

Resumen

En el presente estudio se analiza la aplicabilidad de un esquema de tratamiento basado en la combinación de digestión biológica anaerobia y oxidación química con permanganato potásico, en la depuración de vinazas de vino con alta carga orgánica. Para la digestión biológica del residuo, se operó en semicontinuo con un reactor anaerobio de mezcla completa de 1 litro de capacidad y a la temperatura de 35 °C, consiguiéndose unos rendimientos de depuración del 65% y del 78% en la eliminación de DQO y DBO₅, respectivamente. La fase de digestión biológica contribuyó con un 82,27% a la eficacia depuradora global del sistema. La oxidación química posterior del efluente de la digestión biológica utilizando permanganato potásico Aquox® consiguió disminuir la DQO residual en aproximadamente un 40% más, aunque sólo contribuyó con un 17,73% al rendimiento de depuración global. No obstante, el tratamiento químico a dosis de hasta 35 mg/l de oxidante aumentó, significativamente, el nivel de biodegradabilidad del efluente en relación al residuo original. Los resultados demostraron la viabilidad del esquema de tratamiento analizado y permitieron obtener una valoración positiva del KMnO₄ como método de afino para su aplicación en el tratamiento integrado de vinazas de vino en alta carga orgánica.

Palabras clave:

Vinazas, Depuración químico-biológico, Permanganato potásico, Biodegradabilidad, Rendimiento depuración.

Abstract

Use of potassium permanganate in integrated chemical-biological treatment schemes of wastewaters from agricultural industry.

Present study assesses the applicability of a treatment scheme based on the combination of anaerobic biological digestion and chemical oxidation by potassium permanganate, in the purification of winery wastewaters. Biological digestion, performed using an experimental 1-liter reactor that operated discontinuously with completely mixed input and a mesophilic regime (35°C), removed 65% and 78% of water COD and BOD, and contributed 82,27% to the system global efficiency. Further chemical oxidation of effluent by Aquox® potassium permanganate eliminated 40% of residual COD, although contributed only 17,73% to global purification efficiency. However, effluent chemical oxidation at a dosage of 35 mg KMnO₄ / L significantly increased effluent biodegradability. Results demonstrated the feasibility of analyzed working scheme and provided a positive valuation on the use of KMnO₄ in the treatment of winery wastewaters.

Keywords:

Vinasses, Integrated chemical-biological treatment, Potassium permanganate, Recalcitrant compounds, Biodegradability.

Aplicación de permanganato potásico en sistemas de tratamiento integrado químico-biológico en las aguas residuales de la industria agrícola

Aplicación a la depuración de vinazas de vino con alta carga orgánica

Por: J. Miguel Medialdea, M. Carmen Arnáiz, Laura Isac, Consuelo Ruiz, Raquel Valentín, M. Fernanda Martínez, Sofía García, Julián Lebrato
Grupo de Tratamiento de Aguas Residuales, Escuela Universitaria Politécnica, Universidad de Sevilla. C/ Virgen de África 7. 41011 Sevilla.
Tel. / Fax: 954 552 848 / 954 282 777. email: lebrato@cica.es
Inmaculada Cuenca
GESLAB, S. Coop. And. Alameda de Hércules 32-33, 1º. 41002 Sevilla.

1. Introducción

Las industrias agrícolas utilizan grandes cantidades de agua como materia prima en los procesos de fabricación, como vehículo térmico al transformarse en vapor y en la limpieza de la maquinaria industrial, generando volúmenes de efluentes líquidos que constituyen el problema fundamental de la contaminación ambiental producida por este tipo de actividad (Seoánez, 1998). La naturaleza de los residuos contaminantes que aparecen en estos efluentes es muy diversa, estando representados una amplia gama de compuestos químicos mayoritariamente orgánicos, cuya eliminación requiere del desarrollo de tecnologías cada vez más sofisticadas. Los sistemas disponibles en la actualidad para su tratamiento son muy variados, basándose en diferentes procesos de tipo físico, químico o biológico. La utilización de uno u otro depende de la naturaleza del agua residual y de las limitaciones intrínsecas de cada método en

cuanto a aplicabilidad, eficacia y costos.

