CINETICA DEL PROCESO DE BIOMETANIZACION DEL AGUA RESIDUAL DE DESTILERIAS VINICAS EN BIORREACTORES CON MICROORGANISMOS INMOVILIZADOS

Por: Rafael Borja Padilla (1) Antonio Martín Martín (2) Mercedes Luque González (1) María Montaña Durán Barrantes (1)

1. INTRODUCCION

n nuestro país se producen anualmente grandes cantidades de vino, de las cuales entre un 15-20% se destinan a la obtención de alcohol dado su carácter excedentario (Valcarcel et al., 1984). El alcohol de orujo fermentado se extrae previa difusión con agua, dando lugar a lo que se denomina "piquetas". De la destilación de éstas se obtiene alcohol y un vertido conocido como "vinazas de piquetas", de gran poder contaminante, dado su carácter ácido y su elevada carga orgánica (Nemerow, 1977; Fiestas, 1980).

Entre las posibles soluciones y tecnologías disponibles de cara a la

depuración de este agua residual, destaca la fermentación anaerobia o biometanización, cuyas ventajas más destacables son las siguientes (Olthof and Oleszkiewick, 1982; Fiestas, 1981; Fiestas, 1984): las necesidades energéticas son muy pequeñas; las bacterias anaerobias transforman la sustancia orgánica en gas metano; los lodos formados sólo suponen un 10% de la demanda química de oxígeno (DQO); escaso requerimiento de nutrientes; se evitan malos olores.

Dada la pequeña velocidad de reproducción de los microorganismos anaerobios (Gujer and Zehnder, 1983; Jeris, 1983) se han desarrollado diversas tecnologías para su inmovilización en el seno de los biorreactores, entre las que destaca la utilización de soportes de diferente naturaleza, con el fin de evitar su pérdida en los efluentes y con ello una posible disminución de la velocidad del proceso. Los resultados obtenidos en investigaciones anteriores sobre microbiología y bioquí-

RESUMEN

Se ha efectuado un estudio del proceso de depuración anaerobia o biometanización del agua residual de destilerías vínicas (vinazas) utilizando biorreactores que contienen en suspensión distintos soportes (saponita, bentonita, sepiolita y PVC) sobre los que se han inmovilizado los microorganismos responsables del proceso.

Admitiendo que globalmente el proceso de fermentación anaerobia sigue una cinética de primer orden, se ajustan las parejas de datos experimentales, volumen de metano acumulado(G)-tiempo(t) a la ecuación: $G=G_m\ [1-\exp(-Kot)],$ determinándose los valores de la constante específica de velocidad, K_{\odot} , para cada caso estudiado. El soporte utilizado ejerce una influencia acusada sobre la constante cinética del proceso, presentando valores significativamente mayores en el digestor con saponita.

Por otra parte, dentro del margen de DQO considerado (1,0-6,6 g/l) se observa una disminución de la constante específica de velocidad del proceso al aumentar el volumen de residuo añadido a los digestores y, en definitiva, la concentración de sustrato, lo que revela la existencia de un proceso de inhibición.

Los coeficientes de rendimiento de producción de metano, $Y_{\rm p/s}$, fueron de 303, 328, 341 y 341 ml Ch. STP/g DQO para la saponita, bentonita, sepiolita y PVC, respectivamente.

Palabras clave: AGUA RESIDUAL, DES-TILERIAS VINICAS, BIOMETANIZA-CION CINETICA, SOPORTE DE INMOVILIZACION,

SUMMARY

KINETICS OF BIOMETHANATION PROCESS OF WINE DISTILLERY WAS-TEWATERS IN BIOREACTORS WITH IM-MOBILIZED MICROORGANISMS

A kinetic study of the anaerobic purification or biomethanation of wine distillery wastewaters (vinasses), by using bioreactors accommodating various suspended supports (saponite, bentonite, spiolite and PVC) onto which the microorganisms effecting the purification were immobilized, was carried out.

Assuming that the overall anaerobic fermentation process conforms to a first-order kinetic, experimental data pairs, namely the methane volume yielded (G) and the time (t) fitted the equation: $G = Gm \ [I - exp(-K_0-t)]$, the specific rate constant, K_0 was determined in each of the situations studied. The support used has a marked influence on the kinetic constant of the process; the saponite support yields significantly the highest values.

On the other hand, a decrease of the specific rate constant value was observed over the COD range studied (1.0-6.6 g/l) when the volume of wastewater added or substrate concentration was increased; this showed a inhibition phenomena.

