



**Estudio preliminar del uso de la fotooxidación y fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de las aguas de lavado de aceite y aceituna, utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalizador,  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante y luz UV**

Habilitación presentada para optar al título de

**Ingeniero Ambiental**

**PILAR ALEXANDRA RIVERA GALLARDO**

CONCEPCION - CHILE

2016



**Estudio preliminar del uso de la fotoxidación y fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de las aguas de lavado de aceite y aceituna, utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalizador,  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante y luz UV**

Habilitación presentada para optar al título de

**Ingeniero Ambiental**

Alumna Pilar Alexandra Rivera Gallardo

Profesor Guía Dr. Gassan Hodaifa Meri

Profesora Co-Guía Dra. Gladys Vidal Sáez

CONCEPCION - CHILE

2016

El presente trabajo “Estudio preliminar del uso de la fotooxidación y fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de las aguas de lavado de aceite y aceituna, utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalizador,  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante y luz UV” ha sido realizado en los laboratorios del área de Ingeniería Química del Departamento de Biología Molecular e Ingeniería Bioquímica en la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad Pablo de Olavide, Sevilla.

Profesores Integrantes Comisión Evaluadora:

-----  
Dra. Gladys Vidal Sáez  
Profesora co-guía de Tesis  
Facultad de Ciencias Ambientales  
Universidad de Concepción

-----  
Dra. Carolina Baeza Freer  
Evaluadora interna  
Facultad de Ciencias Ambientales Universidad de Concepción

-----  
Dra. Patricia González Sánchez  
Evaluadora Interna  
Facultad de Ciencias Ambientales  
Universidad de Concepción

## AGRADECIMIENTOS

Quisiera mostrar mi agradecimiento a las siguientes personas que, por medio de su dirección, sabiduría, consejos, ayuda, compañerismo, alegría, complicidad, decisión, esfuerzo, sentido común, sinceridad, experiencia, optimismo, comprensión y voluntad, han participado de forma activa a que el presente trabajo pudiera llevarse a cabo. Al Dr. Gassan Hodaifa Meri, le agradezco su dirección, consejos y sabiduría, que tanto me enseñaron desde el primer día que lo conocí, hasta hoy día que escribo estas letras, a mis compañeras de laboratorio, por la energía, alegría, predisposición y ayuda demostrada en todo momento cuando lo necesite, a quienes hacen posible la existencia de la Beca PIMA PROMADE ya que significo la oportunidad para sumar experiencias en mi vida y mi futura carrera profesional, a quienes se dieron un tiempo desde el otro lado del océano para preguntarme como estaba, les debo mucho más de lo que ellos creen gracias por transmitirme amor, y por supuesto, a toda mi familia, los que se fueron, los que están y los que vienen de camino, ya que ellos son el pilar fundamental de mi existencia.

## ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos.....	4
Índice general.....	5
Nomenclatura.....	7
Índice de tablas.....	8
Índice de figuras.....	9
Resumen.....	11
1. Introducción.....	13
1.1. Sistema de extracción de aceite de oliva.....	17
1.2. Residuos líquidos provenientes de almazaras.....	21
1.3. Resultados experimentales dirigidos al tratamiento de las aguas.....	
residuales.....	2
5	
1.4. Tratamiento de agua con procesos de oxidación avanzada.....	29
1.5. Foto oxidación (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	34
1.6. Fotocatálisis heterogénea UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ).....	36
1.7. Parámetros que influyen en la reacción de Foto oxidación (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	40
1.8. Parámetros que influyen en la reacción deFotocatálisis heterogénea.....	
(UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ).....	41
2. Hipótesis.....	44
3. Objetivos.....	44
3.1. Objetivo general.....	44
3.2. Objetivos específicos.....	44
4. Metodología.....	45
4.1. Influyente.....	45
4.2. Reactores.....	45
4.3. Operación.....	46
4.3.1. Sistema (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	46
4.3.2. Foto oxidación (UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	47
5. Resultado y discusión.....	50
5.1. Caracterización físico- química de los influentes.....	50

5.2. Influencia del sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en las aguas residuales de las almazaras.....	52
5.3. Influencia de la foto oxidación utilizando TiO <sub>2</sub> comocatalizador..... (UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) en las aguas residuales de almazaras.....	57
6. Consideraciones finales.....	63
7. Conclusiones.....	64
8. Referencias.....	66
Anexo A.....	84
Anexo B.....	88
Anexo C.....	91
Anexo D.....	94

## NOMENCLATURA

DBO <sub>5</sub>	Demanda biológica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
CE	Conductividad eléctrica
TOC	Total Organic carbón (Carbón orgánico total)
TC	Total Carbon (Carbón total)
NT	Nitrógeno total
UV	Ultravioleta
OOMW	Olive oil mil lwater
DOP	Denominación de origen protegida
AOV	Aceite de oliva virgen
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogeno
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
MAGRAMA	Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente
AAO	Agencia para el aceite de oliva
Tm	Tonelada molturada
C.H.G.	Confederación hidrográfica del Guadalquivir
AOPs	Procesos de oxidación avanzada
C.O.I.	Consejo oleícola internacional

## RESUMEN

Los llamados "Procesos Avanzados de Oxidación, AOPs" son métodos no convencionales, se caracterizan por su gran capacidad de oxidar cualquier materia orgánica, independiente de su naturaleza, a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En general se basan en la generación de los radicales de hidroxilos conocidos por su gran capacidad de degradar la materia orgánica.

El trabajo de investigación presentado trata de buscar un tratamiento eficaz de las aguas residuales industriales generadas por las almazaras de aceites de oliva. Dichas aguas se caracterizaran por una composición variante influenciada por muchos factores: i) La marca comercial del proceso de producción de aceite de oliva, ii) El sistema de extracción del aceite de oliva utilizado sea de prensa, dos o tres fases, iii) Las variedades de aceitunas molturadas, iv) Las manipulaciones de las condiciones de operación realizadas por el personal de la almazara, v) La recogida de las aceitunas si es manual, mecanizada o de suelo recogida con tierra, vi) El tiempo de permanencia de las aguas en las máquinas de lavado de aceitunas, y vii) El mezclado de las aguas con el resto de las aguas sanitarias. En todos los casos se trata de un agua residual con alta carga orgánica e inorgánica, que posee características fitotóxicas y de color muy oscuro, difícil de tratar por los métodos convencionales de tratamiento de las aguas residuales.

Se ha estudiado la posibilidad de aplicar dos técnicas de oxidación avanzada, para el tratamiento de las aguas residuales procedentes de la industria del aceite de oliva que opera utilizando el proceso continuo de dos fases. Por ello, se han desarrollado dos series experimentales: 1) Aplicación del sistema de oxidación  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  y 2) Fotooxidación utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalizador ( $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Los mejores resultados de eliminación de los distintos parámetros se han registrado en la serie experimental donde se ha utilizado el sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , %TC = 19-43%, %TOC = 16-43%, %DQO = 51-66%, %NT = 76-82%, %compuestos fenólicos = 71-85% y %turbidez = 92-99%, además se detectó una reducción drástica de todos los parámetros medidos y mencionados

anteriormente, en los primeros 5 minutos de oxidación, sin una posterior variación significativa en los valores, lo que dejó en evidencia el tiempo necesario de operación de esta técnica.

En general, la concentración de  $H_2O_2$  óptimo en el desarrollo de la foto oxidación ha sido 14,4 g/L para la eliminación/degradación de TC, TOC, NT, DQO, compuestos fenólicos totales y turbidez, finalmente, en cuanto al color se detectó una reducción notoria de este.

En conclusión, cada una de las técnicas utilizadas puede ser empleada según el fin y el proceso de tratamiento a aplicar. A título de ejemplo, si se pretende utilizar un proceso biológico la aplicación de la luz ultravioleta sola, como pretratamiento, puede ser suficiente para la reducción parcial de la carga orgánica y los posibles compuestos inhibidores (compuestos fenólicos) del crecimiento microbiano. Si el objetivo del tratamiento es una reducción sustancial de la carga orgánica, utilizando únicamente oxidación química, en este caso hay que aplicar el sistema UV/ $H_2O_2$  o UV/ $TiO_2/H_2O_2$  o incluso acudir al empleo de la oxidación por Fenton o Foto Fenton.

## 1. INTRODUCCIÓN

La extracción de aceite de oliva, trae consigo una grave contaminación ambiental, especialmente en las regiones del mediterráneo, Egeo y de Mármara que representan aproximadamente el 95% de la producción de aceite de oliva en todo el mundo. El proceso de obtención requiere una alta cantidad de agua aproximadamente 40-120 litros por tonos de almazara, que en consecuencia genera una gran cantidad de aguas residuales (OOMW) (Drouiche et al., 2004; Ahmadi et al., 2005; Kestioglu et al., 2005; Andreozzi et al., 1998), volumen que posee un alto potencial de contaminación.