A grosso modo, los procesos biológicos constituyen el sistema más efectivo para el tratamiento de la mayoría de los contaminantes de naturaleza orgánica mencionados anteriormente. Sin embargo, el carácter recalcitrante o inhibidor de la actividad biológica mostrado por algunos de ellos disminuye la velocidad del proceso e impide la eliminación de parte de la demanda Química de Oxígeno (DQO) del agua (Borja et al., 1993). En estos casos, la combinación de los procesos biológicos con métodos degradativos basados en la oxidación química, podría resultar eficaz para conseguir eliminar la DQO residual del agua o para transformar la fracción no biodegradable en intermediarios más fáciles de degradar biológicamente (Scott & Ollis, 1995).

La mayor parte de la literatura previa sobre el uso en serie de procesos químicos y biológicos, concierne al tratamiento de una amplia



variedad de aguas residuales industriales con elevada toxicidad o resistencia a la degradación biológica (Scott & Ollis, 1995). En estos casos, las aguas son generalmente sometidas a pretratamiento químico con el objeto de transformar los compuestos recalcitrantes en intermediarios biodegradables (Langlais et al., 1989; Somich et al., 1990; Tanaka et al., 1993; Kiwi et al., 1993; Mantzavinos et al., 1997). La alternativa opuesta -pretratamiento biológico seguido de oxidación química- resulta más adecuada para la depuración de aguas que contienen grandes cantidades de compuestos orgánicos biodegradables y pequeñas concentraciones de sustancias resistentes. Este esquema de tratamiento, mucho menos extendido que el anterior, ha sido aplicado con buenos resultados en la depuración de aguas residuales de la industria papelera (Haberl et al., 1991).

2. Depuración de aguas residuales de la industria del vino

La industria vinícola produce cantidades muy importantes de aguas residuales denominadas genéricamente vinazas. Por cada m³ de vino producido, se vierte aproximadamente 1 m³ de aguas residuales incluyendo vinazas de marcos de uvas (300 a 400 l), de lías (150 a 200 l) y las derivadas de la destilación de vino (400 a 550 l) (Seoánez, 1998). Estas vinazas son ácidas y presentan un altísimo contenido en compuestos orgánicos: ácidos tartárico, acético y láctico, carbohidratos y proteínas solubles, compuestos polifenólicos, etc. e inorgánicos que son constituyentes normales del zumo de uva (Romero et al., 1988).

Estudios recientes sobre la biodegradabilidad de las vinazas de vino indican que hasta un 80% del residuo puede degradarse biológicamente con facilidad, mientras que el 20% restante está constituido por compuestos químicos recalcitrantes (e.g. los de naturaleza fenólica) cu-

yo poder inhibitorio de la actividad bacteriana está ampliamente descrito en la literatura (Pearson et al., 1980; Sleat y Robinson, 1984; Sierra-Alvarez y Lettinga, 1990; Borja et al., 1993; Pérez, 1995). La combinación de degradación biológica anaerobia seguida de oxidación química podría ser la opción de tratamiento más eficaz en esta situación. Dado que la fracción biodegradable es mayoritaria, resulta razonable utilizar la digestión biológica como primer paso en la secuencia de tratamiento.

En las etapas de hidrólisis y liclefación que tienen lugar durante el proceso biológico anaerobio, las moléculas orgánicas son fraccionadas hasta un tamaño tal que resulten asimilables por las bacterias para su uso como fuente de energía (Rodríguez Andara et al., 1999). El resultado final es la mineralización de la mayor parte de estas sustancias, con la consiguiente reducción de la DQO del agua. Una vez eliminada esta fracción, los compuestos recalcitrantes pueden ser degradados eficazmente mediante oxidación química.