The yield coefficients of methane, Y_{pls} were 303, 328, 341 and 341 ml CH₄ STP/g COD for the saponite, bentonite, sepiolite and PVC digester, respectively.

Keywords: WASTEWATER, WINE DISTILLERY, BIOMETHANATION, KINETICS, IMMOBILIZATION SUPPORT.

⁽¹⁾ Instituto de la Grasa y sus Derivados (C.S.I.C). Avda. Padre García Tejero, nº 4. 41012 SEVILLA.

⁽²⁾ Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba. Avda. San Alberto Magno s/n. 14004 CORDOBA.



Tabla 1. Composición química y características típicas de los soportes

	Saponita	Bentonita	Sepiolita
SiO_2	57,3	60,3	62,0
Al_2O_3	4,4	16,8	1,7
Fe_2O_3	2,0	3,6	0,5
TiO_2	0,2	0,2	_
MgO	25,4	4,6	23,9
CaO	0,6	1,7	0,5
Na ₂ O	0,2	4,5	0,3
K ₂ O	1,0	1,3	0,6
Pérdida calcinación	8,3	6,7	10,5
Contenido en humedad (%)	8,0	15,0	8,5
Densidad aparente (g/cm ³)	0,5	0,7	0,1

mica de los procesos anaerobios ponen de manifiesto la influencia que sobre este proceso ejercen las características de diferentes soportes utilizados para la inmovilización de los microorganismos responsables del mismo. La importancia de la naturaleza de los distintos materiales sobre la velocidad de colonización ha sido claramente demostrada por diversos autores (Murray and Van den Berg, 1981; Kennedy and Van den Berg, 1982; Ellwood et al., 1982; Hysman et al., 1983). También ha sido puesta de manifiesto la influencia de diferentes soportes sobre las velocidades de asimilación de distintos ácidos volátiles, la producción y composición del biogás y las proporciones en que se desarrollan los distintos tipos de microorganismos en el conjunto de la biomasa anaerobia (Maestrojuán et al., 1986).

El objetivo de este trabajo es el estudio cinético del proceso de biometanización de vinazas de destilerías vínicas (piquetas) mediante la utilización de soportes de distintas características (saponita, bentonita, sepiolita y PVC) sobre los que se adhiere la flora bacteriana responsable del proceso, estudiando la influencia de estos sobre valores de

las constante biocinéticas. La selección de los soportes se ha realizado teniendo en cuenta la distinta composición química de los mismos, lo que permite estudiar la influencia de este parámetro cuya importancia se ha puesto de manifiesto recientemente (Pérez et al., 1989). Por otra parte, y con vistas al desarrollo de procesos de depuración en lecho fluidizado, se precisan soportes de baja densidad aparente, para así disminuir el consumo de energía; esta característica la reunen los soportes ensayados.

2. MATERIAL Y METODOS

2.1. Equipo experimental

El equipo en el que se realizan los procesos de digestión anaerobia está constituido por unidades de digestión anaerobia (U.D.A.) que consisten en matraces pyrex de 1 litro de capacidad, con dos piezas acopladas en la parte superior; una de ellas sirve para introducir la carga, otra es el vehículo a través del cual se desplaza el gas. El matraz está modificado con dos entradas laterales en el cuello, una para la

entrada del gas inerte necesario para la descarga, y otra para la salida del efluente. Están sumergidas en un baño de agua a 37 °C y provistas de agitación magnética (Borja et al., 1990).

Para la determinación del volumen de metano producido durante el proceso, se utilizan depósitos de 1 litro de capacidad tipo Boyle-Mariotte, acoplados a cada digestor. Previamente a ellos se intercala un borboteador, perfectamente cerrado, que contiene una solución de hidróxido sodico para retener el dióxido de carbono producido durante el proceso. El metano originado desplaza al agua de los depósitos y por medida del volumen de esta, se conoce el metano obtenido.

2.2. Soportes utilizados

Los materiales utilizados como soporte para la inmovilización de las bacterias son: saponita, bentonita y sepiolita de tipo comercial y tamaño micronizado suministrados por Minas de Gador, S.A. (Almería) y Tolsa, S.A. (Madrid), y cloruro de polivinilo (PVC). La composición y características de los tres primeros se expone en la **tabla 1**. El soporte de PVC se obtiene granulando piezas de este material, de densidad 0,34 g/cm³, en partículas de 0,8 mm de diámetro.

