

Caracterización y digestión anaerobia de las aguas de lavado del aceite de oliva virgen

Por R. Borja (1), J. Alba (1), A. Martín (2), A. Ruiz (1) y F. Hidalgo (1)

1. Instituto de la Grasa y sus Derivados (C.S.I.C.). Avda. Padre García Tejero 4. 41012 Sevilla.

2. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba. Avda. S. Alberto Magno s/n. 14004 Córdoba.

RESUMEN

Caracterización y digestión anaerobia de las aguas de lavado del aceite de oliva virgen.

Se ha efectuado la caracterización y un estudio cinético del proceso de digestión anaerobia de las aguas residuales obtenidas en el lavado del aceite de oliva virgen. El equipo experimental consta de un biorreactor de mezcla completa de 1 litro de volumen y opera a 35 °C con una concentración de biomasa de 10.8 g SSV/L inmovilizada sobre sepiolita. El biorreactor opera de modo satisfactorio en un rango de 5.0 a 1.1 días de tiempo de retención hidráulico, eliminando en todos los casos más del 92% de la DQO inicial.

Se comprueba el modelo cinético propuesto por Guiot y con el auxilio del mismo se determinan los parámetros macroenergéticos de este sistema: $Y = 0.006$ (g SSV/g DQO), coeficientes de rendimiento verdadero para la biomasa y $m = 0.072$ (g DQO/g SSV · día), velocidad específica de consumo de sustrato para el mantenimiento celular.

Los datos experimentales obtenidos indican que la velocidad de consumo de sustrato R_s (g DQO/día · g SSV) se correlaciona con la concentración de sustrato biodegradable, S_b (g DQO/L), mediante una ecuación tipo Michaelis-Menten.

PALABRAS-CLAVE: Aceite de oliva virgen - Aguas de lavado - Cinética - Digestión anaerobia - Parámetros macroenergéticos.

SUMMARY

Characterization and anaerobic digestion of waters from washing of virgin olive oil.

A characterization and kinetic study of the anaerobic digestion of waters from washing of virgin olive oil were carried out. The experimental setup used consisted of a 1-litre thorough mixing bioreactor that was operated at 35 °C and loaded with sepiolite-immobilized biomass at a concentration of 10.8 g VSS/L. The bioreactor worked satisfactorily for a hydraulic retention time of 1.1 to 5.0 days and eliminated more than 92% of the initial COD in all instances.

Guiot's kinetic model was used to determine the macroenergetic parameters of the system, which was found to have a true yield coefficient for the biomass $Y = 0.006$ g VSS/g COD and a specific rate of substrate uptake for cell maintenance $m = 0.072$ g COD/g VSS · day.

According to the experimental results obtained, the rate of substrate uptake, R_s (g COD/g VSS · day), was correlated with the concentration of biodegradable substrate, S_b (g COD/L), through an equation of the Michaelis-Menten type.

KEY-WORDS: Anaerobic digestion - Kinetics- Macroenergetic parameters - Virgin olive oil - Waters from washing.

1. INTRODUCCION

La elaboración del aceite de oliva virgen se realiza empleando únicamente sistemas que utilizan, para la separación sólido-líquido, equipos cuya base de actuación es la presión o centrifugación.

En los últimos diez años, en los principales países productores ha existido, y en la actualidad persiste, una clara tendencia a la implantación de sistemas basados en la centrifugación de pastas.

Esta evolución ha originado una sensible mejora en la calidad de los aceites y al mismo tiempo, ha producido unos subproductos claramente diferentes de los tradicionales, fundamentalmente en volumen de producción, contenido de humedad, riqueza grasa y grado de polución.

En relación con los subproductos, el principal problema lo presenta el efluente acuoso "alpechín", debido a su enorme poder contaminante y a los problemas que presenta su depuración.

En base a esta situación, las casas constructoras de maquinaria están introduciendo modificaciones tecnológicas en los sistemas de centrifugación, tendentes a disminuir el consumo de agua y a la eliminación parcial o total del alpechín como fase líquida aislada.

