

Cinética del proceso de depuración anaerobia de alpechín previamente biotratado vía aerobia.

Por R. Borja Padilla (1), A. Martín Martín (2), R. Maestro Durán (1), J. Alba Mendoza (1) y J. A. Fiestas Ros de Ursinos (1).

(1) Instituto de la Grasa y sus Derivados (C.S.I.C.). Avda. Padre García Tejero n.º 4, 41012-SEVILLA.
(2) Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba.
Avda. S. Alberto Magno s/n. 14004-CÓRDOBA.

RESUMEN

Cinética del proceso de depuración anaerobia de alpechín previamente biotratado vía aerobia.

Se ha efectuado un estudio cinético del proceso de depuración anaerobia de un alpechín previamente tratado vía aerobia con objeto de eliminar la mayor parte de los compuestos fenólicos responsables de su poder inhibidor.

Se utilizan dos reactores anaerobios, uno con soporte Pansil y un Testigo sin relleno, para estudiar la influencia del soporte de inmovilización tanto sobre las constantes biocinéticas como sobre la eficiencia del proceso de digestión anaerobia o biometanización de este alpechín pretratado.

A diferencia de lo que ocurre con el alpechín natural, se observa sólo una pequeñísima disminución de las constantes aparentes de velocidad del proceso anaerobio al aumentar la densidad de carga. Por otra parte, no se aprecian fenómenos de inhibición en el proceso de biometanización de este agua residual previamente tratada de forma aerobia.

PALABRAS-CLAVE: Alpechín – Cinética – Depuración anaerobia – Pretratamiento aerobio.

SUMMARY

Kinetics of the anaerobic purification of aerobically prebiotreated olive mill wastewater.

A kinetic study has been carried out on the process of anaerobic purification of an olive mill wastewater pre-treated aerobically to eliminate the greater part of the phenolic compounds responsible for inhibition.

Two anaerobic digesters were used, one with Pansil support, and the other a Reference without filling. The aim was to study the influence of the immobilization support both on the biokinetic constants and on the efficiency of the anaerobic digestion process or biomethanization of this pre-treated olive mill wastewater.

In contrast to what takes place with natural olive mill wastewater, only a very small decrease in the apparent rate constants of the anaerobic process was observed on increasing load density. At the same time, no inhibition was found in the biomethanization of this aerobically pre-treated wastewater.

KEY-WORDS: Aerobically pretreated – Anaerobic depuration – Kinetics – Olive mill wastewater.

1.-INTRODUCCIÓN

Entre las contaminaciones medioambientales que sufre la Comunidad Autónoma de Andalucía y los Países de la Cuenca del Mediterráneo destacan por su importancia y gravedad las provocadas por los "alpechines", aguas residuales del proceso de obtención del aceite de oliva, cuyo volumen asciende a 1.5 millones de m³/año en Andalucía y a unos 15 millones en los Países Mediterráneos (1).

Este agua residual está constituida por el agua de vegetación de la aceituna a la que se unen las aguas de lavado y procesado de las mismas; contiene además tejidos blandos de la pulpa y aceite en forma de emulsión muy estable. Su composición es muy variable dependiendo principalmente del tipo de proceso empleado en la obtención del aceite (continuo o clásico) y poseen un alto poder contaminante a causa de su elevada concentración en sustancia orgánica.

Además de este alto poder contaminante presentan una elevada actividad antibacteriana debida a la presencia de compuestos de naturaleza fenólica, como ampliamente se recoge en la bibliografía (2), (3), (4), (5).

Entre las posibles soluciones y tecnologías disponibles de cara a su depuración y aprovechamiento

destaca la digestión anaerobia o biometanización, cuyas ventajas quedaron resaltadas en un trabajo precedente (6). Sin embargo, la presencia de compuestos inhibidores como los mencionados, da lugar a una disminución considerable de las constantes cinéticas del proceso anaerobio al aumentar la concentración de sustrato añadido y por tanto a un retardo apreciable en la velocidad del mismo, que se cuantificó al aplicar el modelo de Levenspiel (7).

Por todo ello, es de gran interés la aplicación de un tratamiento previo a la biometanización, con el que se consiga eliminar en su mayor parte los compuestos fenólicos, responsables de su poder inhibitorio, con objeto de que el proceso de fermentación anaerobia se lleve a cabo a velocidades mucho mayores y con tiempos de residencia en el reactor más pequeños.