2.3. Inóculo

Como inóculo para el arranque de los digestores se utilizan lodos procedentes de un digestor anaerobio industrial cuyas características se muestran en la **tabla 2**.

2.4. Características de las vinazas utilizadas

Las características de las vinazas utilizadas en esta serie de experimentos se resumen en la **tabla 3**.



Tabla 2. Composición de la biomasa utilizada como inóculo.

pH	7,5
Sólidos totales (g/l)	65,9
Sólidos minerales (g/l)	17,4
Sólidos volátiles (g/l)	48,5
Sólidos en suspensión totales (g/l)	61,3
Sólidos en suspensión minerales (g/l)	15,4
Sólidos en suspensión volátiles (g/l)	45,9



Tabla 3. Características de las vinazas de piquetas.

pH		3,8	
Demanda Química de Oxígeno (DQO)		40,0	g/l
Sólidos totales		32,0	g/l
Sólidos minerales		6,6	g/l
Sólidos volátiles		25,4	g/l
Sólidos en suspensión totales		3,7	g/l
Sólidos en suspensión minerales		0,9	g/l
Sólidos en suspensión volátiles		2,8	g/l
Acidez volátil (ácido acético)		1600	mg/l
Nitrógeno (NH ₄ ⁺)		140	mg/l
Fósforo (PO ₄ ³⁻)		130	mg/l
Fenoles totales (ácido cafeico)		290	mg/l
Orto-difenoles (ácido cafeico)		45	mg/l

2.5. Procedimiento experimental

Para los experimentos se utilizan cuatro U.D.A., cada una de las cuales contiene un soporte distinto de los mencionados anteriormente. A las U.D.A. se les adicionan: 850 ml de agua destilada, 150 ml del inóculo ya mencionado y 20 g del soporte correspondiente. Previamente a la realización de los experimentos y con vistas a la aclimatación y preparación de las biomasas se realizan, durante un período de 3 meses, alimentaciones del agua residual objeto de estudio con volúmenes progresivos desde 10 a 50 ml, modificándose estos volúmenes cada vez que se detiene definitivamente la producción de metano.

Tras esta etapa preliminar, se realizan los experimentos adicionándose sucesivamente volúmenes de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160 y 200 ml de vinazas. La duración de cada experimento se corresponde con la del tiempo necesario para la biometanización completa de cada carga. determinándose el volumen de metano producido diariamente, así como la DQO, pH y acidez volátil al final de cada experimento. Previamente a la adición de estas cargas, se retiran del digestor los mismos volúmenes tras 2 horas de decantación para evitar la pérdida de biomasa, cantidad que se mantiene prácticamente constante en todos los experimentos y en los cuatro digestores en el valor de 7,0 g de sólidos en suspensión volátiles/l.

Todos los experimentos se realizan por duplicado.

2.6. Análisis

Los análisis de DQO, pH, acidez volátil, nitrógeno amoniacal, fósforo, fenoles, sólidos totales y en suspensión, minerales y volátiles, se realizan de acuerdo con el "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (A.P.H.A., 1985).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Variación del volumen de metano con el tiempo

En las **tablas 4, 5, 6** y 7 aparecen los valores del volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días) para los distintos volúmenes de alimentación utilizados, correspondientes a los reactores con soporte saponita, bentonita, sepiolita y PVC, respectivamente.

Para caracterizar desde el punto de vista cinético cada uno de los sistemas estudiados y así facilitar la comparación entre ellos, se formula el siguiente modelo. A partir de la ecuación de Contois:

$$\mu = \mu_n \left[S/(\beta X + s) \right] \tag{1}$$

donde

 μ = velocidad específica de crecimiento de microorganismos (días⁻¹).

 μ_n = velocidad máxima específica de crecimiento de microorganismos (días⁻¹).

S = concentración de sustrato (g DQO/L).

 β = constante.