En el caso de divulgación industrial de este nuevo sistema no productor de alpechín, el efluente que se produciría en las almazaras estaría constituido fundamentalmente, por las aguas de lavado de aceitunas y por las aguas de lavado del aceite.

El objetivo de este trabajo ha sido el estudiar las características, bajo el punto de vista de depuración, de este último efluente, que tradicionalmente se ha mezclado con el alpechín y que en las nuevas instalaciones puede constituir un subproducto que dado su carácter contaminante, requerirá su eliminación o depuración. Al mismo tiempo se ha estudiado la cinética del proceso de digestión anaerobia de estas aguas residuales, determinándose los parámetros característicos del proceso y la influencia que ejercen sobre los mismos las condiciones de operación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Aceituna

Se utilizaron 200 kg de aceitunas de la variedad "Picual" con un estado de maduración avanzada, correspondiente a un índice de 6.4 (Frias *et al.*, 1975) y unas características de humedad = 39.95%; riqueza grasa (seco) = 41.55%; riqueza grasa (húmedo) = 24.95% y acidez = 0.65°.

2.2. Aceite

Para la extracción del aceite se utilizó el sistema de centrifugación Abencor (Martínez *et al.*, 1975), en el que se modificó la metodología de trabajo con respecto al tiempo de batido que fue de 1 hora y en la adición de agua y su temperatura que fue de 100 mL y 50 °C respectivamente.

El aceite se sometió a una decantación rápida y una vez separado por medio de un sifón, de la escasa fase acuosa, se obtuvo un rendimiento del 20.3%.

2.3. Lavado del aceite

Esta operación se realizó con la separadora centrífuga de descarga automática marca Veronesi model BSGAR-250 de 10800 rpm, empleando en cada uno de los ensayos 20 kg de aceite de oliva y agua de la red pública a una temperatura de 35 °C.

La dosificación de agua que se utilizó fue del 13.3%, con objeto de estudiar las características del agua de lavado en proporción similar a la que utilizan las nuevas separadoras industrialmente.

2.4. Características de las aguas de lavado

En la tabla I se resumen las características de las aguas de lavado obtenidas de la forma mencionada anteriormente, determinándose los parámetros correspondientes de acuerdo con el "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (American Public Health Association, 1985).

Tabla I

Características de las aguas de lavado obtenidas

pH	5.0
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	3.5 g/L
Sólidos totales	1.69 g/L
Sólidos minerales	0.24 g/L
Sólidos volátiles	1.45 g/L
Sólidos en suspensión totales	0.52 g/L
Sólidos en suspensión minerales	0.38 g/L
Sólidos en suspensión volátiles (SSV)	0.14 g/L
Acidez volátil (ácido acético)	0.25 g/L
Alcalinidad (CO ₂ /Ca)	0.12 g/L
Fenoles totales (ácido cafeico)	0.08 g/L
Orto-difenoles (ácido cafeico)	0.005 g/L

2.5. Equipo de digestión anaerobia

Para los estudios cinéticos se utiliza un biorreactor de mezcla completa, ya que estos son especialmente idóneos para este tipo de estudios porque cuando se alcanza un estado estacionario respecto a la concentración de sustrato, la velocidad específica de consumo de sustrato R_s (g DQO/g SSV · día) puede calcularse fácilmente mediante un sencillo balance de materia. Variando la velocidad de carga orgánica (g DQO/L · día), se puede determinar la ecuación (R_s)= $f(S_b)$, donde S_b es la concentración de sustrato biodegradable en el interior del reactor, expresada en g DQO/L, (Levenspiel, 1986).