El objetivo de este trabajo es el estudio cinético del proceso de depuración anaerobia de un alpechín previamente biotratado de forma aerobia para eliminar los compuestos fenólicos responsables de su poder inhibitorio, estudiando la variación de las constantes aparentes de velocidad con la densidad de carga añadida a los reactores y los coeficientes de rendimiento del proceso.

2.-PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Equipo experimental.

Los experimentos se realizan en dos digestores anaerobios discontinuos de mezcla completa y funcio-

namiento isotérmico (35°C). El biogás producido se pasa a través de una disolución de NaOH para eliminar el CO₂ y se determina el volumen de metano producido en función del tiempo (6).

Con objeto de facilitar la retención de biomasa en el digestor así como para estudiar el efecto de la inmovilización de los microorganismos sobre la cinética del proceso, uno de los reactores contiene Sepiolita (Pansil) como soporte para la inmovilización de las bacterias responsables del proceso, mientras que el segundo no contiene relleno alguno (Testigo).

Al digestor con Sepiolita (Pansil) se adicionan: 750 ml de agua destilada, 250 ml de inóculo procedente de una biomasa anaerobia neutralizada (6) y 10 gramos de éste soporte; al reactor Testigo se adicionan sólo las cantidades mencionadas de agua y biomasa.

2.2. Características del alpechín utilizado.

Las características del alpechín utilizado en esta serie de experimentos se resumen en la tabla I.

2.3. Procedimiento experimental.

Previamente al proceso de digestión anaerobia, el alpechín se somete a un tratamiento aerobio inicial, con el objeto de eliminar la mayor parte de los compuestos fenólicos responsables de su poder inhibitorio.

Tabla I
Características del alpechín utilizado.

pH	5,2
D.Q.O.	50,00 g/l
Sólidos totales	57,20 g/l
Sólidos minerales	13,40 g/l
Sólidos volátiles	43,80 g/l
Sólidos en suspensión totales	19,50 g/l
Sólidos en suspensión minerales	3,90 g/l
Sólidos en suspensión volátiles	15,60 g/l
Acidez volátil (acético)	0,34 g/l
Alcalinidad (CO ₃ Ca)	1,46 g/l
Nitrógeno	0,06 g/l
Polifenoles totales (ácido cafeico)	0,30 g/l

Durante este pretratamiento inicial, el alpechín se somete a un proceso de aireación con una biomasa aerobia adaptada utilizando un caudal de 1 litro de aire/hora por litro de alpechín, durante 3 días en un reactor de 1 litro de capacidad.

Una vez finalizado este proceso, la biomasa desarrollada se separa por centrifugación y el alpechín residual se depura vía anaerobia.

A los dos reactores anaerobios considerados se adicionan sucesivamente cargas volumétricas de 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, y 240 ml de este alpechín pretratado. Todas las cargas se añaden después de extraer de los reactores el mismo volumen de líquido que se pretende depurar; como etapa previa a esta operación se deja en reposo el sistema durante 2 horas para evitar pérdidas de biomasa anaerobia. En todos los casos la duración de cada experimento se corresponde con la del tiempo necesario para la biometanización completa de cada carga, determinándose el volumen de metano obtenido en

Tabla II

Contenido en DQO (g de O₂/l), Fenoles totales (ppm en ácido cafeico) y ortodifenoles (ppm en ácido cafeico) antes y después del pretratamiento aerobio.

	<u>ANTES</u>	<u>DESPUES</u>
DQO	50	22,0
Fenoles totales	300	103,0
Ortodifenoles	23	3,8

función del tiempo, así como la DQO de los efluentes finales correspondientes a cada carga adicionada.

3.-RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la tabla II se recogen el contenido en DQO (g O₂/l), fenoles totales (ppm en ácido cafeico) y ortodifenoles (ppm en ácido cafeico) del alpechín antes y después del pretratamiento aerobio inicial.

Tabla III

Volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días), para las distintas cargas volumétricas de alimentación (ml) utilizadas en el reactor Testigo.

TIEMPO (días)	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240
1	138	225	295	355	412	443	441	475	436	442
2	236	397	515	595	697	768	776	870	846	892
3	320	487	605	695	841	910	946	1115	1126	1192
4	363	522	689	795	976	1030	1078	1290	1281	1392
5	369	535	714	822	1018	1100	1220	1375	1425	1497
6	369	542	717	837	1031	1116	1295	1395	1465	1532
7	---	548	729	837	1031	1123	1340	1400	1510	1540
8	---	---	730	---	---	1123	---	1406	1533	1604
9	---	---	---	---	---	---	---	---	1543	1651
10	---	---	---	---	---	---	---	---	1553	---

En las tablas III y IV se exponen los valores del volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días) para cargas de alimentación de 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220 y 240 ml de alpechín pretratado, en los reactores Testigo y con soporte Sepiolita (Pansil) respectivamente.