Los agentes oxidantes disponibles en el mercado actúan a través de una o varias reacciones químicas particulares y producen distintos intermediarios de oxidación más biodegradables que los compuestos originales, contribuyendo a la eficacia depuradora global del sistema. En esquemas de tratamiento como el descrito para las vinazas, en los que la oxidación química es utilizada como tratamiento de afino, el ozono molecular y los agentes químicos formados a partir de elementos metálicos en alto estado de oxidación (e.g. permanganato potásico) son tal vez las dos opciones más adecuadas.

Ozono molecular (Bailey, 1978) y permanganato (Lee, 1980) reaccionan a través de rutas alternativas y con diferente potencia de oxidación, lo que lleva a la formación de numerosos intermediarios de oxidación. Una ventaja común en ambos

El ozono molecular

genera radicales

OH, altamente

reactivos

casos viene constituida por el hecho de que su acción oxidante se ve potenciada por fenómenos autocatalíticos que ocurren durante el proceso de oxidación. Al actuar sobre la materia orgánica, el ozono molecular genera radicales OH, altamente reactivos que atacan a su vez a los compuestos orgánicos, acelerando la reacción. En el caso del permanganato potásico (KMnO₄), su producto de reacción (dióxido de manganeso MnO₂) presenta un elevado poder de adsorción y contribuye a potenciar la acción del oxidante.

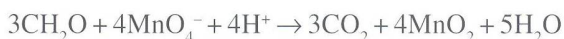
Sin embargo, la ozonización aplicada sola o en combinación con otros oxidantes químicos (radiación UV, peróxido de hidrógeno, etc) es un proceso caro que requiere de un complicado equipamiento lo que, obviamente, le resta posibilidades en cuando a su aplicación a nivel industrial. Por el contrario, el permanganato potásico no presenta dificultades de manipulación y no necesita de complicadas instalaciones para ser aplicado, por lo que podría ser una alternativa idónea para su uso en sistemas de tratamiento integrado biológico-químico de vinazas de vino.

El presente estudio analiza la aplicabilidad de un esquema de tratamiento basado en la combinación de digestión biológica anaerobia y oxidación química con permanganato potásico, en la depuración de vinazas de vino con alta carga orgánica. La eficiencia de cada uno de los dos procesos consecutivos fue

evaluada en términos de su contribución a la capacidad depuradora global del sistema, medida como eliminación de la DQO y la DBO₅ del agua. La conveniencia del uso del permanganato potásico como agente químico para la oxidación de la materia orgánica recalcitrante, fue valorada en términos del incremento en la biodegradabilidad del efluente procedente de la digestión biológica anaerobia inicial.

3. Características físicas y químicas del permanganato potásico

El permanganato potásico es un sólido cristalino bastante soluble en agua (62,8 g/l a 20°C), con una absorbancia característica a 525,3 nm, densidad de 1,607 g/cm³ y fuerte poder oxidante (Vela et al., 1990; Marín y Rodríguez, 1996). Su acción en la eliminación de diferentes compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales se puede sintetizar en la siguiente ecuación:



que ocurre espontáneamente en una gama muy amplia de pH (5-12) y donde CH₂O representa una molécula de materia orgánica.

El KMnO₄ ha sido utilizado con frecuencia en la oxidación de compuestos fenólicos (Vela et al., 1990), estando considerado como uno de los oxidantes habituales del fenol (Water Pollut. Control Fed., 1981). En esquemas de tratamiento combinado de aguas residuales, el KMnO₄ se muestra más eficaz en la eliminación de compuestos fenólicos cuando es utilizado con posterioridad al tratamiento biológico. Usado como pretratamiento, puede dar lugar a la formación de intermediarios de reacción (e.g. aldehídos) más tóxicos que los compuestos originales (Wang, 1992).