El biorreactor está constituido por un recipiente de un litro de capacidad que se introduce en una cámara termostata a la temperatura de 35 °C, la biomasa se mantiene en suspensión con un sistema de agitación magnética. Para evitar el arrastre de ésta se soporta sobre partículas de sepiolita, de tamaño comprendido entre 0.8-0.4 mm, que permite la fijación de la biomasa con preferencia de tipo metanogénico (Maestrojuán and Fiestas, 1988), lo que da lugar a un mejor comportamiento desde el punto de vista cinético. 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 utilizan unos 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 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).

2.6. Procedimiento experimental

La metodología utilizada para el arranque y puesta a punto de los digestores anaerobios está descrita en un trabajo precedente (Borja *et al.*, 1991). Tras un periodo de aclimatación de un mes, se realizan una serie de experimentos en régimen continuo, utilizando caudales de alimentación de 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 y 900 mL/día, que corresponden a 5.00, 3.33, 2.50, 2.00, 1.66, 1.43, 1.25 y 1.11 días de tiempos de retención hidráulicos respectivamente. La concentración de biomasa bacteriana permaneció prácticamente constante a lo largo de todos los experimentos, en el valor de 10.8 gramos de sólidos en suspensión volátiles (SSV)/litro.

Para cada caudal se determinan, tras alcanzarse condiciones de estado estacionario con respecto a la concentración de sustrato, el volumen de metano producido diariamente, el pH, la acidez volátil y la DQO de los efluentes obtenidos. Todos los experimentos se han realizado por duplicado y los valores medios se recogen en las tablas correspondientes.

Los análisis de los parámetros de caracterización de los distintos efluentes residuales se efectúan de acuerdo con el "Standard Methods" mencionado anteriormente.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla II se resumen los resultados obtenidos durante la operación del reactor. Es de destacar (figura 1) que, en todos los casos, el valor del pH se mantiene dentro del intervalo óptimo de trabajo de los digestores anaerobios (6.4-7.8), si bien un tiempo de retención hidráulica inferior a 1.11 días –valor mínimo estudiado– podría ocasionar, según se desprende de la gráfica una acidificación del reactor, aumento en la DQO de salida y disminución en la producción de metano. El aumento de acidez, como consecuencia del incremento de caudal volumétrico se manifiesta en esta misma figura, donde se ha representado también la concentración total de ácidos grasos volátiles frente al tiempo de retención hidráulico (T.R.H.). Al disminuir el tiempo de retención de 5 a 2 días, los valores del pH disminuyen muy suavemente, aumentando ligeramente la concentración total de ácidos grasos volátiles. Para tiempos de retención inferiores a 2 días se inicia un crecimiento más acusado en la acidez volátil que se dispara para un tiempo de retención igual a 1.11 días, lo que va acompañado del correspondiente descenso del pH.

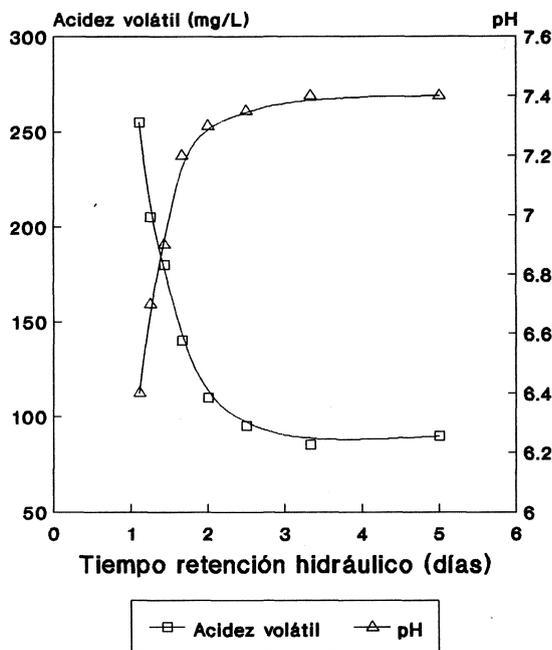


Figura 1
Variación de la concentración total de ácidos grasos volátiles (mg/L, ácido acético) y del pH con el tiempo de retención hidráulico (días).