			Vol	umen adicion (ml)	ado			
ΓΙΕΜΡΟ (días)	20	40	60	80	100	120	160	200
1	265	550	680	776	950	824	790	448
2	272	600	765	1066	1307	1554	1245	518
3	272	615	766	1081	1357	1631	2010	539
4	1 201201 75	615	766	1096	1365	1655	2076	579
5	dava <u>r</u> awa t	WILL TO 1 <u>0</u> 177	_	1101	1369	1669	2076	629
6	_	<(C_2) , I	_	1101	1373	1674	2076	720
7	_	_	1	_	1374	1674	2076	913
8		-					2077	126
9	_	_	_	_	_	- 1 - 1	2078	145
10	9-1-AT 1	tromi-	_	_	_	100-010	2079	161
11	-0101			_	_		2097	186
12	<u>_</u>	2 .7 C. 11 . 1	1 14 07	db	_		2153	200
13	_	_	<u>Δη</u> U.	DK	_	_	2167	210
14	_	_	_ <u>L</u> a_a_a	d	_	_	2171	223
15	1.744 <u>-</u> 141-14		_			_	2172	239
16	pirot _Child	3 200 (1) <u></u>	_	_	_	_	2172	256
17	_		_	<u> </u>				260
18	18,1 <u>2</u> ,116				100 for 111 100	-	_	261
19	50/21/05	R-11(0) 2(5)		andmirate la	mhine <u>r</u> cul	1_00119		261
20	Y-T-LIT-II	- 1 - H = 10		12['1 <u>_</u> '	ala aga s a re			261

Tabla 5.Volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días) para los diferentes volúmenes de vinazas adicionados. Soporte Bentonita.

			Vol	Volumen adicionado (ml)				
TIEMPO (días)	20	40	60	80	100	120	160	200
1	280	570	650	738	709	542	657	578
2	289	610	800	1116	969	737	1157	993
3	289	624	803	1127	1399	967	1277	1423
4		625	803	1142	1461	1322	1397	1621
5	- 12-11-		_	1150	1465	1660	1537	1971
6	4 m <u>-</u> m di - i		_	1150	1470	1684	1700	2531
7				SIPEC LINE	1477	1693	1934	2755
8	_	_	-901 <u>U</u> R FOU	mlev (<u>a</u> szola	1477	1696	2222	2826
9		oby E II			1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -	1696	2334	292
10	m <u>o</u> li usi				1,70,12000		2345	300
11	<u></u>					V 84 main	2357	302
12	1002000		x <u>—</u>		all's b - auda		2366	302
13		olije ir 🗕 🕡		karana - ia kat		mr -i bist s	2368	303
14	<u>-</u>		-			-Hu - arraye	2373	303
15	- <u>-</u>	-			-	Talle Took	2380	303
16	_		1 -	-	_	-	2386	303
17	_		_	_			2392	304
18	TC0C0T17	-		_	-	- 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1	2397	304
19	_	_	<u> </u>				THE PARTY SHAPE OF THE	304
20	_					THE THEORY		304

ABRIL 1992 / № 95

30



Tabla 6.Volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días) para los diferentes volúmenes de vinazas adicionados. Soporte Sapiolita.

PIEMBO			Volumen adicionado (ml)						
TIEMPO (días)	20	40	60	80	100	120	160	200	
1	250	485	670	519	777	695	837	531	
2	268	625	955	887	1292	1170	1172	651	
3	280	672	957	1087	1732	1780	1622	901	
4	280	720	958	1141	1773	1869	2087	1271	
5	_	722	960	1168	1781	1902	2159	1906	
6	_	_	_	1189	1833	1970	2191	2176	
7	_	_	_	1189	1833	1970	2191	2170	
8	_	_	_	_	1836	1990	2207	2396	
9	_	_	_	- 1 1	_	2011	2221	251	
10	_	_	_	_		2012	2228	2720	
11	_	_	_	_			2238	293	
12	_	_	_	_	-	_	2248	306	
13	_	_	_	_	_	_	2251	312	
14	_	_	_	_	_	_	2259	316	
15	_	_	_		<u> </u>	_	2270	3178	
16	_	_ 98	_ 0	_	<u> </u>	_	2277	3180	
17	_			_	_		2288	319	
18	_	_	_	_		_	2291	3200	
19	_		_	_	_	_ 0.1	1964 <u>—</u> 1564	3232	
20	_	_			_			3234	



Tabla 7.Volumen de metano acumulado (ml) en función del tiempo (días) para los diferentes volúmenes de vinazas adicionados. Soporte PVC.