4. Material y método

Se diseñó un esquema de trabajo en el que el residuo fue inicialmente

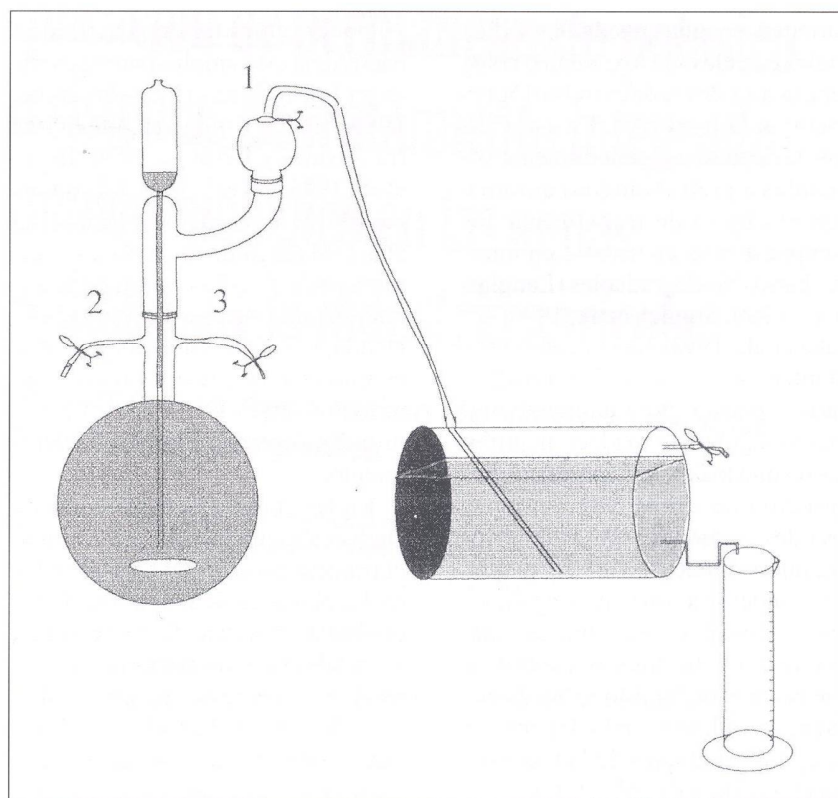


Fig. 1. Esquema del digestor anaerobio utilizado en el estudio. 1: Digestor; 2: Entrada para alimentación; 3: Salida para toma de muestras.

sometido a degradación biológica anaerobia. Para ello, se operó en semicontinuo, a escala de laboratorio, con un reactor anaerobio de mezcla completa de 1 litro de capacidad (Fig. 1) y en régimen mesofílico (35°C).

La vinaza de vino seleccionada para la alimentación del reactor presentaba una concentración inicial de 63 kg DQO/m³ y un pH de 5,4. Dado que la utilización de vinazas alcalinizadas permite operar con velocidades de carga orgánica más elevadas (Pérez García et al., 1996), el residuo utilizado en este estudio fue previamente neutralizado por adición de hidróxido sódico (NaOH) al 40%.

Tras la fase de digestión anaerobia, el efluente obtenido fue sometido a oxidación química con permanganato potásico. Para establecer la demanda de oxidante del efluente, se realizó un ensayo de

"jar tests" (APHA-AWWA-WPCF, 1992) modificado en el que no se añadieron coagulante ni floculante. Por el contrario, y con objeto de aprovechar la propia acción coagulante del producto de reacción del permanganato (dióxido de manganeso MnO₂), los períodos de agitación lenta y de decantación fueron ampliados hasta 30 minutos y una hora respectivamente. Transcurrido este tiempo, la mínima dosis por encima de la cual permanecía el color rosado del KMnO₄ proporcionaba la demanda del mismo. En los ensayos se utilizó permanganato potásico Aquox®, fabricado por la empresa Industrial Química del Nalón, S. A. y que presenta un contenido mínimo de KMnO₄ del 97,5 % (IQN, 1997).