En la tabla V aparecen los valores de la DQO de los efluentes obtenidos tras la degradación anaerobia de cada carga de alimentación y densidad de carga de alpechín pretratado utilizado en los dos reactores considerados.

4.-DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

El digestor anaerobio se puede considerar como biorreactor en donde la materia orgánica, expresada como DQO, se degrada por la acción de una biomasa bacteriana de concentración X (8). La velocidad de eliminación de sustancia orgánica viene dada por la expresión:

$$-dS/dt = K \cdot S \cdot X \quad (1)$$

donde t es el tiempo, S la concentración de sustrato y K un coeficiente cinético. Dado el pequeño valor del

Tabla IV

Volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días), para las distintas cargas volumétricas de alimentación (ml) utilizadas en el reactor con soporte Pansil.

TIEMPO (días)	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240
1	160	260	365	452	555	605	638	614	578	571
2	280	465	595	742	895	970	998	1079	1048	1101
3	349	570	683	802	1101	1136	1248	1344	1323	1351
4	354	587	727	850	1044	1189	1342	1509	1573	1576
5	358	602	750	865	1048	1217	1400	1540	1627	1656
6	359	603	752	871	1049	1237	1414	1576	1636	1684
7	---	603	752	871	1049	1242	1415	1614	1641	1691
8	---	---	752	---	---	1242	---	1629	1658	1751
9	---	---	---	---	---	---	---	---	1698	1755
10	---	---	---	---	---	---	---	---	1701	---

coeficiente de rendimiento celular en la fermentación anaerobia (0,04–0,06 g de células/g DQO) y teniendo en cuenta que la variación de la DQO en el transcurso de cada experimento es reducida, se puede admitir que X es aproximadamente constante. Integrando (1) con esta misma condición se obtiene:

$$S = S_0 \exp(-K \cdot X \cdot t) \quad (2)$$

siendo S_0 la concentración inicial de sustrato, expresada al igual que S , como DQO (g O_2/l).

Tabla V

Valores del error standard de la regresión $G=f(t)$ correspondiente al modelo cinético propuesto para las distintas cargas volumétricas en los dos reactores considerados.

CARGA (ml)	REACTOR	
	TESTIGO	PANSIL
60	14,74	15,73
80	14,68	22,91
100	15,54	12,74
120	13,76	21,10
140	20,20	16,39
160	18,62	18,69
180	19,16	21,17
200	39,68	23,02
220	34,95	29,02
240	38,66	24,36

Definiendo un coeficiente de rendimiento ($Y_{p/s}$) para el producto formado (metano) como:

$$Y_{p/s} = -dG/dS \quad (3)$$

se llega a la expresión:

$$G = G_m \cdot [1 - \exp(-K_o \cdot t)] \quad (4)$$

Siendo:

G , el volumen de metano acumulado en función del tiempo (ml).

G_m , el volumen de metano acumulado a tiempo de retención infinito (ml) cuyo valor viene dado por:

$$G_m = S_0 \cdot Y_{p/s} \quad (5)$$

K_o , la constante aparente de velocidad (días⁻¹) cuyo significado viene dado por:

$$K_o = K \cdot X \quad (6)$$

t , el tiempo de digestión (días).

La ecuación (4) coincide con la propuesta por Roediger (9) para relacionar el volumen de metano con el tiempo en un proceso discontinuo de digestión anaerobia.

Representando los datos experimentales contenidos en las tablas III y IV en la forma: volumen de metano acumulado, G , vs tiempo, t , se puede observar que la forma de las curvas obtenidas coincide con la que predice la ecuación (4), es decir, son todas