TIEMPO			Vol	lumen adicion (ml)	ado			
(días)	20	40	60	80	100	120	160	200
1	270	415	510	638	819	674	691	556
2	2889	580	725	950	1269	1099	996	648
3	289	592	809	1113	1564	1509	1356	802
4	_	600	821	1160	1606	1749	1776	1027
5	=	600	835	1179	1606	1792	2141	1407
6			835	1180	1614	1804	2279	1922
7		_	_	1180	1617	1804	2307	2292
8	-	-	_	_	1617	1809	2322	2377
9	_	-	_	-		1809	2334	2462
10	_	_		, 71 P <u>-</u>		_	2239	2579
11	_	_		a 1740. <u>–</u> . 174		_	2347	2714
12	_	_	_		201 - 1	_	2351	2858
13	4	_	_	_	The state of the s	_	2352	2892
14	_		_	_	_		2376	2897
15	_		_		_	_	2395	2898
16	_	_	_	-	_	_	2405	2899
17	-		_	_	_	_		2900
18			_	_	_	_		2900

ABRIL 1992 / N° 95 31

X = concentración de microorganismos.

Para disoluciones diluidas: $S \ll \beta$ (Winkler, 1986)

y en consecuencia:

$$\mu = \mu_n \ (S/\beta X)$$
 (2)

Se define el coeficiente de rendimiento de microorganismos como:

$$Y_{x/s} = -dX/dS (3)$$

Por tanto:
$$-Y_{x/s}dS/dt = dX/dt$$
 (4)

$$ComodX/dt = \mu X \tag{5}$$

combinando las ecuaciones (2), (4) y (5) se tiene:

$$-dS/S = K_0 dt (6)$$

siendo
$$K_0 = \mu_n / \beta Y_{x/s}$$
 (7)

Integrando la ecuación (6), con la condición límite t=0, para S=S₀ queda:

$$S = So.exp(-Ko.t)$$
 (8)

donde S_o es la concentración inicial de sustrato (g DQO/l).

Se define el coeficiente de rendimiento del producto formado (metano) de la forma:

$$Y_{p/s} = -dG/dS \tag{9}$$

ecuación que integrada, con la condición límite G=0, para S=So conduce a:

$$G = Y_{p/s} (S_o - S)$$
 (10)

Despejando S de la ecuación (10) y sustituyendo en (8) se tiene:

$$G = S_0 Y_{p/s} [1 - \exp(-K_0 t)]$$
 (11)

Y por tanto:

$$G = G_{\rm m}[1 - \exp(-K_{\rm o}t)] \tag{12}$$

siendo $G_m = S_o Y_{p/s}$

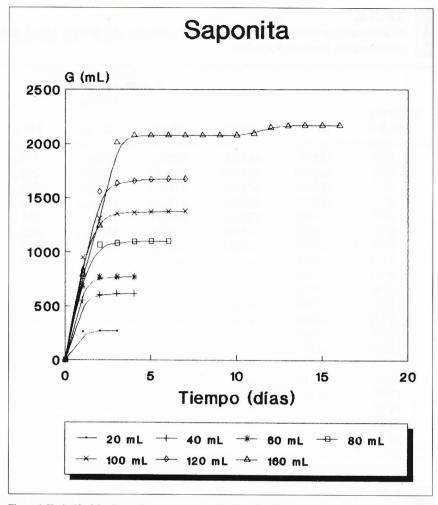


Figura 1. Variación del volumen de metano acumulado, G, en función del tiempo, para los distintos volúmenes de alimentación utilizados en el reactor con soporte saponita.

La ecuación (12) coincide con la propuesta por Roediger (Edeline, 1980) para relacionar el volumen de gas con el tiempo en un proceso discontinuo de digestión anaerobia, siendo:

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

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

 K_0 = constante específica de velocidad (días⁻¹).

= tiempo de digestión (días).

Para poder aplicar a los resultados experimentales el modelo formulado se debe comprobar, en primer lugar, que la forma de la curva G=f(t) es la adecuada. A título de ejemplo, en la figura 1 se representa el volumen de metano acumulado en función del tiempo para los volúmenes de alimentación de 20, 40, 60, 80, 100, 120 y 160 ml de vinazas, en el digestor con soporte saponita; se comprueba que en todos los casos, las curvas poseen las características que le son exigibles a la ecuación 12. Así para t=0, G=0: cuando t tiende al infinito, G=G_m -se alcanza una asíntota- lo que se observa en la gráfica; finalmente, la pendiente de las curvas, en cada caso, decrece al aumentar el tiempo y