Para evaluar el proceso de biodegradación de la materia orgánica se tomaron medidas diarias de producción de biogás, temperatura y pH en el reactor. Semanalmente se cuantificaron los siguientes parámetros: Demanda Química de Oxí-

Tabla 1

Evolución de los parámetros de operación y funcionamiento en los dos períodos del esquema de tratamiento. Los valores que aparecen en la fase de digestión anaerobia corresponden a los promedios de los óptimos obtenidos a lo largo del tiempo de retención aplicado, tras el arranque y estabilización del reactor (ver texto)

	Parámetros				
	pH	DQO*	DBO ₅ *	SST**	SSV**
Vinaza alcalinizada sin tratar	7,5	63	27,5	9,63	7,98
Efluente de la digestión anaerobia	8,42	22,05	6,05	15,63	10,23
Efluente de la digestión anaerobia + oxidación química con KMnO ₄	8,12	13,23	8,17	5,24	3,14

* Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅), expresadas en kg/m³/d.

** Sólidos en Suspensión Totales (SST) y Volátiles (SSV), expresados en kg/m³.

geno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅) y Sólidos Totales y Volátiles en Suspensión (SST y SSV). La degradación química posterior de la materia orgánica recalcitrante, fue evaluada cuantificando los mismos parámetros tras el tratamiento del efluente procedente de la digestión biológica con la dosis óptima de KMnO₄ calculada previamente. La mejora en el nivel de biodegradabilidad producida tras la aplicación del oxidante fue estimada observando la evolución de la razón DBO₅/DQO (Langlais et al., 1989; Wang et al., 1994) del agua a lo largo del tratamiento químico.

Las eficiencias relativas de los dos procesos del esquema de tratamiento aplicado fueron comparadas a partir del cálculo de las siguientes razones:

$$X = \frac{DQO_1 - DQO_2}{DQO_1 - DQO_3} \times 100$$

$$Y = \frac{DQO_2 - DQO_3}{DQO_1 - DQO_3} \times 100$$

donde DQO₁ es el valor de DQO del residuo sin tratar y DQO₂ y DQO₃ corresponden, respectivamente, a los valores residuales de dicho parámetro después de la aplicación sucesiva de digestión biológica y oxidación química. Los valores de X e

Y, expresados en %, indican la contribución de cada proceso a la eficacia depuradora global del sistema. X + Y = 100.

Las determinaciones de DQO, DBO₅, SST y SSV fueron realizadas de acuerdo con los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF, 1992).

5. Resultados y discusión

Los datos recogidos en la **Tabla 1** muestran la evolución seguida por los distintos parámetros de operación analizados, en los dos períodos que componen el esquema de tratamiento aplicado en el estudio.

El tiempo hidráulico de retención (THR) utilizado en la fase de digestión anaerobia fue de 31 días, momento en el cual se observó que la producción de biogás descendía de manera perceptible. Aplicando este tiempo de retención, el reactor fue alimentado en régimen semi-continuo con vinaza de vino alcalinizada (pH: 7,5) a una velocidad de carga orgánica de 2 kg DQO/m³/d. En tales condiciones de alimentación, el reactor mostró un comportamiento estable y una eficacia depuradora del 65% de eliminación de DQO. Durante los 31 días correspondientes al THR, el valor del pH del efluente se mantuvo estable en el rango 8,3-8,5, considerado óptimo para la acción del permanganato potásico en el proceso pos-

terior de oxidación química (IQN, 1997).

Operando bajo las condiciones descritas, se procedió a someter al efluente obtenido tras la digestión biológica anaerobia a oxidación química utilizando como agente oxidante permanganato potásico. Los ensayos de "jar tests" permitieron establecer el valor de 50 mg/l como la dosis óptima de KMnO₄ requerida para oxidar la materia orgánica persistente en el efluente. La oxidación a esta dosis consiguió disminuir la DQO residual del agua en un 40% más, permaneciendo el pH aproximadamente estable en torno a 8. La combinación de ambos tratamientos supuso un rendimiento del 79% de eliminación de la DQO del residuo original, lo que demuestra que el funcionamiento del esquema de tratamiento analizado es óptimo.