El agua residual proveniente de las almazaras ha existido durante miles de años, pero sus efectos sobre el medio ambiente son en la actualidad más notorios debido a las siguientes razones: (1) la producción de aceite de oliva se ha incrementado notablemente los últimos 30 años, (2) las almazaras previamente eran pequeñas y dispersas, y descargaban su efluente directamente en la tierra o bajo tierra, pero ahora son mucho más grandes y (3) la sensibilidad de la población con respecto al medio ambiente es mayor que en el pasado (Fiesta Ros de Ursinos, 1957, Rozzi y Malpei, 1996)

Debido a la presencia de compuestos fitotóxicos, como los polifenoles, las OOMW son difícilmente biodegradables, lo que a su vez les confiere la capacidad de inhibir completamente procesos de lodos activados (Ahmadi et al. 2005, Beccari et al., 2002, Fiorentino et al., 2004, Rozzi y Malpei, 1996). Las principales características de la capacidad contaminante de OOMW son: en general 50-100 g/L de demanda bioquímica de oxígeno ( $DBO_5$ ) y 80-200 g/L de demanda química de oxígeno (DQO), sólidos totales 24-120 g/L, total de compuestos fenólicos 2-15 g/L, grasas 0,5-1 g/L, pH 4,5-5,2 g/L (Scioli y Vollaro, 1997; Fadil et al., 2003; Al-Malah et al., 2000; Khoufi et al., 2006; Israilides et al., 1997). Los valores de DBO y DQO son 200-400 veces más en comparación de las aguas residuales domésticas (Cossu et al., 1993; Ahmadi et al., 2005).

Las dificultades en el tratamiento de aguas residuales provenientes de almazaras se relacionan principalmente con: a) su elevada carga orgánica, b) operación por temporada (diciembre-marzo), c) alta dispersión territorial, d)

baja producción localizada y alto flujo de aguas residuales, e) presencia de compuestos orgánicos que son difíciles de biodegradar tales como ácidos grasos de cadena larga y compuestos fenólicos (Ergüder et al., 2000; Gotsi et al., 2005).

Cuando OOMW son dispuestas en el medio ambiente, pueden crear graves deterioros tales como cloración de las aguas naturales, una seria amenaza a la vida acuática, la contaminación de aguas superficiales y subterráneas, alteraciones en la calidad del suelo, fitotoxicidad y molestias por malos olores (Kestioglu et al., 2005).

En Andalucía, en la década de los 50, una mayor industrialización del sector hizo que se constituyeran cooperativas y se construyeran factorías, con la consiguiente concentración de los efluentes en un menor número de puntos desde donde se vertían sin tratar a los cauces públicos. A finales de los 70, el vertido de alpechines constituía el principal problema de contaminación en la cuenca del Guadalquivir (García Rodríguez, 1990; Rodrigo Román, 1990; Fiestas Ros de Ursinos y Borja Padilla, 1992).

El efecto negativo de los vertidos de alpechín en las aguas puede comprenderse, teniendo en cuenta que para depurar 1 L de alpechín se necesita una media de 60.000 mgO<sub>2</sub>. Suponiendo que el agua receptora tiene 10 mgO<sub>2</sub>/L de oxígeno disuelto, para depurar el volumen medio de alpechín que se producen anualmente en Andalucía, 2 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>, se necesitarían 10.000 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> de agua, el doble de la capacidad de todos los embalses de la cuenca del Guadalquivir (García Rodríguez, 1990). El impacto ambiental de los residuos líquidos en los cauces de agua se debe a varias causas, partículas sólidas, grasa emulsionada, otros componentes disueltos y polifenoles.

Las partículas sólidas en suspensión se depositan con el tiempo en los lechos de los ríos, impidiendo la llegada del oxígeno necesario a los microorganismos allí presentes. Los microorganismos que sobreviven son los anaerobios que darán lugar a una fermentación anaerobia de la materia orgánica con el consiguiente desprendimiento de gases malolientes. La grasa emulsionada en

el alpechín formará en el agua una película superficial impidiendo su contacto con la atmósfera y, por tanto, la disolución de oxígeno en el agua, dificultando así mismo la penetración de los rayos solares. Estos fenómenos llegan a impedir el desarrollo de la vida animal y/o vegetal acuático. La fase de componentes disueltos (ácidos, polifenoles, iones metálicos, etc.) también disminuirá la capacidad de disolución de oxígeno en el agua. La presencia de polifenoles en el alpechín le confiere una elevada capacidad antimicrobiana que inhibe el desarrollo de la flora responsable de los procesos biológicos de autodepuración (Calvo Fernández, 2013)

En estudios realizados en los ríos Guadalquivir y Guadamar (Arambarri et al., 1984; Cabrera et al., 1983,1984), se observó que la materia orgánica del alpechín puede provocar, además, que la contaminación por metales pesados se extienda a lo largo de los ríos más de lo previsible por los procesos de precipitación-adsorción. Dicha materia, rica en compuestos alcohólicos y fenólicos, agentes quelantes muy activos, puede contribuir tanto a mantener los metales pesados en disolución, como a la disolución de los metales pesados de los sedimentos de los cauces. Estas hipótesis fueron corroboradas posteriormente mediante experimentos de laboratorio en los que se encontró que un alpechín liofilizado<sup>1</sup> tenía una capacidad máxima de complejación equivalente a 0,68, 0,32, y 0,18mmol/g alpechín de Cu, Zn y Mn respectivamente (Arambarri y Cabrera 1986; Cabrera et al., 1986). Estos mismos autores mostraron la capacidad de ese alpechín, en disoluciones diluidas (<10 g/L), para disolver metales (Fe, Cu, Mn, Pb, Zn y Ni) de sedimentos. Bejarano y Madrid (1994), investigando en esta misma línea, consiguieron estimar la constante de estabilidad del complejo Cu-alpechín ( $3,9 \times 10^4$ ) para un alpechín liofilizado con una capacidad máxima de adsorción de 0,47 mmol/g alpechín. Estos mismos autores encontraron que disoluciones crecientes de hasta 30 g/L de ese alpechín disolvían Pb de un sedimento en cantidades crecientes y que las cantidades de Pb disueltas eran mayores cuanto más ácidos era el pH. Asimismo, encontraron que el Fe y el Cu se

---

<sup>1</sup>La liofilización es una técnica de deshidratación por frío, evitando pasar por el estado líquido.

movilizaban del sedimento a pH 4 y 5, mientras que el Mn y el Zn no se disolvían (Bejarano y Madrid 1992 a, b).

España en 1983, reguló legislativamente el tratamiento y depuración de OOMW, se prohibió la descarga directa en lugares públicos debido al alto impacto ambiental. Estas aguas residuales no pueden ser descargadas a plantas de tratamiento de aguas residuales tradicionales sin un tratamiento previo apropiado (Mert et al., 2010; Kestioglu et al., 2005).

El tratamiento de aguas residuales tiene dos propósitos: abatir o disminuir la contaminación de los cuerpos receptores de agua, o disminuir el consumo de agua mediante su reutilización. Hoy día existen tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, las cuales dependen en gran medida del tipo de efluente, así como del grado de tratamiento requerido para su reutilización. En la mayoría de los casos se emplean tratamientos convencionales, los cuales incluyen diversas etapas de separación físicas, como cribado, desarenado, sedimentación, separación de grasas y aceites, seguidos de proceso con o sin aireación, para finalmente ser sometidas a etapas de desinfección, como cloración, ozonación o UV. En los últimos años se han desarrollado opciones que proyectan una alta viabilidad en su aplicación, como oxidación química ( $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $H_2O_2/Fe^{+2}$ ), fotocatalisis ( $TiO_2/UV$ , foto-Fenton), degradación fotoquímica ( $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$ ), o bien la combinación de éstos (electro-Fenton; fotoelectro-Fenton, electrocoagulación/ $O_3$  (Fernandes et al., 2012; Lambert et al., 2013; García et al., 2013)

Se han propuesto muchos procesos diferentes para el tratamiento de las OOMW; lagunaje o riego directo en los campos (Sengül et al., 1991), co-compostaje (Paredes et al., 2001), métodos fisicoquímicos (floculación, coagulación) (Sarikaet al., 2005; Ginos et al., 2006), filtración (Filidei et al., 2003; Sabbah et al., 2004), estanque de evaporación abiertos (Paredes et al., 1999; Rozzi et Malpei, 1996) electrocoagulación y ultrafiltración / osmosis inversa (Drouiche et al., 2004; Canepa et al., 1988) sin embargo, resultados reportados identifican inconvenientes significativos e indican que ninguna

tecnología podría aplicarse a OOMW como una opción de tratamiento independiente (Dogruel et al., 2009).

La mayoría de estos métodos de tratamiento no son rentables, mientras que, los procesos de oxidación avanzada poseen ventajas específicas con respecto a los métodos de tratamiento convencional ya que pueden ser aplicados a una amplia gama de compuestos orgánicos y residuos, su principal problema radica en el alto costo de los reactivos tales como ozono, peróxido de hidrogeno o de energía para una fuente de luz, como la luz ultravioleta. Sin embargo, el uso de la radiación solar como fuente de energía puede reducir los costos. Por otra parte, hay que señalar que los AOP's normalmente obtienen los mejores rendimientos en la destrucción de contaminantes cuando los tratamientos biológicos son inviables (Esplugas et al., 2002).

En cierto modo, los problemas de tratamiento y disposición de los efluentes de las plantas de oliva son comparables a los relacionados con los lixiviados de vertederos. Las principales diferencias se refieren a la concentración de la DQO, que es más alta para OOMW y las concentraciones de metales pesados y compuestos orgánicos halogenados, que son muy bajas en OOMW (Rozzi et Malpei, 1996).

Diferentes AOP's ( $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ , UV, UV/ $O_3$ , UV/ $H_2O_2$ ,  $O_3/UV/H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$  y fotocátalisis) han sido estudiados y comparados (con vista a la disminución en la concentración de contaminantes, la constante cinética de pseudo-primer orden y la estimación de costos) para la degradación de fenol en aguas residuales. Se ha encontrado que ninguna de las combinaciones de ozono ( $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV/H_2O_2$ ) mejoro la tasa de degradación del proceso de solo  $O_3$ , lo que resulta incluso en un ligero efecto inhibitorio. Con respecto a los procesos de UV (UV, UV/ $H_2O_2$  y fotocátalisis), la velocidad de degradación con el proceso de UV/  $H_2O_2$  fue casi cinco veces mayor que fotocátalisis y UV solo. El reactivo Fenton mostro la tasa de degradación más rápida, 40 veces superior al proceso de UV y fotocátalisis y cinco veces mayor que ozonización. Sin embargo, la tasa de degradación y los costos más bajos obtenidos fueron con la ozonización (Esplugas et al., 2002).