Tabla II
Resultados obtenidos en las distintas condiciones experimentales

Caudal (mL/día)	T.R.H. (días)	Volumen de metano* /día (mL/día)	DQO _{efluente} (g/L)
200	5.00	235	0.140
300	3.33	350	0.155
400	2.50	465	0.165
500	2.00	580	0.180
600	1.66	690	0.195
700	1.43	800	0.210
800	1.25	875	0.230
900	1.11	930	0.270

* Valores en condiciones normales de presión y temperatura.

Una evolución parecida sigue la variación del porcentaje de DQO eliminada en función del T.R.H. (figura 2); para valores comprendidos entre 5.00 y 1.66 días el %, de DQO eliminado disminuye ligeramente desde el 96 al 94.4%; a partir de 1.66 días de T.R.H. se inicia una disminución más acusada del porcentaje de eliminación, que cae aún más considerablemente para tiempos de retención inferiores a 1.43 días lo que, nuevamente pone de manifiesto la dificultad creciente de la población metanogénica para degradar los ácidos volátiles, a tiempos de retención inferiores a éste.

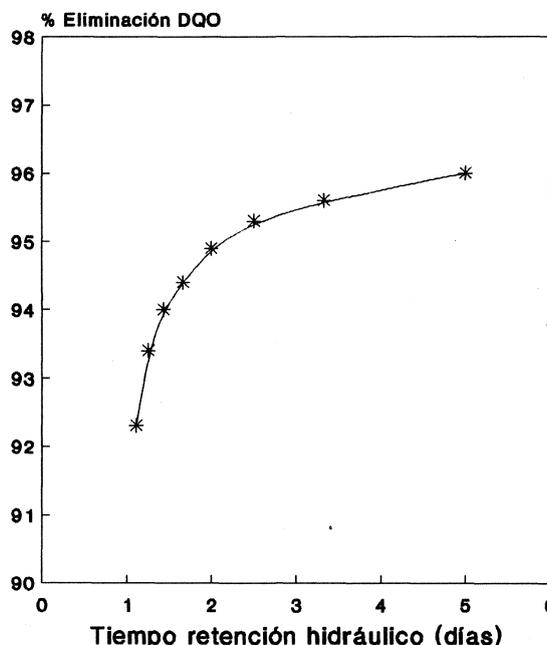


Figura 2
Efecto del tiempo de retención hidráulico sobre la eficiencia de eliminación de DQO.

3.1. Desarrollo del modelo cinético

Dada la existencia de mezcla completa en el reactor anaerobio un balance de sustrato (DQO) conduce a la ecuación:

$$d(VS)/dt = qS_0 - qS - R_s VX \quad (1)$$

donde R_s es la velocidad de consumo de sustrato por unidad de masa de microorganismos presentes en el biorreactor (g DQO/g SSV · día); S_0 y S son las concentraciones de sustrato a la entrada y salida del biorreactor (g DQO/L); q es el caudal volumétrico de la alimentación (L/día); V el volumen del biorreactor (L); t el tiempo (días) y X la concentración de biomasa (g SSV/L).

Para el estado estacionario $d(VS)/dt = 0$, con lo que R_s se puede calcular por la expresión:

$$R_s = (S_0 - S) / [(X)(TRH)] \quad (2)$$

donde $TRH = V/q$.