Rendimientos superiores han sido descritos en el tratamiento biológico individual de vinazas de vino y residuos orgánicos de origen animal (efluentes porcinos fundamentalmente). Sin embargo, en la mayoría de estos casos la digestión biológica fue llevada a cabo operando en digestores tipo filtro anaerobio (Borja et al, 1993) y a regímenes de temperaturas termófilos (Pérez García et al., 1996; Seoáñez, 1998), o aplicando tiempos hidráulicos de retención mayores (Rodríguez Andara et al., 1999). En uno de estos trabajos,

Borja et al (1993) potencian la digestión anaerobia de la vinaza, eliminando parcialmente los compuestos fenólicos del residuo, mediante un pretratamiento aerobio con un cultivo de *Geotrichum candidum*, organismo habitualmente presente en los residuos procedentes de la extracción del aceite de oliva. Sin embargo, todos estos sistemas, aún siendo eficaces, resultan caros o de difícil aplicación en comparación con el esquema de tratamiento propuesto.

5.1. Medida de la biodegradabilidad y Comparación entre eficiencias individuales

Tal y como se observa en la **Tabla 1**, la digestión anaerobia inicial en las condiciones de alimentación descritas consiguió disminuir la DBO_5 del residuo en un 78%, obteniéndose un efluente con muy poca cantidad de materia orgánica biodegradable en relación al contenido de la vinaza sin tratar. Sin embargo, la oxidación química posterior del efluente a la dosis óptima de $KMnO_4$ provocó un nuevo incremento en la DBO_5 cercano al 35%. La razón estriba en que parte de la materia orgánica recalcitrante, del efluente procedente de la digestión biológica, fue transformada en compuestos biodegradables, resultando en un líquido con una relación materia orgánica biodegradable / materia orgánica no biodegradable un 17% mayor que en la vinaza original.

El incremento producido en el nivel de biodegradabilidad de la vinaza, a lo largo de la fase de oxidación química, se expresa con mayor claridad en la **Fig. 2**, en la que se utiliza la relación DBO_5/DQO para comparar la biodegradabilidad del agua como función de la dosis de oxidante aplicada. El punto de desaparición de los compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en el efluente de la digestión biológica, se corresponde con el valor máximo de la relación DBO_5/DQO (0,77).

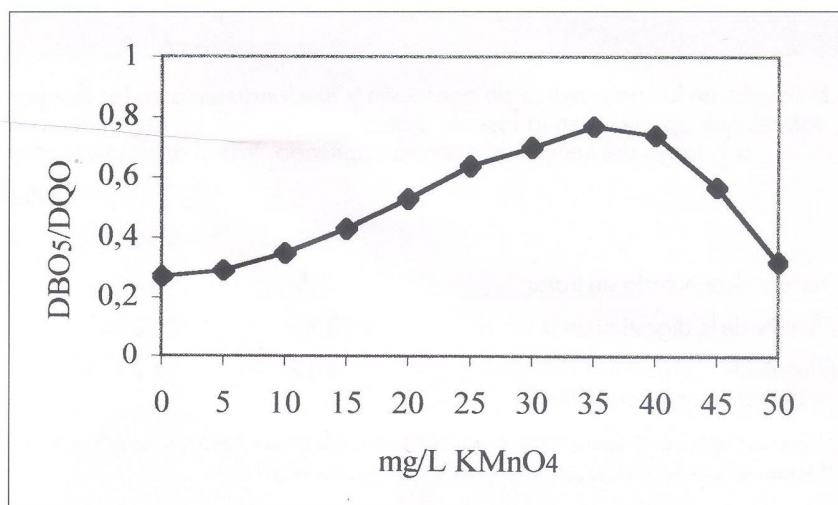


Fig. 2.- Evolución de la relación DBO_5/DQO del efluente procedente de la digestión biológica anaerobia, a lo largo de la fase de oxidación química con $KMnO_4$.

