. (1985).- "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". (16th edn.).- APHA Washington, D.C.
- Borja, R., Martín, A. y Fiestas, J.A. (1991).- "Influencia de la concentración de sustrato sobre la cinética del proceso de biometanización del alpechín, en biorreactores de lecho fluidizado con microorganismos inmobilizados".- *Grasas y Aceites* **42**, 363-370.
- Borja, R., Martín, A., Durán, M.M. y Luque, M. (1992).- "Estudio cinético de la depuración anaerobia de las aguas residuales de una industria quesera".- *Revista Española de Ciencia y Tecnología de los Alimentos* **32**, 19-32.
- Borja, R., Martín, A., Luque, M. and Durán, M.M. (1993).- "Kinetic study of anaerobic digestion of wine distillery wastewater".- *Process Biochemistry* **28**, 83-90.
- Edeline, F. (1980).- "L'épuration biologique des eaux résiduaires. Théorie et technologie".- Ed. Ceddoc-Liege, Belgium.
- Fiestas, J.A. and Borja, R. (1992).- "Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain".- *Grasas y Aceites* **43**, 101-106.
- Gujer, W. and Zehnder, J.B. (1983).- "Conversion process in anaerobic digestion".- *Water Science Technology* **15**, 123-167.
- Maestrojuán, G.M. and Fiestas, G.M. (1988).- "A study of behaviour of anaerobic bacteria in the presence of diverse materials usable as support".- *Proceedings of V International Symposium on Anaerobic Digestion*, Bologna, Italy, 129-132.
- Tong, X., Smith, L. H. and McCarty, L. (1989).- "Methane fermentation of selected lignocellulosic materials".- *Biomass* **21**, 239-255.
- Valkó, P. and Vajda, S. (1989).- "Advanced scientific computing in Basic with applications in chemistry, biology and pharmacology".- Ed. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Winkler, M. (1986).- "Biological treatment of Wastewater".- Elli Horwood Ltd. Publishers. Chapter 4.

(Recibido: Junio 1993)