Mientras la biomasa es retenida en el biorreactor, el tiempo de retención hidráulico es relativamente pequeño comparado con el tiempo de retención celular. En estas circunstancias el sistema no puede alcanzar el estado estacionario desde el punto de vista de la fase sólida, pero sin embargo las condiciones de estado estacionario son aplicables tanto a la fase líquida como al sustrato soluble. Las variaciones en la concentración de biomasa durante intervalos de tiempo relativamente amplios son despreciables en relación con el contenido en biomasa del reactor, de manera que prácticamente no contribuyen a la dinámica del sistema. En tal estado "pseudostacionario" para la resolución de los balances de materia para la fase soluble y para la sólida se admite que $dS/dt = 0$ (no hay acumulación de sustrato) y $dX/dt \neq 0$, suponiendo que la velocidad volumétrica de generación de biomasa puede ser constante en el intervalo "pseudostacionario" considerado (Guiot *et al.*, 1989). En estas condiciones, un balance de biomasa conduce a la expresión:

$$d(VX)/dt = \mu XV - qX_e \quad (3)$$

donde X_e es la concentración de biomasa en el efluente (g SSV/L) y μ la velocidad específica de crecimiento observada (días⁻¹).

El balance de DQO, descrito en la ecuación (1) puede escribirse en condiciones de estado pseudostacionario, en la forma alternativa siguiente:

$$qS_0 = qS + \omega_{CH_4} q_{CH_4} + \omega qX_e + \omega d(VX)/dt \quad (4)$$

donde q_{CH_4} es el caudal generado de metano (L CH₄/día); ω_{CH_4} es el factor de equivalencia de DQO en metano (g DQO/L CH₄) y ω , factor, observado, para la conversión de DQO en biomasa (g DQO/g SSV). El primero de estos factores es un coeficiente puramente estequiométrico que se obtiene a partir del coeficiente de rendimiento en metano (0.35 litros CH₄ en condiciones normales/g DQO) y su valor

es 2.86 g DQO/L CH₄. El factor $\omega = 1.41$ g DQO/g SSV, se ha tomado de la bibliografía (Guiot *et al.*, 1989); este valor es fácilmente deducible, considerando para la biomasa bacteriana una fórmula genérica C₅H₇NO₂.

Combinando las ecuaciones 2, 3 y 4 se tiene:

$$R_s = R_{CH_4} + \omega \mu \quad (5)$$

donde $R_{CH_4} = \omega_{CH_4} \cdot q_{CH_4} / (X \cdot V)$, es la velocidad de generación de metano (g DQO/g SSV · día). De conformidad con Pirt (1965) la velocidad de consumo de sustrato, R_s , se puede relacionar con la velocidad específica de crecimiento, μ , por la expresión:

$$R_s = \mu/Y + m \quad (6)$$

donde "Y" es el coeficiente de rendimiento verdadero para la biomasa (g SSV/g DQO) y "m" es la velocidad específica de consumo de sustrato para el mantenimiento celular (g DQO/g SSV · día). Combinando las ecuaciones 5 y 6 se tiene:

$$R_{CH_4} = (1 - \omega Y)R_s + \omega m Y \quad (7)$$

Como ω , Y and m son constantes para un sistema determinado, una representación de R_{CH_4} vs R_s debe conducir a una línea recta. Aunque estrictamente las condiciones de trabajo no son estacionarias, la lenta evolución del sistema permite considerar que estas se cumplen aproximadamente. En la figura 3 se ha efectuado dicha representación, excluyendo las parejas de valores correspondientes a los tiempos de retención 1.25 y 1.11 días, ya que para ellos se obtienen unos valores del coeficiente de rendimiento en metano (335 y 320 ml CH₄ en condiciones normales/g DQO respectivamente) inferiores al coeficiente estequiométrico que se obtiene prácticamente para los restantes tiempos estudiados, como se deduce de la tabla II. Mediante ajuste a una función lineal utilizando el método de mínimos cuadrados, se obtienen los valores de la pendiente y ordenada en el origen, a partir de los cuales, conocido ω , se calculan "m" e "Y". En la tabla III se resumen los valores obtenidos para estos parámetros, junto con otros análogos recogidos en la bibliografía (Shieh *et al.*, 1985; Yoda *et al.*, 1987; Henze *et al.*, 1989; Martín *et al.*, 1993; Borja *et al.*, 1993). Se observa que el valor de Y obtenido en este trabajo es algo inferior a los descritos por otros autores, mientras que el valor de m es muy similar a los que aparecen en la tabla.