Entre los AOP's, el proceso Fenton es rentable, fácil de aplicar y eficaz contra los compuestos orgánicos (Lee y Shoda, 2008), una de sus ventajas de este proceso, es que no necesita una entrada de energía para activar el peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, ofrece una fuente rentable de radicales hidroxilos, además, requiere un tiempo corto de reacción en comparación con otros AOP's (Bautista et al., 2007).

### 1.1. Sistema de extracción de aceite de oliva

El proceso de extracción de aceite de oliva se inicia en la aceituna, el primer escalón en la industria del aceite. Debido a eso, la cosecha y el transporte tienen una gran importancia, ya que afectan, a veces de manera significativa, la calidad del aceite y el proceso de producción. Ahora bien, suponiendo que no existen problemas y que las aceitunas llegan en óptimas condiciones a la almazara, podemos centrarnos en las siguientes etapas del proceso: recepción, limpieza, molienda, batido, separación de fases (liquida liquida y sólido liquida), almacenamiento, conservación del aceite y finalmente envasado. En la figura 1.1. se muestra el proceso que se lleva a cabo en la almazara.

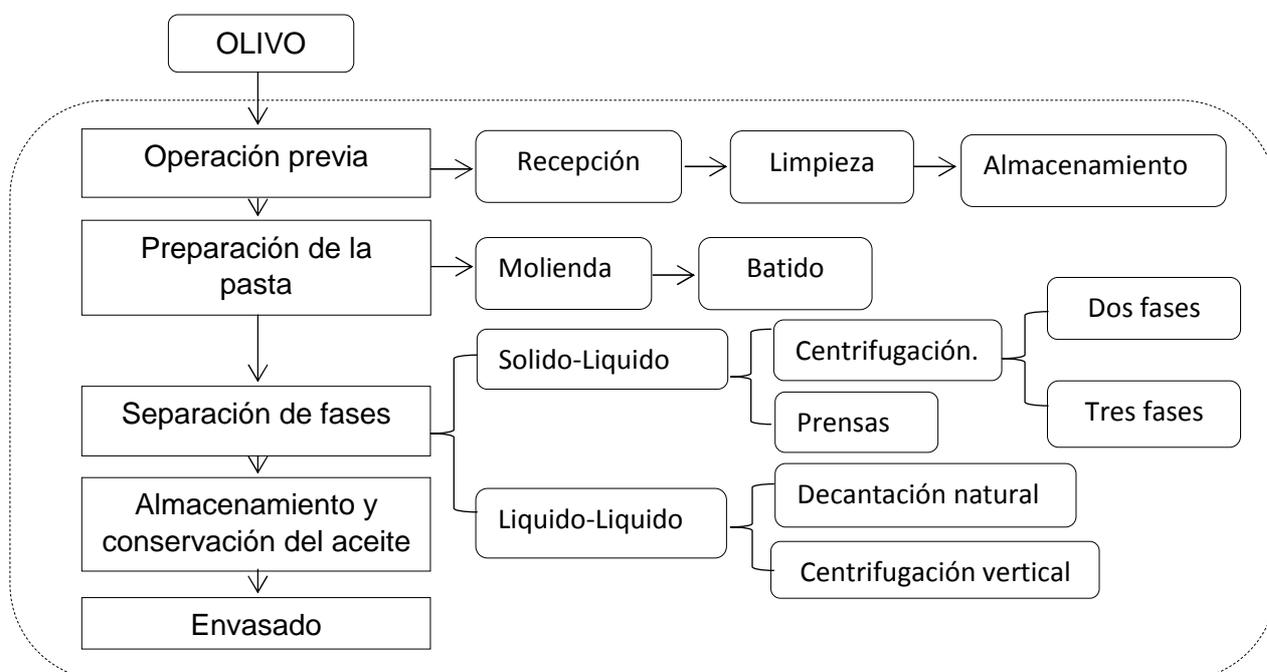


Figura 1.1. Esquema del proceso de obtención del aceite de oliva.

Fuente: Elaboración propia

Las aceitunas llegan al molino, donde se deben molturar el mismo día de su recolección, ya que el fruto tiene agua vegetal que fermenta y aceite que se oxida, por lo que el tiempo de almacenamiento deteriora notablemente la calidad del producto final. Después de haber efectuado la limpieza de hojas, brotes, lavado y secado, las aceitunas se depositan en las tolvas de recepción, clasificándolas por calidades o variedades para obtener los mejores aceites, diferenciándolas principalmente en función de que procedan del árbol o del suelo. A continuación, se pasan a las tolvas de alimentación del molino para posteriormente pasar a la molturación, es decir, la rotura del fruto de tal manera que se consigue romper los tejidos donde se encuentra la materia oleosa, para terminar con el batido que persigue favorecer la unión de gotas de aceite formando una capa de aceite continua que facilite la siguiente etapa del proceso de fabricación, la separación de fases (Arjona y Ollero, 2005).

Hasta 1960 aproximadamente, la tecnología empleada en este proceso era el molino de rulos, y separación de las fases por decantación, pero en la actualidad se emplean trituradores metálicos o molinos de martillos y centrifugas tanto en horizontales como verticales para la separación de los tres elementos que forman parte de la composición de la aceituna (aceite, orujo y alpechín). Los rendimientos industriales no son del 100% en lo que a separación de estas fases se refiere por lo que tanto en el orujo como en el alpechín existen restos de aceite que las maquinas no son capaces de extraer y que en el caso del orujo en el proceso de tres fases y del alpeorujo en dos fases, se extrae posteriormente mediante procesos químicos que no dan un aceite apto para el consumo humano y que se debe refinar. Estos rendimientos industriales, varían dependiendo de multitud de factores, que van desde el proceso seguido para la elaboración del aceite, pasando por la naturaleza de la maquinaria utilizada, y llegando incluso a la profesionalidad y experiencia del personal (Uceda et al., 1995).

Los sistemas de extracción de aceite de oliva han ido cambiando progresivamente debido a los avances tecnológicos en el sector, así, a

principios de los años 70 el sistema de prensado clásico por presión se sustituyó por un sistema de centrifugas en tres fases. En este sistema se introduce la masa de aceituna en el decánter o decantador centrifugo horizontal junto con agua del exterior para fluidificar la pasta y hacerla girar a gran velocidad. Con esta centrifugación se consigue la separación por diferencia de densidad de una fase oleosa, otra acuosa, resultante del agua añadida para fluidificar la pasta de aceituna antes de introducirla en la centrifuga, la del lavado de aceituna, y la propia que contiene el fruto y una fase solida compuesta por la pulpa, hueso y piel de aceituna. Este sistema requiere la aplicación suplementaria de agua y provoca la aparición de alpechines con un gran poder contaminante (Alburquerque et al, 2004).

En general, el sistema de centrifugación tiene la ventaja, frente al de prensas, de menores necesidades de mano de obra y de producir aceites de menor acidez. Los inconvenientes son: mayores necesidades energéticas, el menor valor de los orujos producido, un elevado consumo de agua y mayor producción de alpechín, sin embargo, estos dos últimos fueron resueltos con la incorporación del sistema ecológico (Fernández et al., 1995), a continuación, se pueden observar las diferencias en la generación de subproductos.

Tabla 1.1. Valores de subproductos según sistema de elaboración.

Subproducto	Prensa	Tres fases	Dos fases
Orujo (Kg/Tm aceituna)	350	500	800
Humedad orujo %	25	48	55
Alpechín (Kg/Tm aceituna)	600	1.200	250
Humedad alpechín %	86	90	99
DQO (ppm) del alpechín	100000	80000	10000

Fuente: Hermoso et al., 1998.

A principios de los 90 se introdujo un nuevo sistema de extracción de aceite de oliva mediante centrifugas de dos fases que redujo en un 75% la proporción de residuos. Con este sistema de extracción no es preciso aplicar agua del

exterior a la pasta de aceituna, por lo tanto, el volumen generado de fase acuosa o alpechín es casi nulo. Tras la centrifugación con el sistema conocido como “sistema ecológico” se obtiene la fase oleosa y un residuo sólido con algo de aceite y con bastante más humedad que el que se obtiene en el sistema continuo de tres fases y conocido como alpeorujo húmedo.

Una de las principales ventajas de este sistema de extracción de aceite de oliva con respecto al de tres fases, como se ha mencionado anteriormente, es la reducción de la cantidad de agua empleada con la consecuente disminución de los alpechines obtenidos. Por otra parte, la calidad del aceite de oliva es mayor ya que con el sistema de extracción de dos fases el contenido de fenoles que permanece en el aceite de oliva aumenta un 1% con respecto al de tres fases (Alba et al., 1992; Vierhuis et al., 2001). Sin embargo, este sistema genera un nuevo subproducto que muestra también problemas al tratarse de un residuo de consistencia sólida y con alta humedad, por lo que se requieren nuevos lugares de almacenaje, camiones para transportarlos y toda serie de adaptaciones a este nuevo residuo. En la Tabla1.2.se muestran diferencias en las características de los residuos líquidos que son producto de ambos sistemas, dos y tres fases (Producción, porcentaje de humedad, grasas y azucares, concentración de polifenoles y demanda química de oxígeno)

Tabla1.2. Valores de efluentes de sistemas continuos de dos y tres fases.