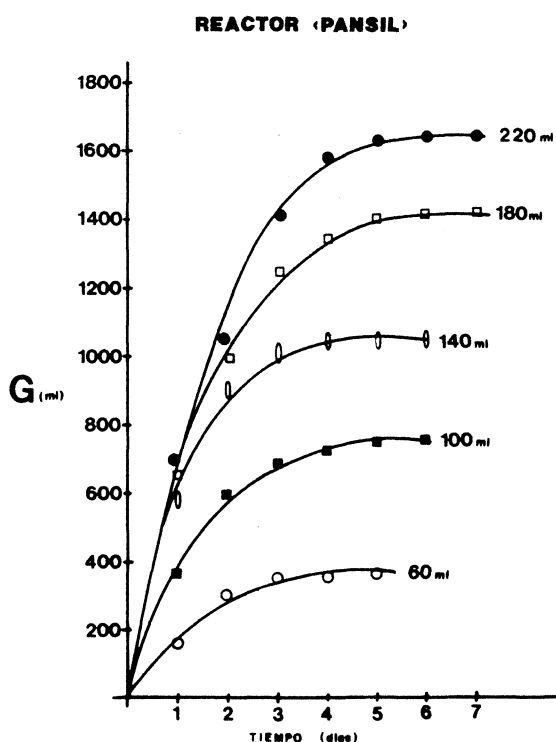
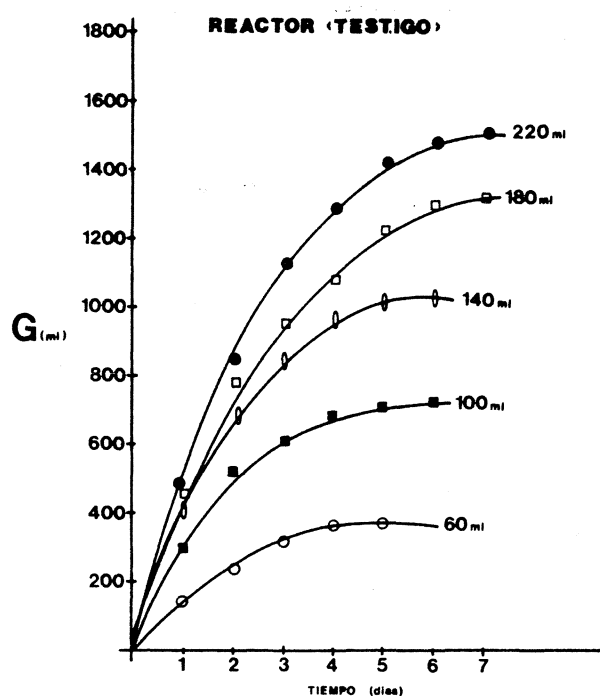


Figura 1

Volumen de metano acumulado en función del tiempo, para distintas cargas volumétricas de alpechín pretratado. Reactores Testigo y con soporte Pansil.

representaciones de tipo exponencial, tanto para bajas como para elevadas cargas volumétricas de residuo degradado. A título de ejemplo en la figura 1 se representa el volumen de metano acumulado G (ml) en función del tiempo (días) para algunas cargas volumétricas de este alpechín pretratado, en los reactores Testigo y con soporte Pansil. En este caso existe una diferencia considerable respecto al alpechín sin pretratar, para el que este modelo es sólo aplicable en el rango de bajas cargas volumétricas de sustrato (6) apareciendo en las curvas cinéticas correspondientes a medias y altas cargas anomalías como puntos de inflexión y tramos horizontales que se desvían claramente del modelo considerado.

Una vez que se ha comprobado, cualitativamente, la posibilidad de modelar analíticamente los resultados anteriores, los parámetros G_m y K_0 se han calculado haciendo uso del software standard TSP International versión 4.0D (10).

Los valores del error standard de la regresión para todas las cargas volumétricas, en los dos reactores considerados aparecen en la tabla V. Su pequeño valor en todos los casos da idea del buen grado de ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto.

En la tabla VI se muestran los valores de G_m y K_0 respectivamente, junto con sus límites de confianza, obtenidos en cada biorreactor para cada carga volumétrica utilizada.

Los valores del error standard de estos dos parámetros aparecen en la tabla VII.

En la figura 2 se representan los valores de las constantes aparentes de velocidad, K_0 , con sus límites de confianza en función de la densidad de carga añadida, para los dos reactores utilizados. A diferencia de lo que ocurre con el alpechín natural, se observa sólo una pequeñísima disminución de las constantes cinéticas con la densidad de carga en el reactor Testigo, mientras que en el reactor con Pansil se mantienen prácticamente constantes. Por otro lado, los valores de éstos parámetros cinéticos son bastante mayores (del orden de hasta de 5 y 6 veces superiores) que los correspondientes a idénticas densidades de carga de alpechín sin pretratar (6), lo que demuestra el interés de este tratamiento aerobio, preliminar al proceso de biometanización, con el que se eliminan la mayor parte de los compuestos fenólicos de este agua residual (un 65,6% y un 83,4% de los fenoles totales y orto-difenoles respectivamente) reponsables directos de su poder inhibitor.