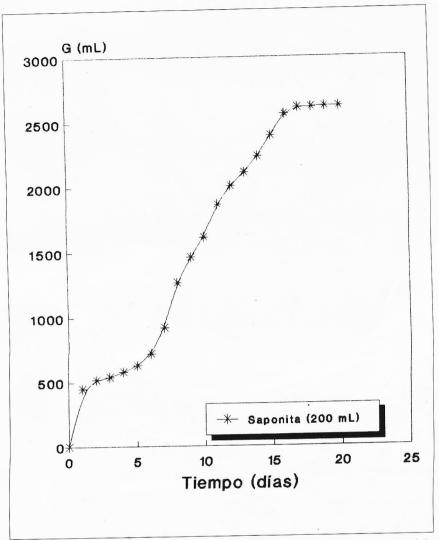


Figura 2. Variación del volumen de metano acumulado, G, en función del tiempo para la carga volumétrica de 200 ml de vinazas en el reactor con soporte saponita.

Tabla 8. Valores de K_o (días $^{-1}$) con sus límites de confianza para cada digestor y experimento realizado.

Volumen		DIGESTO	OR	
adicionado (ml)	Saponita	Bentonita	Sepiolita	PVC
20	3,65±0,07	3,45±0,08	2,26±0,08	2,69±0,07
40	$2,19\pm0,04$	$2,47\pm0,07$	$1,08\pm0,06$	$1,21\pm0,05$
60	$2,17\pm0,08$	$1,65\pm0,09$	$1,26\pm0,07$	$0,95\pm0,07$
80	$1,12\pm0,06$	$1,02\pm0,08$	0,64+0,08	$0,77\pm0,05$
100	$1,13\pm0,05$	$0,65\pm0,04$	$0,63\pm0,09$	$0,75\pm0,09$
120	$0,79\pm0,04$	$0,030\pm0,09$	$0,50\pm0,09$	$0,50\pm0,08$
160	$0,56\pm0,08$	$0,24\pm0,04$	$0,46\pm0,05$	$0,33\pm0,05$

no se observan puntos singulares. Estas razones justifican el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto, en este intervalo de concentración de sustrato.

Para volúmenes de residuo de 200 ml las curvas cinéticas ya no se ajustan a un modelo de tipo exponencial, tal como predice la ecuación de Roediger, sino que presentan tramos de escasa o nula producción de metano, lo que determina la existencia de algunos puntos de inflexión en las curvas correspondientes. A título de ejemplo, en la figura 2 se recoge la curva G=f(t) correspondiente a esta carga, en el reactor con soporte saponita. El mismo comportamiento se observa en los otros digestores. Por todo ello, no parece lícito aplicar el modelo cinético propuesto para cargas volumétricas superiores a 160 ml de vinazas.

La determinación de los parámetros biocinéticos G_m y K_o a partir de los datos experimentales (**tablas 4**, **5**, **6** y **7**) se realiza numéricamente mediante ordenador utilizando el software TSP internacional versión 4.0D Stanford CA 94306 USA -.

En la **tabla 8** se muestran los valores de K_o junto con sus límites de confianza, obtenidos para cada soporte y cada concentración inicial de sustrato estudiado.

A la vista de los resultados obtenidos se pone de manifiesto una notable influencia del soporte utilizado en el valor de la constante específica de velocidad, Ko, siendo la saponita y bentonita los soportes que incrementan significativamente la cinética del proceso (intervalo de confianza del 95%) respecto a la sepiolita y PVC, sobre todo, en el intervalo de pequeñas concentraciones de sustrato (volúmenes de 20 a 80 ml de vinazas). Por otra parte, en todos los digestores utilizados existe una considerable disminución de la constante específica de

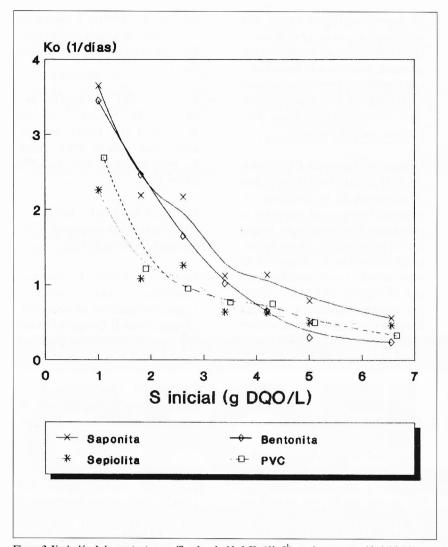


Figura 3. Variación de la constante específica de velocidad, Ko (días $^{-1}$), con la concentración inicial de sustrato, S (g DQO/I) en los cuatro reactores utilizados.