Parámetro	Agua de lavado dos fases	Alpechín tres fases
Producción (kg/100 kg de aceituna)	25	120
Humedad (%)	99,00	90,00
Grasa (%)	0,04	0,45
Azucares R (%)	-	2,80
Polifenoles (mg/L)	2500	10000
DQO (mg/L)	10000	80000

Fuente: Hermoso et al., 1998.

No obstante, y a pesar de la desventaja en el uso y manejo del alpeorujo. Hoy día en España la mayoría de las almazaras emplean el sistema continuo de dos fases produciendo cantidades enormes de dicho residuo, ya que se obtienen 80 toneladas de alpeorujo de cada 100 toneladas de aceitunas extraídas. La producción de alpeorujos es especialmente importante en Andalucía, comunidad que cuenta con el mayor número de extractoras de España, pues se han obtenido en las últimas campañas entre 3,500,000 y 4,000,000 toneladas/año. (Datos campaña 2006 suministrados por la agencia para el aceite de oliva del ministerio de agricultura, pesca y alimentación).

## 1.2. Residuos líquidos provenientes de almazaras.

La industria de la extracción de aceite de oliva constituye una gran parte de las actividades agroindustriales y es una actividad económica importante para muchas regiones mediterráneas. Sin embargo, este proceso da lugar a grandes cantidades de aguas residuales biorecalcitrantes, que provienen del agua de vegetación y los tejidos blandos de los frutos de oliva mezclados con el agua utilizada en las diferentes etapas de la producción de aceite (Chatzisyneon et al., 2013). Las cifras del consumo de agua por la industria de extracción de aceite de oliva reflejan el enorme vertido líquido que genera este sector de manera discontinua en cada campaña. Solo en Europa esta industria consume 8.000.000 toneladas de agua fresca para generar 4.600.000 toneladas de agua residual y 6.800.000 de residuos sólidos (Garrido et al., 2004)

Todas estas aguas residuales junto a las aguas utilizadas para el lavado de maquinaria, constituyen las denominadas aguas residuales de almazaras (alpechín). Los principales impactos ambientales de alpechín se derivan de su alta carga orgánica (DQO oscila entre los 45 y 170 g/L) y el contenido de polifenoles (0.5 -24 g/L) que se traducen en alta ecotoxicidad y fuerte acción antibacteriana (Chatzisyneon et al, 2009a.; 2009b). La presencia de estos compuestos orgánicos biorecalcitrantes junto con la gran cantidad de producción estacional de OMW constituyen el principal obstáculo en el manejo eficiente de este tipo de efluentes. Hasta ahora, la mayoría de los efluentes agroindustriales, tales como el alpechín son enviados a los estanques de

evaporación donde se dejan evaporar de forma natural siendo uno de los peligros para todos los seres la filtración de contaminantes orgánicos en las aguas subterráneas (Avraamides y Fatta, 2008; Komnitsas et al., 2011; Salomone y Ioppolo, 2012).

A modo de ejemplo, sobre el potencial del alpechín como contaminante, la carga orgánica, medida por su DBO<sub>5</sub> o DQO, es mucho mayor que la de los efluentes de otras industrias agroalimentarias (Fuller y Warrick, 1985; Cuadros García, 1989), lo podemos apreciar en la Tabla 1.4.

Tabla 1.3. Parámetros relacionados con la capacidad contaminante del alpechín de acuerdo a la tecnología de extracción empleada.

Parámetro	Presión (g/L)	Centrifugación (g/L)	Valores máximos Ley de Aguas (mg/L)
pH	4,5-5,0	4,7-5,2	5,5-9,5
DQO	120-130	45-60	500
DBO <sub>5</sub>	90-100	35-48	300
Sólidos suspensión	1	9	300
Sólidos totales	120	60	-
Sólidos minerales	15	5	-
Sólidos volátiles	105	55	-
Grasas	0,5-1,0	3-10	40

Fuente: Fiestas Ros de Ursinos y Borja Padilla, 1992.

Tabla 1.4. Valores de DQO y DBO de efluentes de industrias agroalimentarias.

Industria agroalimentaria	DQO(mg/L)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)
Alpechín	45.000-130.000	35.000-100.000
Vinaza de remolacha	20.000	61.800-71.500
Vinaza de vino	4.100-30.000	10.000-30.000
Comidas preparadas	-	1.900
Salsas y aderezos	-	2.600

Especialidades cárnicas	-	820
Pescados y verduras	-	387
Frutas y verduras	582	-
Queso y leche en polvo	1.062	-

Fuente: Fuller y Warrick, 1985 y Cuadros García 1989.

En las almazaras se producen distintos vertidos líquidos con distintas cargas contaminantes, por lo que es conveniente hacer la diferencia entre unos y otros, estos son (CAR/PL,2000).

- Aguas del lavado de aceitunas
- Aguas procedentes del sistema de prensas
- Aguas provenientes del decánter (tres fases)
- Agua de lavado de aceite (dos fases)
- Agua de limpieza de maquinarias

En la tabla 1.5.se encuentran los caudales y composiciones de los diferentes efluentes del proceso (Alba et al., 1996), observando la disminución del caudal del efluente en el sistema de centrifugación de dos fases (la quinta parte).

Tabla 1.5. Caudales de efluentes según el sistema utilizado.

Efluente	Prensas (L/kg)	Proceso de tres fases (L/kg)	Proceso de dos fases (L/kg)
Lavado de aceitunas	0,04	0,09	0,05
Decánter	0,40	0,90	0,00
Lavado de aceite	0,20	0,20	0,15
Limpieza	0,02	0,05	0,05
Total	0,66	1,24	0,25

Fuente: Alba et al. 1996.

Basados en la tecnología de extracción de aceite de oliva que predomina en España, este trabajo apunta al tratamiento de las aguas de lavado de aceite y aceituna generadas por medio del llamado método “ecológico” o de dos fases.

El agua de lavado de aceitunas proviene de una de las prácticas básicas para obtener aceites de calidad, es una buena gestión del futo, la que tiene que ser limpiada y lavada, en función de sus características (cámara et al., 2002). El agua que se emplea para el lavado se va cargando de tierra y contenido graso, la cual debe ser cambiada al cabo de un determinado tiempo, en el anexo A, tabla A1 se reflejan los valores encontrados para los parámetros analizados en las aguas residuales de máquinas de lavado de aceitunas procedentes de Córdoba (Co) y Jaén (J) durante la campaña 2002-2003 (Martínez Nieto, 2003 y 2004).

El agua de lavado de aceite procede de la última centrifugación, en cuya operación se añade al aceite una proporción de agua caliente que oscila entre el 15% y el 50% del volumen de éste mismo. Las aguas resultantes son pues, una mezcla del propio residuo acuoso contenido en el aceite procedente de extracción y el agua caliente añadida, tradicionalmente este residuo se incorpora a los residuos líquidos generados en la extracción en prensa o decánter, constituyendo el alpechín, no obstante, en las almazaras que funcionan bajo el sistema de dos fases no existen estos residuos líquidos en el proceso de extracción (CAR/PL, 2000)

Actualmente, es una práctica común mezclar las aguas de lavado de aceite y de aceitunas con el fin de reducir la concentración de la carga orgánica. Los alpechines de dos fases contienen aproximadamente un 95,95 % de agua, un 3,25% de residuo seco y un 0,8 % de aceite. La Tabla 1.6. muestra la diferencia entre los líquidos acuosos producidos en una almazara. Los correspondientes a agua de lavado de aceituna y de aceite presentan menor carga contaminante.

En el anexo A, la tabla A2 refleja los valores encontrados para los parámetros analizados en las aguas residuales de centrifugas verticales correspondientes

al lavado de aceite examinadas procedentes de Córdoba (Co) y Jaén (J) durante la campaña 2002-2003 (Martínez Nieto, 2003 y 2004), la tabla A3 los valores de algunos parámetros en las aguas de lavado en conjunto de almazaras de dos fases finalmente la tabla A4 reúne la información de las res diferentes tecnologías de extracción de aceite de oliva y las compara.

Tabla 1.6. Comparación de la carga contaminante de alpechines y aguas de lavado.

Parámetro	Agua de lavado de aceite y aceituna	Alpechín
Producción (kg/kg aceituna)	05	1,20
Humedad (%)	99,0	90,0
pH	5,90	5,07
M. inorgánica total (mg/L)	10,0	271
M. orgánica total (mg/L)	140	29260
Grasas (%)	0,04	0,45
Azúcares reductores (%)	-	2,80
Polifenoles (mg/L)	2500	10000
DQO (mg/L)	10000	80000

Fuente: Hermoso et al., 1995.

### 1.3 Resultados experimentales dirigidos al tratamiento de las aguas residuales.

Se han realizado numerosas investigaciones dirigidas a reutilizar, directa o previa transformación estos efluentes con fines agroganaderos o industriales (Roig et al., 2006). Para ello ha sido necesario eliminar la alta demanda química orgánica y el contenido fenólico del alpechín que pueden ocasionar problemas de contaminación ambiental.

El tratamiento de las aguas de lavado de aceite y aceituna es un problema no resuelto satisfactoriamente debido principalmente a razones socioeconómicas y, en menor medida, razones tecnológicas. La precipitación con cal, la evaporación del agua en estanques (Kapellakis et al., 2006) y más recientemente, la separación por medio de membrana (es decir, la ósmosis inversa y ultrafiltración), floculación con polielectrólitos, concentración térmica y el empleo de biopolímeros que absorben fenoles y sales del alpechín (Borja et al., 1998; Davies et al., 2004; Sarika et al., 2005). constituyen prácticas comunes en el tratamiento de los residuos líquidos.