Tabla III
Coeficientes cinéticos para bacterias anaerobias con distintos sustratos

Y (g SSV/ g DQO)	m (g DQO/ g SSV·día)	Sustrato	Referencia
0.006	0.072	Aguas lavado aceite	Este trabajo
0.035	0.078	Aguas aceitunas negras	Borja et al., 1993
0.074	0.033	Alpechín fermentado	Martín et al., 1993
0.080	0.037	Glucosa	Shieh et al., 1985
0.127	0.089	Sacarosa	Guiot et al., 1989
0.139	0.076	Sacarosa	Guiot et al., 1989
0.08-0.23	—	Carbohidratos	Henze et al., 1989
0.033	0.06	Glucosa	Yoda et al., 1987

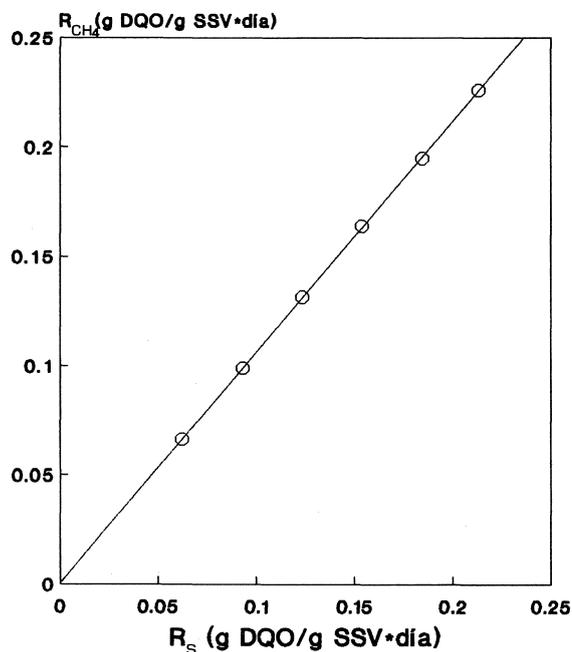


Figura 3

Representación de la velocidad de producción de metano R_{CH_4} , en función de la velocidad de eliminación de sustrato, R_s , para tiempos de retención hidráulicos comprendidos entre 5.0 y 1.4 días.

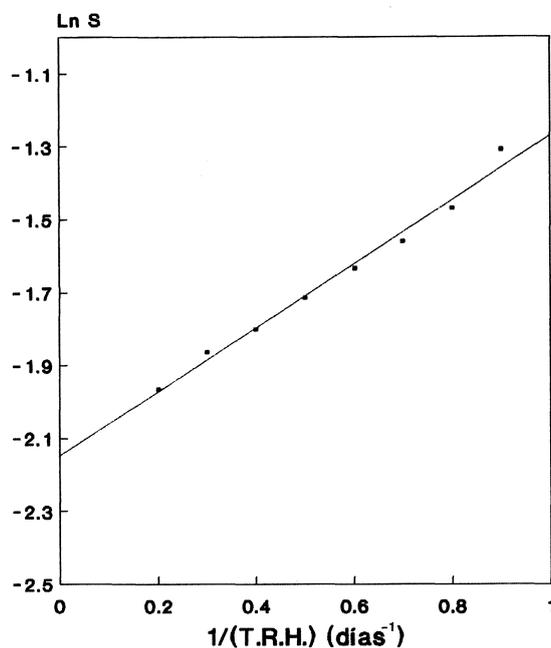


Figura 4

Estimación de la fracción de materia orgánica no biodegradable contenida en el residuo estudiado.