Tabla 9.Valores de la DQO (g/l) al inicio de cada experimento en los cuatro digestores utilizados

Volumen adicionado		DIGESTO	R	
(ml)	Saponita	Bentonita	Sepiolita	PVC
20	1,00	1,00	1,00	1,10
40	1,80	1,80	1,80	1,90
60	2,60	2,60	2,60	2,70
80	3,40	3,40	3,40	3,50
100	4,20	4,20	4,20	4,30
120	5,00	5,00	5,00	5,10
160	6,55	6,55	6,55	6,65

velocidad, Ko, al aumentar la concentración inicial de sustrato (figura 3), lo que da idea de la existencia de un proceso de inhibición. Este retardo en la cinética del proceso varía según el soporte considerado; así la relación Ko (experimento 20 ml)/K_o (experimento 160 ml) es de 6,5, 14,3, 4,9 y 8,1 para los digestores con saponita, bentonita, sepiolita y PVC, respectivamente. En consecuencia, en los soportes sepiolita y saponita este retardo es menos acusado, siendo este último el que presenta valores absolutos de la constante cinética significativamente más elevados, prácticamente en todo el intervalo de concentraciones estudiado.

3.2. Evolución de los parámetros de control del sistema (DQO, pH y acidez volátil)

Los pequeños valores de DQO alcanzados en los efluentes correspondientes a cada digestor (0.2-0.3 g/l) ponen de manifiesto la bondad de la digestión anaerobia como alternativa para la depuración de este residuo, independientemente del soporte utilizado para la inmovilización de los microorganismos responsables del proceso.

Por otra parte, el pH de los efluentes obtenidos se mantiene prácticamente invariable en los cuatro digestores, presentando un valor medio de 7,2 para los reactores con saponita, bentonita y PVC, y de 7,3 para la sepiolita. La acidez volátil muestra una escasa variación, al ir aumentando el volumen de vinazas añadido a cada digestor, presentando unos valores medios de 165, 185, 200 y 250 ppm de ácido acético en los soportes saponita, bentonita, sepiolita y PVC, respectivamente. Los bajos valores de acidez obtenidos y la limitada variación de estos con la concentración del residuo (DQO) indica que, en el intervalo estudiado, el proceso de bio-

metanización podría ser aplicado industrialmente a la depuración de este tipo de efluentes.

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/s}, para cada uno de los sistemas estudiados. A partir de un ajuste lineal de las parejas de valores (G, DOO consumida) mediante el método de mínimos cuadrados, se obtienen a través de la pendiente los siguientes valores de este coeficiente (en condiciones standard de presión y temperatura, STP) con sus límites de confianza, considerando un intervalo de probabilidad del 95%:

Saponita: 303 ± 16 ml CH₄ STP/g DQO

Bentonita: 328 ± 22 ml CH₄ STP/g DQO

Sepiolita: 341 ± 64 ml CH₄ STP/g DQO

PVC: 341 ± 22 ml CH₄ STP/g DQO

Los valores obtenidos no son significativamente diferentes, siendo el digestor que contiene como soporte saponita el que presenta un valor algo inferior a los restantes.

4. CONCLUSIONES

1. Las vinazas de piquetas (DQO=40 g/l) son fácilmente biodegradables vía anaerobia, independientemente del soporte utilizado para inmovilización de los microorganismos responsables del proceso, obteniéndose efluentes con una DQO comprendida entre 0.2 y 0.3 g/l.

- El soporte utilizado ejerce una influencia acusada sobre la constante específica de velocidad del proceso, presentando unos valores significativamente mayores en el digestor con soporte saponita, sobre todo para bajas concentraciones de sustrato.
- 3. Dentro del rango de DQO estudiado (1,0-6,6 g/l) se observa una disminución de la constante cinética del proceso al aumentar la concentración de sustrato, lo que revela la existencia de un proceso de inhibición. La magnitud de este retardo varía notablemente con el soporte utilizado, siendo los soportes saponita y sepiolita los que dan lugar a un descenso más suave en la cinética del proceso.

5. AGRADECIMIENTOS

Queremos hacer constar nuestro agradecimiento al Departamento de Postgrado y Especialización del CSIC por su ayuda para la realización de estos estudios; a Da Carmen Sánchez por su ayuda en la parte experimental, y a al firma "Incamasa" por suministrarnos el agua residual utilizada en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- American Public Health Association. (1985). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16° Ed., APHA. Washinton, D.C.
- Borja, R., Martín, A. and Fiestas, J.A. (1990). Estudio cinético de la depuración anaerobia del alpechín en presencia de diversos soportes para inmovilización de los microorganismos del proceso. Grasas y Aceites. 41, 4-5, 347-356.