Se ha probado también su aplicación parcial y directa como fertilizantes que resulta generador de otros problemas como contaminación de aguas subterráneas, malos olores, y una degradación lenta, también se ha empleado en fabricación de pienso pero tiene un contenido bajo en proteínas y una alta concentración en celulosa, y para tratarlos a nivel de depuradoras de aguas residuales se plantea el problema de su alto contenido en materia orgánica (20.000-40.000 mg/L frente a la carga de aguas residuales urbanas entre 400-800 mg/L) y debido al contenido alto en polifenoles, estas aguas se degradan muy mal por los procesos biológicos (Maestro et al., 1994). Estos procesos, adolecen de serios inconvenientes tales como la baja eficiencia y los problemas de eliminación de lodos, los cuales posteriormente hay que volver a tratar por medio de compostaje u otras técnicas, además pueden satisfacer sólo marginalmente las estrictas regulaciones ambientales establecidas por los organismos reguladores para proteger la salud pública y el medio ambiente. (Mantzavinos y Kalogerakis, 2005)

Existen diferentes intentos para descontaminar el residuo líquido de las almazaras incluyendo procesos biológicos (Ergüder et al, 2000; Assas et al., 2002; Fadil et al, 2003; Tziotzi et al, 2007; Goncalves et al., 2009), físicos (Hamdi, 1993), químicos (Chakchouk et al, 1994; Lin y Wu, 1996; Beltran et al, 1999) y físico-químicos (Ginos et al, 2006). Un tratamiento biológico o químico de una sola etapa es poco probable que logre la mineralización completa a un costo razonable debido a la complejidad y pesada carga de contaminante del agua residual de las almazaras. Por otro lado, un tratamiento secuencial bien

diseñado que consiste en diversos procesos químicos y biológicos con los objetivos de tratamiento bien definidos puede ser la solución óptima. (Mantzavinos, D.&Kalogerakis, N.,2005)

Por ejemplo, se encuentran resultados de autores como, Turano et al. (2002) que desarrollaron un proceso de centrifugación-ultrafiltración de dos etapas capaz de reducir el total de sólidos en suspensión (TSS) y la concentración del contenido químico (COD) de las aguas de lavado a 80% y 90%, respectivamente.

Otros autores son, Al-Malah et al. (2000), quienes describieron un proceso de tres etapas que comprende la centrifugación, filtración y adsorción en arcilla de bentonita para tratar los residuos líquidos. La centrifugación y la filtración dieron como resultado la eliminación casi completa de TSS seguido de sólo alrededor del 25% de DQO y 60% de eliminación de fenoles. Sin embargo, la adsorción de arcilla era capaz de disminuir el contenido de DQO y compuestos fenólicos residuales a 70% y 80%, aproximadamente.

La coagulación con materiales tales como cal, alumbre, cloruro férrico y sulfato ferroso también se ha empleado ampliamente en el tratamiento de aguas residuales. Beccari et al. (1999), propusieron un procedimiento que comprende pre-tratamiento por medio de coagulación de cal y la adsorción en bentonita de las aguas de lavado de almazaras, seguido de digestión anaeróbica. El pre-tratamiento fue capaz de eliminar el ácido oleico, polifenoles y DQO en un 99,5%, 43% y 55%, respectivamente. El tratamiento de coagulación sujeto a la cal o alumbre también ha sido demostrado por Flouri et al. (1996) y Lolos et al. (1994).

Se ha ensayado para la eliminación/depuración de los residuos líquidos de las almazaras mediante infiltración en el suelo, donde se evapora el agua y quedan retenidos los restantes componentes. Este procedimiento, denominado Landtreatment (Tratamiento en el suelo) porque en él se usa el suelo como un medio poroso, está basado en la interacción física, química y microbiológica entre los distintos componentes y microorganismos del suelo y del efluente

(Fuller y Warrick, 1985). En experimentos en contenedores se ha encontrado que una capa de 2m de un suelo margo calizo (40% CaCO<sub>3</sub>; 40% arcilla) elimina casi completamente la materia orgánica, el P y el K de un efluente aplicado en dosis de 5.000 m<sup>3</sup>/ha y que esta capacidad de descontaminación se mantiene si la aplicación se lleva a cabo durante tres años consecutivos (López et al., 1992). Asimismo, en experimentos de campo con el mismo suelo se aplicó 6.000 m<sup>3</sup>/ha de efluente anualmente durante tres años, se observaron aumentos en los contenidos de materia orgánica, N-Kjeldahl, N-NO<sub>3</sub>, P disponible y K, especialmente en la capa de 0-50cm, que aumentaron la fertilidad del suelo, permitiendo su uso agronómico entre campañas (López et al., 1995).

Otros resultados experimentales muestran que, el uso de aserrín para una absorción antes de la biodegradación aeróbica con *P. Chrysosporium*, produce una reducción significativa de materia orgánica de las aguas residuales de almazaras. El aserrín demostró ser un material prometedor para la eliminación de materia orgánica, de hecho, la reducción de polifenoles fue de aproximadamente 39%. la combinación de tratamientos en su investigación demostró que la absorción de aserrín y el tratamiento biológico con *P. Chrysosporium* inmovilizada, conduce a las eficiencias de reducción de polifenoles totales, color y DQO de 95%, 75% y 90%, respectivamente (López et al., 2007).

Con respecto al tratamiento por medio de procesos anaeróbicos, algunos resultados de las investigaciones en la utilización de este tipo de tratamiento muestran que las aguas residuales procedentes del lavado de aceitunas de almazara son fácilmente biodegradables, vía anaerobia, utilizando reactores de lecho fluidizado con sepiolita como soporte para la inmovilización de los microorganismos responsables del proceso. Se obtienen porcentajes de eliminación de DQO entre el 50 y el 90% para velocidades de carga orgánica variables entre 0,46 y 2,25 g DQO/L día, utilizando concentraciones de sustrato en la alimentación de 4,5 g DQO/L.

Otros investigadores (García-Castello et al., 2010) han apuntado el potencial de los procesos integrados de membrana para la recuperación de polifenoles y otros compuestos orgánicos de valor añadido presentes en el efluente oleícola. García-Castello et al., (2010) propusieron un método de tratamiento que comprendía MF y NF en serie y finalmente destilación a vacío por membranas o destilación osmótica. El proceso de MF aseguro hasta un 91% y 26% de reducción de sólidos en suspensión y materia orgánica (TOC), respectivamente, así como una recuperación en la corriente de permeado de hasta el 78% del contenido inicial de polifenoles, posteriormente, la etapa de NF alcanzo la recuperación casi completa de la mayoría de polifenoles en el permeado.

Con respecto a la oxidación electroquímica se evidencia que se pueden acoplar con otra AOP, tal como el reactivo de Fenton para lograr la mejora de las tasas de eliminación (es decir, el proceso de electro-Fenton).

Además., las investigaciones muestran que, los procesos Fenton son adecuados para tratar una amplia variedad de efluentes independientemente de su concentración y de origen y se caracterizan por su sencilla y versátil operación. Puesto que las industrias de fabricación de aceite de oliva son generalmente pequeñas plantas con un flujo de agua residual baja, estacional, una pequeña unidad de Fenton sería suficiente para hacer frente de manera eficiente con los efluentes producidos.

Diferentes AOPs (ozono y su combinación, fotólisis y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton y fotocátalisis) han sido estudiados y comparados para la degradación de compuestos fenólicos en una solución acuosa. Se ha encontrado que ninguna combinación de ozono (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV Y O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) mejora la tasa de degradación del proceso de ozono, con respecto a los procesos de UV (UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Y fotocátalisis), la velocidad de degradación con el UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue casi cinco veces mayor que fotocátalisis y solo UV, el reactivo de Fenton mostro la tasa de degradación más rápida 40 veces superior al proceso de UV y fotocátalisis y cinco veces mayor que ozonización.

En el anexo B se muestran las tablas B1, B2 Y B3, las cuales evidencian ciertos trabajos experimentales y sus resultados con respecto al tratamiento de aguas residuales de almazaras.

#### 1.4. Tratamiento de agua con procesos de oxidación avanzada

Muchos componentes orgánicos son resistentes a tratamientos convencionales, químicos y biológicos, por esta razón, otros métodos han sido estudiados como una alternativa a los clásicos procesos biológicos y químico físicos. Estos son los procesos de oxidación avanzada (AOP's), los que constituirán probablemente la mejor opción en el futuro (Esplugas et al., 2002). Estos procesos, se basan en la destrucción de los contaminantes por medio de especies químicas conocidas como radicales libres hidroxilos, estos pueden ser generados por medios fotoquímicos usando como fuente de radiación luz solar o luz artificial. (Legrini et al., 1993, Gogate et al., 2004). El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores (Huang et al., 1993, Glaze, 1987, Glaze et al., 1987).

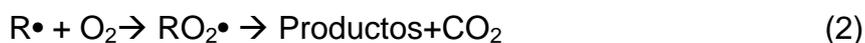
Los procesos de oxidación avanzada, pueden utilizarse como pre-tratamiento a los tratamientos primarios y secundarios, para estos últimos se debe tener en consideración, que si bien, permiten disminuir la alta carga orgánica bajando la DQO y la DBO<sub>5</sub> de los efluentes, son ineficaces en la eliminación del color y toxicidad debido a la presencia de estructuras polifenólica, además, estos tratamientos son muy sensibles a los parámetros de operación tales como pH, temperatura y presencia de tóxicos que pueden inhibir la actividad microbiológica (Vidal et al., 2001; Coz y Villaseñor, 2003; Scott & Ollis, 1995; Tantak&Chaudhari, 2006).