*La oxidación
química
es un tratamiento
de afino*

Dicho valor se alcanzó a una dosis de $KMnO_4$ de 35 mg/l, dosis que puede ser considerada óptima, en cuanto a la mejora en el nivel de biodegradabilidad del agua residual, mediante oxidación química con permanganato potásico. Incrementos posteriores en la dosis de oxidante provocaron una nueva disminución en la relación, alcanzándose un valor estable a la concentración correspondiente a la demanda máxima de $KMnO_4$.

El cálculo de las eficiencias individuales de los procesos aplicados, medidas en función de la eliminación de DQO , arroja unos valores de 82,27% y 17,73% para X e Y respectivamente, lo que indica que la mayor parte de la materia orgánica eliminada durante el tratamiento

combinado fue mineralizada en la fase de digestión biológica anaerobia (65% de la DQO y 78% de la DBO_5 de la vinaza sin tratar, **Tabla 1**). El tratamiento químico posterior con $KMnO_4$ redujo en un 40% más la DQO residual del efluente de la digestión biológica (**Tabla 1**), pero sólo contribuyó con un 17,73% a la eficacia depuradora global del sistema.

Estos resultados demuestran que la oxidación química con $KMnO_4$ es un método eficaz para ser utilizado como tratamiento de afino posterior al tratamiento biológico anaerobio de vinazas de vino con elevada carga orgánica. Aunque el oxidante se muestra sólo moderadamente potente en la mineralización de la DQO residual del efluente procedente de la digestión, sí resulta altamente eficaz en la transformación de compuestos químicos no biodegradables en intermediarios más fáciles de eliminar por vía biológica. Experiencias llevadas a cabo en nuestro laboratorio indican que la vinaza sometida a digestión biológica anaerobia seguida de oxidación con $KMnO_4$, puede ser ulteriormente tratada por vía biológica aerobia, consiguiéndose un líquido final con un 90% menos de DQO y con la DBO_5 disminuida en un 95%. Por el contrario, para los efluentes no so-

metidos al tratamiento químico, la digestión aerobia final no consigue disminuir la DQO residual de forma significativa (Medialdea et. al., obs. pers.).

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Dirección General de Investigación Científica y Técnica, Ministerio de Educación y Cultura, por la financiación de parte de este trabajo mediante dos becas del Programa F.P.I., Refs.: IN92-D28884334 y IN92-D28480461 concedidas a J.M. Medialdea y M.C. Arnáiz, respectivamente. Así mismo, agradecen a las empresas Industrial Química del Nalón, S.A. y PQS BRENNTAG, S.A. la gentileza en el suministro del permanganato potásico Aquox® utilizado en el estudio.