Por otra parte, los tiempos necesarios para la biometanización completa de este alpechín desfenolizado son inferiores a 7 u 8 días en todos los casos, a diferencia de lo que ocurre con el alpechín natural, para el que se requieren tiempos del orden de 20 días

Tabla VI

Valores de G_m (mililitros) y K_o (días⁻¹) con sus respectivos límites de confianza, para cada reactor y densidad de carga utilizada.

DENSIDAD CARGA (g DQO/l)	TESTIGO		REACTOR	
	G_m	K_o	G_m	K_o
1,32	412±47	0,54±0,13	378±22	0,65±0,18
1,76	566±26	0,58±0,07	625±27	0,64±0,14
2,20	750±22	0,55±0,05	765±16	0,67±0,06
2,64	869±25	0,55±0,05	883±29	0,66±0,11
3,08	1087±32	0,50±0,06	1071±36	0,64±0,11
3,52	1162±30	0,52±0,04	1257±23	0,63±0,05
3,96	1452±62	0,45±0,03	1463±37	0,59±0,05
4,40	1489±75	0,45±0,06	1669±53	0,60±0,05
4,84	1630±66	0,37±0,04	1731±62	0,58±0,06
5,28	1706±91	0,38±0,05	1802±67	0,58±0,05

Tabla VII

Valores del error standard en la determinación de los parámetros G_m y K_o , obtenidos a través del modelo aplicado.

DENSIDAD CARGA (g DQO/l)	TESTIGO		PANSIL	
	G_m	K_o	G_m	K_o
1,32	19,3	0,055	13,2	0,077
1,76	11,1	0,039	15,7	0,060
2,20	9,6	0,025	6,9	0,027
2,64	10,9	0,023	12,3	0,048
3,08	17,7	0,025	15,2	0,050
3,52	13,0	0,020	10,2	0,024
3,96	26,5	0,016	15,7	0,022
4,40	32,6	0,030	23,4	0,024
4,84	29,5	0,020	27,5	0,028
5,28	40,4	0,026	29,9	0,026

para análogas densidades de carga o concentraciones de sustrato (6).

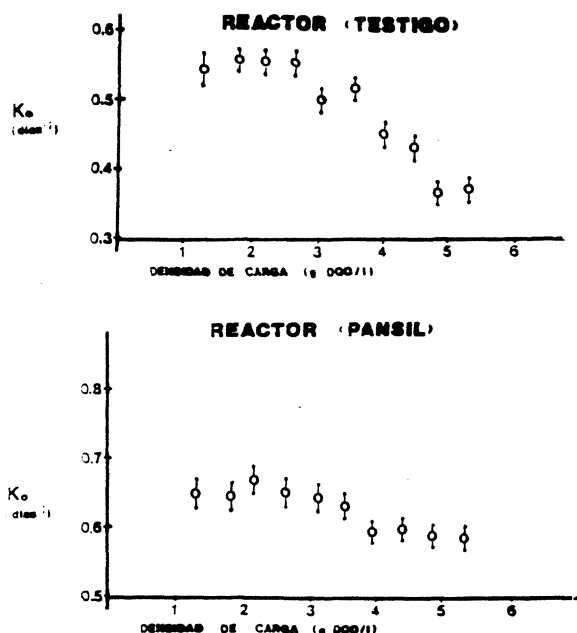


Figura 2

Variación de la constante cinética aparente y sus límites de confianza con la densidad de carga. Reactores Testigo y con soporte Pansil.

En relación con el comportamiento del soporte ensayado, se observa una mayor eliminación de la DQO en los residuos obtenidos tras la degradación anaerobia de cada una de las cargas adicionadas, en comparación al reactor Testigo. Los valores obtenidos se mantienen constantes en $5,54 \pm 0,64$ para el reactor Testigo y en $4,44 \pm 0,22$ g/l para el reactor con Pansil. Existe otra ventaja adicional, que no se pone de manifiesto en este trabajo y es la mayor facilidad para la retención de biomasa en el digestor.