Los AOP's son procesos en los cuales se generan radicales, principalmente el hidroxilo (HO•) un oxidante, no selectivo, con un potencial de oxidación de 2.8V, mucho mayor que otros oxidantes tradicionales como: ozono (2.07 V), peróxido de hidrógeno (1.78 V), dióxido de cloro (1.57 V), cloro (1.36 V), potenciales redox con referencia al electrodo normal de hidrógeno.

Los radicales HO• se generan en soluciones acuosas y debido a que son agentes oxidantes muy enérgicos, son capaces de oxidar compuestos orgánicos e inorgánicos principalmente por abstracción de hidrogeno (reacción 1) o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radicales orgánicos libres (Legrini et al., 1993, Morales, 2008).

Estos radicales reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical (reacción 2), iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir en algunos casos a la completa mineralización.

Es decir, a la completa transformación de la materia orgánica en CO<sub>2</sub>, agua e iones inorgánicos (Benítez et al, 2000, Brillas et al., 2003, Esplugas et al., 2002, Legrini et al., 1993, Malato et al., 2003, Parra, 2001).



Según el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas), algunas de las ventajas en la utilización de estas técnicas por sobre las convencionales son:

- Los contaminantes se transforman, no se concentran ni cambian de fase.
- A excepción del proceso de reacción Fenton, no generan lodos que requieren tratamiento y/o eliminación.
- Los reactivos utilizados como oxidantes son sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuos.
- Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico. Mejoran la biodegradabilidad del agua residual, permitiendo acoplar un tratamiento biológico posterior (Acher et al., 1990).

- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- Generalmente mejoran las características organolépticas de las aguas tratadas.

La tabla 1.7. presenta potenciales de oxidación de distintas especies, se observa que después del flúor, el HO• es el oxidante más potente. En la tabla 1.8. se puede observar la gran diferencia de las velocidades de reacción de diferentes agentes oxidantes.

Tabla 1.7. Potenciales redox de algunos oxidantes

Agente Oxidante	E <sup>0</sup> (V, 25°C)
Fluoruro	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrogeno	1,78
Radical perhidróxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Acido hipocloroso	1,49
Cloruro	1,36
Bromuro	1,09
Ioduro	0,54

Fuente: Forero et al., 2005; Baird, 1999

Tabla 1.8. Constante de velocidad ( $k$  en  $L mol^{-1} s^{-1}$ ) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.

Compuesto	Radical HO•	Ozono (O <sub>3</sub> )
Fenoles	$10^9-10^{10}$	$10^3$
Alquenos clorados	$10^9-10^{11}$	$10^{-1}-10^3$
Aromáticos	$10^8-10^{10}$	$1-10^2$
Cetonas	$10^9-10^{10}$	1
Alcoholes	$10^8-10^9$	$10^{-2}-1$
Alcanos	$10^6-10^9$	$10^{-2}$

Fuente: Forero et al. (2005)

El radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar  $10^6-10^{12}$  veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono (Vidal et al., 1994)

En la Tabla 1.9. se enumeran las principales tecnologías de oxidación avanzada en función de la utilización de radiaciones luminosas., algunas de las cuales son evaluadas a escala de laboratorio y planta piloto.

Tabla 1.9. Procesos AOP's según utilización de luz.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Procesos Fenton Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/O <sub>3</sub>
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton
Radiolisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea:
Plasma no térmico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Con semiconductores</li> <li>• Con sensibilizadores orgánicos o complejos de</li> </ul>
Descarga electrohidráulica y ultrasonido	

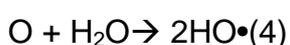
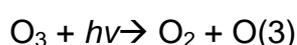
Fuente: Pey, 2008.

Entre los compuestos orgánicos que se han tratado por los procesos avanzados

de oxidación se tienen: pesticidas (Agañera et al., 1998; Abdessalem et al., 2010), compuestos farmacéuticos (Andreozzi et al., 2003; Andreozzi et al., 2005), hormonas (Belgiorno et al., 2007). También, se han inactivado bacterias (Al Momani et al., 2008) y descontaminación de aguas industriales (Mendoza-Marín et al., 2009; Kondo et al., 2010).

### 1.5. Foto oxidación(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La fotooxidación directa, o fotólisis, con radiación UV da fundamento a una tecnología de degradación de contaminantes orgánicos siempre que éstos absorban dicha radiación y lo hagan con una especificidad razonable en comparación con otros compuestos presentes en el medio. Desafortunadamente, la absorbancia de la mayoría de los contaminantes orgánicos es baja y las reacciones fotoquímicas que se originan tienden a generar mezclas complejas de productos intermedios en lugar de la mineralización del contaminante. La velocidad de las reacciones fotoquímicas con la materia orgánica puede incrementarse mediante la adición al medio de ozono, peróxido de hidrógeno o mezclas de ambos, debido a que se trata de compuestos que al absorber luz ultravioleta se descomponen para originar radicales. Tanto la fotólisis de ozono como del peróxido de hidrógeno originan radicales hidroxilos (Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006):



La luz promueve reacciones de oxidación iniciadas por la presencia de radicales libres, estos procesos se llevan a cabo de manera necesaria en presencia de agentes oxidantes, los que permiten la formación de dichos radicales, en este sentido los más reconocidos y utilizados son el peróxido de hidrógeno y el ozono ( $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$  y  $O_3/H_2O_2/UV$ ). La combinación de radiación ultravioleta (con longitudes de onda menores de 400nm) y el peróxido de hidrógeno es muy interesante si se desea un agua con un alto grado de pureza. El peróxido de hidrógeno, potente agente oxidante no selectivo y excelente fuente de radicales libres; es además un aditivo deseable ecológicamente ya que durante su descomposición únicamente se genera agua y oxígeno (Gárces et al., 2012; Baxendale y Wilson, 1957).

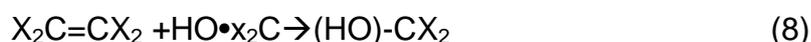
El método  $UV/H_2O_2$  es uno de los AOPs más antiguos, y ha sido usado con éxito en la remoción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos) y plaguicidas (Legrini et al., 1993; De Chaudhuri et al., 1999; Georgiou et al., 2002; Agustina et al., 2008; Roig et al., 2003).

Desde finales de los años sesenta muchos autores han demostrado el éxito de la fotooxidación con peróxido de hidrógeno. El éxito del proceso radica en la formación estequiometría de radicales hidroxilos ( $HO\bullet$ ) a partir de la descomposición foto catalítica del  $H_2O_2$  (Gómez, 2000; Garcés y Peñuelas, 2003).

El mecanismo más normalmente aceptado para la fotólisis de  $H_2O_2$  es la ruptura del enlace O-O por la acción de la luz ultravioleta (Gómez, 2000; Garcés et al., 2012). El Fotoclivaje (rompimiento) del peróxido de hidrogeno puede en algunas situaciones, llevar a la oxidación parcial de compuestos recalcitrantes en elementos más biodegradables, mejorando la eficiencia en un posterior tratamiento biológico



El rendimiento cuántico de este proceso es muy elevado, formándose como máximo dos radicales hidroxilos. Al igual que en la fotólisis, a partir de los  $\text{OH}\bullet$  se forman los radicales C-centrados que en presencia de oxígeno forman radicales peroxilo intermedios, claves en las reacciones de oxidación y la completa mineralización de los compuestos. Los radicales reaccionan con la materia orgánica según las reacciones de abstracción del hidrógeno (reacción 7), adición (reacción 8) y por las reacciones de transferencia de electrones (reacción 9) (Gómez, 2000).



Generalmente, se utilizan para la disociación del peróxido de hidrogeno lámparas UV con emisión máxima de 254 nm, debido a que la absorción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  alcanza su máximo a los 220 nm.

La eficacia del uso combinado de peróxido de hidrógeno y ozono con radiación ultravioleta supone una mayor velocidad de degradación de ciertos compuestos orgánicos refractarios, si bien el coste de la producción de radiación y de los reactivos es elevado y la dosificación del peróxido de hidrógeno presenta un óptimo que es preciso establecer en cada caso (Rodríguez Fernández-Alba et al., 2006)

#### 1.6. Fotocatálisis heterogénea (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{TiO}_2$ )

Fotocatálisis, como lo dice su nombre se verá regida por el catalizador que esté presente en la reacción, existen desarrollos experimentales con catalizador homogéneo (Foto Fenton) y catalizador heterogéneo. La fotocatálisis heterogénea mediada por  $\text{TiO}_2$  y la fotooxidación mediada por compuestos férricos son dos alternativas atractivas para el tratamiento de aguas (Coz y Villaseñor, 2003; Gómez, 2000; Márquez y Tiscareño, 1999; Hincapié Pérez y Sepúlveda Marín, 2002)

La fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio Degussa p25 en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo (Pavas, 2012; Peñuela, 1999; Lazlo, 2000; Li. X. Z. y Li. F. B., 2001; Chen et al, 2004; Jiang et al., 2003, Malato et al., 2003)

La fotocatalisis heterogénea se basa en la generación de radicales hidroxilospor medio de las reacciones de óxido-reducción que suceden en la superficie del catalizador gracias a la acción de la luz UV y la presencia de un agente oxidante como lo es el oxígeno presente en el aire o el peróxido de hidrógeno. En la región interfacial, entre el sólido excitado y la solución, tienen lugar las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos. La fuerza impulsora de este proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas (Doménech, 1998).