Bibliografía

- APHA-AWWA-WPCF. 1992. Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales, 17ª ed. Ediciones Díaz de Santos, Madrid.
- BAILEY, P.S. 1978. Ozonation in Organic Chemistry. Academic Press, New York, USA.
- BORJA, R., MARTÍN, A., MAESTRO, R., LUQUE, M., DURÁN, M.M. 1993. Enhancement of the anaerobic digestion of wine distillery wastewater by the removal of phenolic inhibitors. *Biores. Technol.* Vol. 45: 99-104.
- HABERL, R., URBAN, W., GEHRINGER, P., SZINOVATZ, W. 1991. Treatment of pulp-bleaching effluents by activated sludge, precipitation, ozonation and irradiation. *Water Sci. Technol.* Vol. 24(3/4): 229-239.
- INDUSTRIAL QUÍMICA DEL NALÓN, S.A. 1997. Permanganato Potásico Aquox©: Información Técnica. Oviedo.
- KIWI, J., PULGARIN, C., PERINGER, P., GRÄTZEL, M. 1993. Beneficial effects of homogeneous photo-fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. *Appl. Catal. B.*, Vol. 3(1): 85-99.
- LANGLAIS, B., COCUROU, B., AURELLE, Y., CAPDEVILLE, B., ROQUES, H. 1989. Improvement of a biological treatment by prior ozonation. *Ozono Science & Engrg.* Vol. 11: 155-168.
- LEE, D. 1980. The Oxidation of Organic Compounds by Permanganate Ion and Hexavalent Chromium. Open Court Publishing Company, LaSalle, IL, USA.
- MARÍN, R., RODRÍGUEZ, J.M. 1996. Potabilización de aguas con permanganato potásico. *Ing. Quím.* Nº Junio: 75-82.
- MANTZAVINOS, D., LAUER, E., HELLENBRAND, R., LIVINGSTON, A., METCALFE, I.S. 1997. Wet oxidation as a pretreatment method for wastewaters contaminated by bioreistant organics. *Water Sci. Technol.*, Vol. 36(2-3):109-116.
- PEARSON, F., SHIUN-CHUNG, C., GAUTIER, M. 1980. Toxic inhibition of anaerobic biodegradation. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* Vol. 52: 472-482.
- PÉREZ, M. 1995. Utilización de bioreactores avanzados en la depuración anaerobia termofílica de vertidos de alta carga orgánica. Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz.
- PÉREZ GARCÍA, M., ROMERO GARCÍA, L.I., SALES MÁRQUEZ, D. 1996. Digestión termofílica de vinazas de vino. Efecto de la acidez en la alimentación del reactor. *Tecnol. Agua.* Vol. 158: 41-45.
- RODRÍGUEZ ANDARA, A., CAMARERO ESTELA, L., LOMAS ESTEBAN, J. 1999. Cinética de la digestión anaerobia en la fracción gruesa de efluentes porcinos. Estudio en dos plantas piloto con y sin agitación. *Tecnol. Agua.* Vol. 185: 55-63.
- SCOTT, J.P., OLLIS, D.F. 1995. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environ. Prog.* Vol. 14: 88-103.
- SEOÁNEZ, M. 1998. Ingeniería del Medio Ambiente. Aplicada al Medio Natural Continental, 2ª ed. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.
- SIERRA-ALVAREZ, R., LETTINGA, G. 1990. The methanogenic toxicity of wood resin constituents. *Biological Wastes.* Vol. 33: 211-226.
- SLEAT, R., ROBINSON, J.P. 1984. The bacteriology of anaerobic degradation of aromatic compounds (a review). *J. Appl. Bacteriol.* Vol. 57: 381-394.
- SOMICH, C., MULDOON, M.T., KEARNEY, P.C. 1990. On site treatment of pesticide waste and rinsate using ozone and biologically active soil. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24(5): 745-749.
- TANAKA, S., ICHIKAWA, T. 1993. Effects of photolytic pretreatment on biodegradation and detoxification of surfactants in anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.*, Vol. 28(7):103-110.
- VELA, P.A., DESHINSKY, G., BOLL, J.E., MUNDER, J., JOYCE, W.M. 1990. Treatment of low level phenols ($\mu\text{g/l}$) with potassium permanganate. *Res. J. WPCF.* Vol. 62(7): 907-914.
- WANG, T., WAITE, T.D., KURUCZ, C., COOPER, W.J. 1994. Oxidant reduction and biodegradability improvement of paper mill effluent by irradiation. *Water Res.* Vol. 28(1):237-241.
- WANG, Y.T. 1992. Effect of chemical oxidation on anaerobic biodegradation of model phenolic compounds. *Water Environ. Res.* Vol. 64(3): 268-273.
- WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. 1981. Pretreatment of Industrial Wastes. Manual of Practice No. FD-3. Alexandria, VA, USA.