Por último, representando los valores calculados de G_m para cada experimento frente a la densidad de carga añadida (tabla VII) se observa una proporcionalidad entre ambas magnitudes en los dos casos estudiados. De las pendientes de las rectas obtenidas, imponiendo la condición restrictiva de que la gráfica representada pase por el origen de coordenadas, se obtienen los coeficientes de rendimiento para el producto formado, cuyos valores son de 337 y 355 ml de metano/g DQO para los reactores Testigo y con soporte Pansil respectivamente. Se observa un aumento del 5% en el rendimiento del proceso en el reactor con el soporte estudiado, en relación al Testigo.

5.-CONCLUSIONES

- 1.- A partir de los resultados obtenidos en un reactor con soporte Pansil y un reactor Testigo exento de relleno se establece un modelo cinético de tipo exponencial para relacionar el volumen de metano producido en el transcurso del tiempo, en el proceso discontinuo de digestión anaerobia del alpechín, previamente tratado vía aerobia para eliminar la mayor parte de los compuestos fenólicos de este agua residual.
- 2.- Las curvas cinéticas de producción de metano son todas de tipo exponencial, tanto para bajas como para altas densidades de carga y no presentan anomalías de ningún tipo lo que confirma la inexistencia de procesos de inhibición.
- 3.- Las constantes aparentes de velocidad, K_o , disminuyen sólo muy ligeramente al aumentar la concentración de sustrato en los dos reactores estudiados, a diferencia de lo que ocurre con el alpechín sin pretratar, para el que existe una disminución apreciable de las mismas con la concentración.
- 4.- Para idénticas densidades de carga añadidas, las constantes cinéticas del proceso de biometanización del alpechín desfenolizado son siempre superiores (incluso 5 y 6 veces mayores) a las de este residuo sin pretratar.
- 5.- Los valores más bajos de la DQO de los residuos obtenidos tras la biometanización de las distintas cargas corresponden al reactor con soporte Pansil. Por otra parte, el coeficiente de rendimiento de producción de metano es ligeramente mayor en el reactor con este soporte que en el Testigo. Todo ello pone de manifiesto la influencia del soporte de inmovilización de las bacterias sobre el desarrollo del proceso de depuración anaerobia.

AGRADECIMIENTOS

A D.^a Carmen Sánchez González y D.^a Antonia Escobar de la Torre, por su eficaz ayuda y colaboración.

BIBLIOGRAFIA

1. Fiestas Ros de Ursinos, J. A., y Borja Padilla, R.- "Aprovechamiento y depuración integral del alpechín. Estado actual y perspectivas".- Nuestra Comunidad. 6 (1989) 40-48.
2. De Caro, M., y Ligori, M. G.- "Attività antibiotica di un estratto desunto dalle acque di vegetazioni delle olive".- Rend. Ist. Super Sanita. 22 (1959) 223-245.

3. Sorlini, C.; Andreoni, V.; Ferrari, A., and Ranalli, G.- "The influence of some phenolic acids present in oil-mill waters on microbial groups for the methanogenesis".- International Symposium on olive by products valorization, Sevilla (1986) 81-88.
4. Rodríguez, M.; Pérez, J.; Ramos Cormenzana, A., and Martínez, J.- "Effect of extracts obtained from olive mill wastewaters on *Bacillus megaterium* ATCC 33085".- *J. Appl. Bacteriol.* **64** (1988) 219-226.
5. Field, J. A.- "The effects of tannic compounds on anaerobic wastewater treatment".- Ed. Proefschrift, Wageningen (The Netherlands), 1989.
6. Borja Padilla, R.; Martín Martín, A.; Fiestas Ros de Ursinos, J. A.- "Estudio cinético de la depuración anaerobia del alpechín en presencia de diversos soportes para inmovilización de los microorganismos responsables del proceso".- *Grasas y Aceites* **41** (1990) 347-356.
7. Borja Padilla, R.; Martín Martín, A.; Fiestas Ros de Ursinos, J. A., y Maestro Durán, R.- "Efecto de Inhibición en el proceso de biometanización del alpechín en biorreactores con microorganismos inmovilizados en diversos tipos de soportes".- *Grasas y Aceites* **41** (1990) 397-403.
8. Winkler, M.- "Tratamiento biológico de aguas de desecho".- Editorial Limusa, México, 1986.
9. Edeline, F.- "L'épuration biologique des eaux résiduaires. Théorie et Technologie".- Ed. Cebedoc-Liege, Belgium, 1980.
10. TST International versión 4.0D P.O. Box 61015, Station A. Palo Alto, CA 94306. USA.

(Recibido: Julio 1990)