El fotocatalizador puede estar en forma de suspensión para aumentar el área de acción o inmovilizado sobre algún soporte para evitar una posterior etapa de separación y adicionalmente para permitir su reutilización (Malato et al., 2009). Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el  $\text{TiO}_2$ , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH (Andreozzi et al., 1999; Blake D.M., 1994, 1995, 1997, 1999 y 2001; Guillard et al., 1999; Prousek, 1996), además es el fotocatalizador no soportado más empleado por haber mostrado una mayor efectividad (Hincapié- Mejía et al., 2011).

Cuando una partícula de semiconductor es excitada con luz de alta energía se originan pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de nanosegundos Figura 1.2. Estos pares pueden llevar a cabo varios procesos:

1. Migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas generando procesos de oxidación y de reducción con los huecos y electrones respectivamente.
2. No alcanzar a separarse y llevar a cabo procesos de recombinación superficial o en el volumen.

En la fotocatalisis se busca inhibir los procesos de recombinación como los mencionados en 2) y promover los procesos de migración mencionados en 1); ya que son estos últimos los que después de una cadena de reacciones terminan oxidando la materia orgánica.

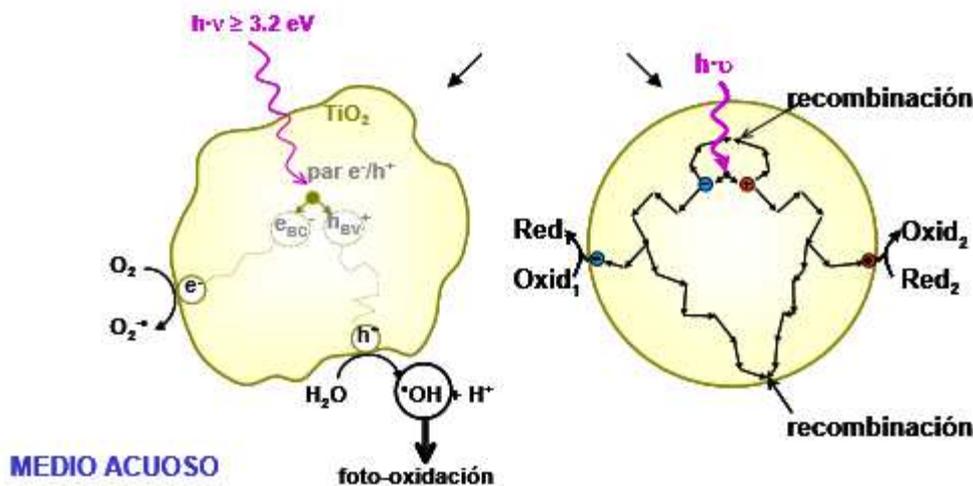


Figura 1.2. Representación de proceso foto catalítico heterogéneo en una partícula de catalizador  $\text{TiO}_2$ , a la derecha recombinación de pares  $e^-/h^+$

El proceso fotocatalítico heterogéneo mediante  $\text{TiO}_2$  se muestra en la figura 1.2., donde la luz (que puede ser tanto solar como artificial) con fotones de energía superior al ancho de banda del semiconductor promueve el paso de un electrón ( $e^-$ ) desde la banda de valencia hasta la banda de conducción para acabar generando, en presencia de agua, radicales hidroxilos ( $\text{HO}\bullet$ ).

El proceso fotocatalítico global puede dividirse en 5 pasos independientes:

- Transferencia del reactivo de la fase fluida a la superficie del catalizador.
- Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- Reacción en la fase adsorbida bajo irradiación (reacción fotocatalítica)
- Desorción de los productos.
- Transferencia de los productos a la fase fluida

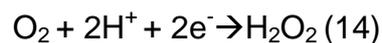
El mecanismo completo por medio del cual se efectúa la oxidación es el siguiente: Se ilumina un semiconductor (por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ) con luz ultravioleta de energía superior al *band gap*<sup>2</sup> que origina un exceso de electrones ( $e^-$ ) en la banda de conducción y huecos positivos ( $h^+$ ) en la banda de valencia (par electrón–hueco) (reacción 10) (Martyanov y Klabunde, 2003; Li *et al.*, 2001; Garcés y Peñuela 2003; Gómez, 2000).



En la superficie del  $\text{TiO}_2$ , los huecos reaccionan tanto con  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida como con grupos  $\text{OH}^-$  para formar radicales hidroxilos ( $\text{HO}\bullet$ ) (reacciones 11 y 12)



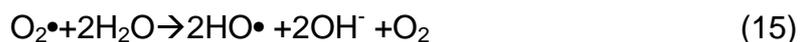
Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular que actúa como aceptor de electrones para formar radicales superóxidos y peróxidos de hidrogeno (reacciones 13 y 14)



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrogeno generan más radicales hidroxilos mediante las reacciones 15, 16 y 17:

---

<sup>2</sup>diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción



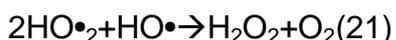
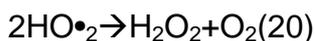
Finalmente, los radicales hidroxilos generados, son capaces de atacar y oxidar los compuestos orgánicos presentes (Limpias et al., 2003).

#### 1.7. Parámetros que influyen en la reacción de foto oxidación(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Deben tomarse en consideración que las diferentes condiciones del medio tales como: pH, dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, características del efluente, tiempo de exposición a la radiación UV, entre otras, pueden interferir durante la aplicación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV en el tratamiento de los efluentes (Beltrán et al., 1997). Por ejemplo, en relación con el pH, en algunas aplicaciones con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, se recomienda adicionar ácido para disminuirlo y trabajar en la franja de 2,5 a 3,5. De esta forma, se tendrían alteraciones en el equilibrio ácido carbónico-bicarbonato-carbonato, desfavoreciendo la formación más acida, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Este equilibrio es importante, porque los iones carbonato y bicarbonato son conocidos secuestradores de OH•. Por otra parte, (Beltrán et al., 1997) afirman que la eficiencia del proceso H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV no varía significativamente para valores de pH inferiores a 8,0. El pH neutro corresponde a la franja efectiva de oxidación, contrario con lo expuesto en diferentes trabajos (Beltrán et al., 1997; Raj y Quen, 2005) donde se indica que el aumento del pH puede incluso mejorar la reducción de algunos parámetros químicos, tales como, color, y TOC.

Por otra parte, el exceso de peróxido y altas concentraciones de HO• dan lugar a reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los HO• son susceptibles de recombinarse o de reaccionar (Baxendale y Wilson, 1957). Las reacciones consumen HO• y disminuyen la probabilidad de oxidación. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para evitar un exceso que podría retardar la degradación.

Estos efectos se pueden verificar en trabajos reportados en la literatura (Ince, 1999; Alnaizy y Akgerman, 2000) cuando el peróxido de hidrogeno esta en exceso, actúa capturando los radicales hidroxilos. Las siguientes ecuaciones presentan la posibilidad de recombinación de los radicales (Baxendale y Wilson, 1957).



Se verifica que en las reacciones 18 y 21 hay consumo del radical hidroxilo, lo que conduce a una disminución del poder oxidativo del proceso. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  captura los radicales reactivos hidroxilo formando un radical menos reactivo, el  $\text{HO}_2\cdot$ . Así, debe tenerse en cuenta la necesidad de determinar correctamente las dosis óptimas aplicadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para que no se presenten efectos negativos en la eficiencia de degradación de los contaminantes (Porto, 2005).

#### 1.8. Parámetros que influyen en la reacción de foto catálisis (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{TiO}_2$ )

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción foto catalizado y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. Es así como normalmente el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador (Gómez et al., 2000; Hincapié y Sepúlveda, 2002; Garcés, 2003; Marin 2002).

Cuanto mayor sea la dosis del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida, si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz ultravioleta, es necesario separar las partículas de  $\text{TiO}_2$  de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización (Gómez, 2000; Garcés y Peñuelas, 2003). En general, son características

ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna.

Con respecto a la temperatura, la velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de esta en el sistema, por otro lado, si hablamos de la longitud de onda e intensidad de luz, el dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor pares electrón-hueco. La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de  $\text{TiO}_2$  es más corta cuanto menor es la longitud de onda ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más corta (UVC) generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada (Vidal et al., 2001; Gómez, 2000; Garcés y Peñuelas, 2003; Franco y Ortiz, 2000; Marín, 2002)

El oxígeno es un factor determinante en la fotocatalisis pudiendo ser una de las razones de la detención del proceso. Los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales hidroxilo en la interfase del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren una especie aceptadora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de éstos con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos. Por otro lado, una aireación controlada permite la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una degradación más homogénea (Gómez, 2000; Garcés y Peñuelas, 2003).

Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato. Los valores de las constantes, de velocidad de reacción y de adsorción del compuesto, son influenciados por el pH, la temperatura, el catalizador y la intensidad de la radiación además de las propiedades de los compuestos involucrados (Marin, 2002; Hincapíe y Sepúlveda, 2002)

Finalmente, con respecto a la calidad del agua a tratar, la presencia de turbidez, sólidos en suspensión y materia orgánica e inorgánica en el agua a tratar pueden restar eficiencia a la oxidación fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$ . La turbidez interfiere en la interacción de la luz ultravioleta y el catalizador, reduciendo la eficacia de la reacción de destoxificación (Marin, 2002; Hincapíe y Sepúlveda, 2002).

## 2. HIPÓTESIS

La fotocatalisis utilizando  $\text{TiO}_2$ , posee un mayor grado de eficiencia en el tratamiento de aguas residuales del lavado de aceite y aceituna que provienen del proceso de extracción de aceite de oliva que la fotooxidación

## 3. OBJETIVOS

### 3.1. Objetivo general

Comparar la efectividad de tratamiento para dos sistemas de oxidación química,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ , de aguas residuales del lavado de aceite y aceituna que corresponden al proceso de extracción de aceite de oliva, con el propósito de obtener una evaluación preliminar de las técnicas utilizadas.