- Edeline, F. (1980)). L'épuration biologique des eaux residuaires.
 Théorie et technologie. Ed. Cebdoc-Liege.
- Ellwood, D.C., Keevilc, W., Marsh, P.D., Brown, C.M. and Wardell, J.M. (1982). Surfateassociated growth. Phil. Trans. R. Soc. London. Ser. B., 297, 417-432.
- Fiestas, J.A. (1980). Actas de la VII Convención Nacional de Industria Química. Sevilla.
- Fiestas, J.A. (1981). La digestión anaerobia en la depuración de las aguas residuales de alta carga orgánica. Actas II Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química. Barcelona.
- Fiestas, J.A. (1984). Directrices actuales en la depuración de aguas residuales de carácter orgánico. Química e Industria, 30, 431-435.
- Gujer, W. and Zehnder, A.J. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. Wat. Sci. tech., 15, 123-167.
- Huysman, P., Van Meenen, P., Van Assche, P. and Verstraete, W. (1983). Factors affecting the colonization of non porous and porous packing materials in model upflow methane reactors. Biotechnol. Lett., 5, 643-648.
- Jeris, J. (1983). Industrial wastewater treatment using anaerobic fluidized bed reactors. Wat. Sci. Tech., 15, 169-176.
- Kennedy, K.J. and Van den Berg, L. (1982). Stability and performance of anaerobic fixed film reactors during hydraulic overloading at 10-35° C. Water Research, 16, 1391-1398.
- Maestrojuan, G.M., Pérez, J.L. and Fiestas, J.A. (1986). A study

of interaction between various materials used as supports and anaerobic bacteria. Conference on anaerobic wastewater treatment. AQUATECH Amsterdam, The Netherlands, pp. 690-693.

- Murray, W.D. and Van den Berg,
 L. (1981). Effect of support material on the development of microbial fixed films converting acetic acid to methane. J. Appl. Bacterior., 51, 257-265.
- Nemerow, N. (1977). Aguas residuales industriales. Ed. Blume, Madrid, pp. 40-45.
- Olthof, M. and Oleszkiewick, J. (1982). Anaerobic treatment of industrial wastewater. Chemical Engineering, 15, 121-126.
- Pérez, J.L., Carretero, M.I. and Maqueda, C. (19989). Behaviour of sepiolite, vermiculite and montmorillonite as supports in anaerobic digesters. Applied Clay Science, 4, 69-82.
- TSP International P.O. Box 61015, Station A. Palo Alto, CA 94306. USA.
- Valcarcel, M.J., Sales, D., Pérez,
 L., Martínez de la Ossa, E.
 (1984). Actas de las III Jornadas
 Universitarias sobre el Jerez. Cádiz.
- Winkler, M. (1986). Biological Treatment of Waste-Water, Elis Horwood Ltd, Chichester, UK.

PIACENZA (ITALIA) 7-10 DE OCTUBRE 1992

GEOFLUID

9ª FERIA INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA E INSTRUMENTACIÓN PARA LA PROSPECCIÓN, CAPTACIÓN, EXTRACCIÓN, TRANSPORTE DE LOS FLUIDOS SUBTERRANEOS Y PARA EL TRABAJO DEL SUBSUELO.



Maquinaria e instrumentos para la perforación de pozos ● Maquinaria e instrumentos para investigaciones geotécnicas ● Torres de perforación ● Tubos de revestimiento y de perforación ● Instrumentos para la investigación geotécnica ● Aparatos e instrumentos de control y analisis de aguas ● Bombas sumergibles para pozos, bombas de extracción de aguas ● Material para instalaciones: tuberias, valvulas, racores, etc. ● Instrumentos de medición para pozos ● Equipos especiales para trabajos en el subsuelo ● Bombas de calor ● Equipos para el control de la polución subterrànea ● Instalaciones para la descontaminacion del subsuelo (terreno y agua).

Para más información: Señale 109

Para màs información y material gráfico, ponerse en contacto con:
ENTE AUTONOMO MOSTRE PIACENTINE

Uffici e Quartiere Fieristico: Via Emilia Parmense, 17 - 29100 PIACENZA (ITALY) - Tel. 0523/60620 - Telefax 0523/62383