3.2. Obtención de la ecuación cinética

Dado que el método experimental utilizado para determinar la concentración de sustrato —análisis de la DQO— no distingue entre la concentración biodegradable y no biodegradable, para determinar la primera a partir de los datos experimentales de la tabla II, hay que corregir estos valores restándole la fracción de sustrato no biodegradable. En la figura 4 se presenta un procedimiento de estimación gráfico de la cantidad de sustrato no biodegradable basándose en la linealidad de la representación $\ln(S)_{\text{experimental}}$ VS $1/TRH$ (Martín *et al.*, 1991). Del ajuste por mínimos cuadrados de ambas variables se obtiene una ordenada en el origen de 0.117, que por corresponder a un tiempo de retención hidráulico infinito se puede considerar como la concentración de sustrato no biodegradable.

En la figura 5 se han representado las parejas R_s vs $S_{\text{biodegradable}}$. La forma de la curva sugiere que el proceso obedece a una ecuación tipo Michaelis:

$$R_s = K \cdot S_b / (K_s + S_b) \tag{8}$$

lo que se confirma por la linealidad de la representación $1/R_s$ vs $1/S_b$ (representación de Lineweaver-Burk, figura 6):

$$1/R_s = 1/K + (K_s/K)(1/S_b) \tag{9}$$

siendo S_b la concentración de sustrato biodegradable (g DQO/L).

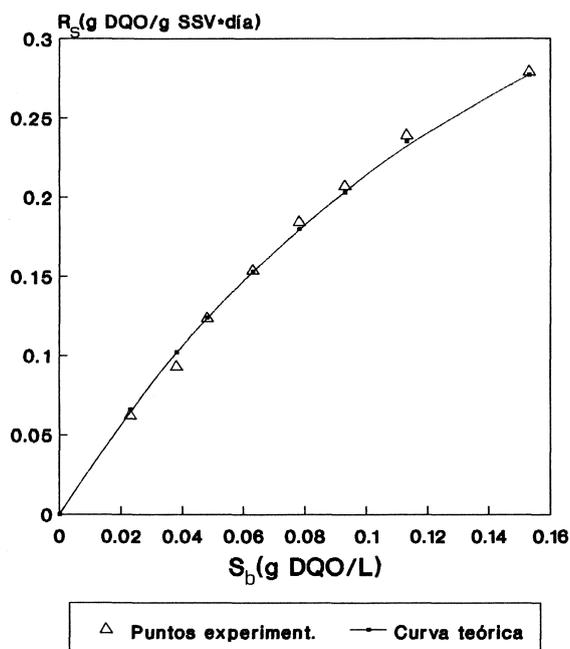


Figura 5

Variación de la velocidad de eliminación de sustrato, R_s , con la concentración de sustrato biodegradable, S_b .

Utilizando un programa de cálculo de regresión no lineal (Valkó and Vajda, 1989), se obtienen (ecuación 8) los siguientes valores de los parámetros cinéticos K y K_s :

$$K = 0.64 \text{ g DQO}/(\text{g SSV} \cdot \text{día})$$

$$K_s = 0.20 \text{ g DQO/L}$$

Estos parámetros sustituidos en la ecuación 8 permiten obtener la velocidad de consumo de sustrato. En la figura 5 se han representado la ecuación 8, junto con los correspondientes valores experimentales, para cada uno de los experimentos realizados. Las pequeñas desviaciones encontradas (inferiores al 5% en todos los casos) indican que el modelo utilizado predice con bastante precisión el comportamiento del reactor y los parámetros cinéticos obtenidos representan la actividad de los microorganismos responsables del proceso de digestión anaerobia de este agua residual.

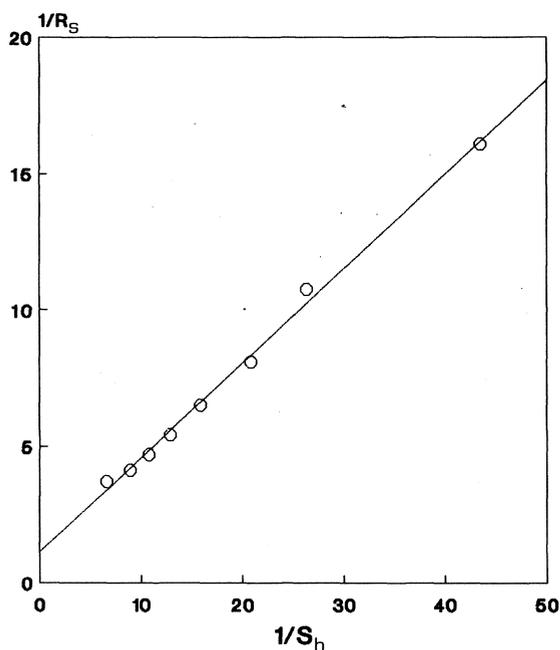


Figura 6
Representación de Lineweaver-Burk.

AGRADECIMIENTOS

Queremos hacer constar nuestro agradecimiento al Departamento de Postgrado y Especialización del C.S.I.C.

y a la Junta de Andalucía por su ayuda para la realización de estos estudios; y a D^a M.M. Durán y D^a Carmen Sánchez por su eficaz colaboración en la parte experimental.

BIBLIOGRAFIA

- 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 inmovilizados".— *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".— *Rev. Esp. Cienc. Tecnol. Aliment.* **32**, 19-32.
- Borja, R., Martín, A., Garrido, A. (1993).— "Anaerobic digestion of black olive wastewater".— *Bioresource Technology*. Aceptado para su publicación.
- Frías, L., García, A. y Ferreira, J. (1985).— "Composición en ácidos grasos del aceite de oliva en frutos con distinto grado de madurez".— II Seminario Oleícola Internacional. Córdoba.
- Guiot, S.R., Podruzny, M.F. and McLean, D.D. (1989).— "Assessment of macroenergetic parameters for an anaerobic upflow biomass bed and filter (UBF) reactor".— *Biotechnol. Bioeng.* **34**, 1277-88.
- Henze, M. and Harremoës, H. (1989).— "Literature review: Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors".— IAWPR, Specialized Seminar. Copenhagen, Denmark, 1-94.
- Lawrence, A.W. and McCarthy, P.L. (1967).— "Kinetics of methane fermentation in anaerobic waste treatment".— Report n° 75. Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, California.
- Levenspiel, O. (1986).— "El Omnilibro de los reactores químicos".— Ed. Reverté, Barcelona.
- Maestrojuán, G.M. and Fiestas, J.A. (1988).— "A study of behaviour of anaerobic bacteria in the presence of diverse materials usable as support".— *Proceeding of V International Symposium on Anaerobic Digestion*, Bologna, Italy, 129-132.
- Martín, A., Borja, R., García, I. and Fiestas, J.A. (1991).— "Kinetics of methane production from olive mill wastewater".— *Process Biochem.* **26**, 101-107.
- Martín, A., Borja, R. and Chica, A. (1993).— "Kinetic study of an anaerobic fluidized bed system used for the purification of fermented olive mill wastewater".— *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **56**, 155-162.
- Martínez, J.M., Muñoz, E., Alba, J. y Lanzón, A. (1975).— "Informe sobre utilización del analizador de rendimientos Abencor".— *Grasas y Aceites* **26**, 379-385.
- Pirt, S.J. (1965).— *Proceedings of the Royal Society, Ser. B. Londres*, 163-224.
- Shieh, W.K., Chun, T.L. and Chen, S.J. (1985).— "Performance evaluation of the anaerobic fluidized bed system: III. Process Kinetics".— *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **35**, 229-34.
- Valkó, P. and Vajda, S. (1989).— "Advanced scientific computing in basic with applications in chemistry, biology and pharmacology".— Elsevier, Amsterdam.
- Yoda, M., Shin, S.W., Watanabe, A. Kitagawa, M. and Miyaji, Y. (1987).— "Anaerobic fluidized bed treatment with a steady state biofilm".— *Water Sci. Technol.* **19**, 287-98.

(Recibido: Agosto 1992)