### 3.2. Objetivos específicos

- Implementar un sistema de reacción de oxidación avanzada con la reacción de foto oxidación y fotocatalisis ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ ).

- Evaluar la reducción de materia orgánica de aguas residuales del lavado de aceite y aceituna que provienen del proceso de extracción de aceite de oliva.
- Determinar el grado de eliminación de los compuestos inhibidores del crecimiento microbiano.
- Comparar el desempeño de ambos sistemas de oxidación químicas, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Influyente

Se utilizaron efluentes provenientes de almazaras ubicadas en diferentes pueblos de Sevilla, las cuales funcionan con el sistema de dos fases, la toma de muestra se realizó concretamente en las balsas de acumulación y evaporización durante los meses de verano, las muestras fueron almacenadas en bidones de 20 L, oscuros.

En el laboratorio se mezclaron distintas proporciones de agua de lavado de aceite y agua de lavado de aceituna, para así, obtener distintas cargas orgánicas.

Antes de la utilización de los influentes, fueron controlados y registrados los parámetros, pH, conductividad, turbidez, DQO, fenoles, TOC, IC, NT, CT. Las características de estas aguas de lavado se pueden ver en la Tabla 5.1.

### 4.2. Reactores

El diseño experimental de todos los experimentos consta de dos reactores de 1 L de capacidad, con cuatro entradas: la primera para la toma de muestra, la segunda para la adición de agua oxigenada, la tercera para la introducción del termómetro y la cuarta para la introducción de la lámpara. Cada lámpara de luz UV es una lámpara de inmersión con las siguientes características: mod. TQ 150; N°. 5600 1725; brand HNG Germany G4 con una longitud total de inmersión de 384 mm y una longitud de la parte luminosa de 303 mm. El centro de emisión de la lámpara es de 44 mm, 150 W y 200-280 nm de intensidad de emisión. La lámpara está envuelta en una camisa por la que circula agua procedente de un Chiller PolyScience manteniendo así la temperatura de los reactores constante a 20 °C. La agitación de la muestra se lleva a cabo usando un imán y un agitador Highdolph, mod. Lab-Mix 25. El seguimiento de la temperatura del reactor se realiza usando un termómetro insertado en la apertura inferior del reactor, ambos fueron cubiertos con papel aluminio durante las tres horas de reacción, Figura 4.1.

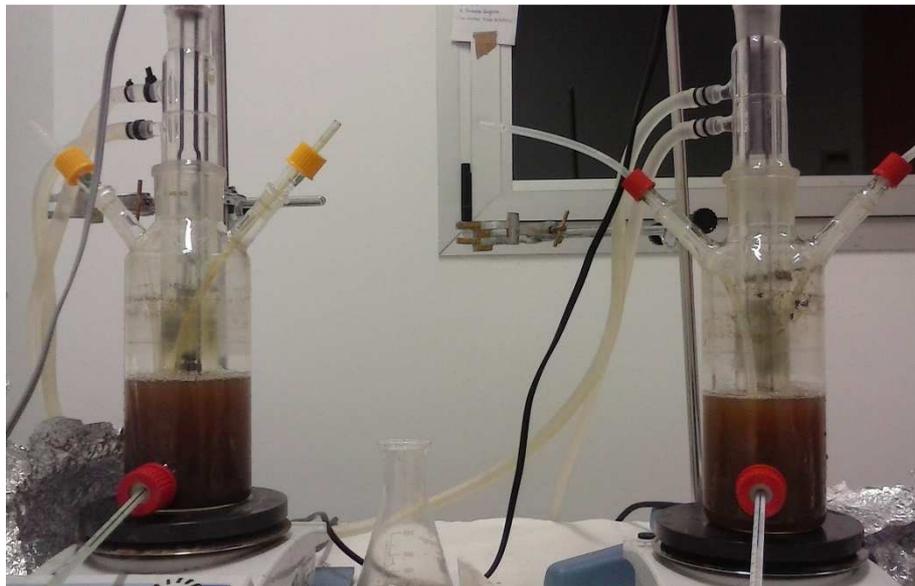


Figura 4.1. Fotorreactores utilizados para la degradación de la materia orgánica de las aguas de las almazaras.

### 4.3 Operación

#### 4.3.1. Sistema (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

En este caso, para el desarrollo experimental, se introducen 600 ml de agua residual industrial a tratar en un vaso de precipitado, se ajusta la mezcla a pH 3 con 5N-HCl, la mezcla preparada anteriormente se introduce en el fotorreactor, entonces se pone en marcha el sistema de agitación, se procede esperar hasta que la temperatura del sistema sea 20°C, entonces se enciende la lámpara UV y en el instante se introduce lentamente la disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 7,5% p/v mediante un tubo que llegue al fondo del reactor. Se ha realizado una serie experimental en la que se ha variado la concentración de peróxido de hidrógeno (3; 4,8; 6,6; 9,0; 9,6; 12,6; 14,4 y 18,0 g/L). En el transcurso de los experimentos se han tomado muestras en los siguientes tiempos: 1, 5, 10, 20, 30, 60, 120 y 180 min.

#### 4.3.2 Fotooxidación (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

El desarrollo experimental en este caso es el siguiente, se introducen 600 ml de agua residual industrial a tratar en un vaso de precipitado, se ajusta la mezcla a pH 3 con 5N-HCl, se añade el catalizador, la mezcla preparada anteriormente se introduce en el fotorreactor, se pone en marcha el sistema de agitación, se espera hasta que la temperatura del sistema sea 20°C y se enciende la lámpara UV. Posteriormente y casi de inmediato, se introduce lentamente la disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 10% p/v mediante un tubo que llegue al fondo del reactor. Se ha realizado una serie experimental con el catalizador TiO<sub>2</sub>, donde se ha variado la concentración del catalizador (0,12, 0,25, 0,50, 1,00, 1,50, 2,00, 3,00 g). En el transcurso de los experimentos se han tomado muestras en los siguientes tiempos: 1, 5, 10, 20, 30, 60, 120 y 180 min.

#### 4.4. Técnicas analíticas

Para evaluar la evolución de los sistemas de reactores químicos, en todas las condiciones de operación descritas anteriormente, se han medido durante el

transcurso de los experimentos los siguientes parámetros pH, conductividad y  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual. Al final de los experimentos se han determinado la DQO, turbidez, compuestos fenólicos, carbón orgánico total (TOC), carbón total (TC), nitrógeno total (NT).

La determinación del pH se llevó a cabo mediante el uso de un pH-metro Crison, mod. GLP 22C.

La conductividad eléctrica se ha determinado directamente con un conductímetro Crison, mod. GLP 31.

La turbidez fue determinada directamente con un turbidímetro Hanna, mod. HI93703.

La DQO se ha determinado según las normativas alemanas German standard method DIN 38 409-H41-1 and DIN ISO 15 705-H45” aprobadas por la Agencia de Protección Ambiental Americana “ Environmental Protection Agency, EPA”. El procedimiento consta de las siguientes etapas:

1. Preparar una disolución de dicromato potásico (8,166 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en 200 ml de agua ultrapura).
2. Preparar una disolución de sulfato de plata de ácido sulfúrico concentrado (10,0 g de sulfato de plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) en 600 ml de ácido sulfúrico concentrado).
3. La mezcla obtenida se lleva a un matraz aforado de 1 litro y se enrasa con agua ultrapura.

La determinación de la DQO se realiza añadiendo 2 ml de muestra a 3 ml de la mezcla anterior y una pequeña dosis de  $\text{HgSO}_4$  en un tubo con buen cierre de 10 ml de capacidad. Posteriormente, se introduce el tubo con la muestra en un bloque térmico a  $148\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2h. Una vez enfriado el tubo se mide la absorbancia en un espectrofotómetro a 620 nm. Paralelamente, se prepara un blanco con agua ultrapura y la recta de calibrado a diferentes valores de DQO (150-1500  $\text{mg O}_2/\text{L}$ ) utilizando diferentes concentraciones e la disolución patrón de hidrogeno-ftalato (Anexo C, Tabla C1 y Figura C1).

La determinación del carbono total (TC), carbono orgánico total (TOC), carbono inorgánico (IC), nitrógeno total (NT),  $\text{NO}_2+\text{NO}_3$  se han llevado a cabo en un analizador Formacs<sup>HT</sup> TOC/TN.

La determinación de los compuestos fenólicos se basa en un método colorimétrico de análisis de agua de vertidos industriales, UNE 77-053-83. El procedimiento es análogo a: EPA 420.1, US Standard Methods 5530 e ISO 6439. El procedimiento usado es el correspondiente al Test Fenol 1.00856.0001 de Merck con un intervalo de medida 0,025-5,00 mg/l de fenol. Para ello, se toman 10 ml de muestra y se le adiciona 1 ml de reactivo Ph-1, una microcuchara rasa de reactivo Ph-2 y una microcuchara rasa de reactivo Ph-3. Todos los reactivos y microcucharas vienen en el mismo Kit. Se deja reaccionar 10 min y se determina la absorbancia a 475 nm. La recta de calibrado se prepara a base de fenol (Anexo C, Tabla C2 y Figura C2).

Finalmente, cabe indicar que durante el seguimiento de los experimentos de foto oxidación se ha determinado la concentración del peróxido de hidrogeno con el objetivo de determinar el agua oxigenada residual que no ha reaccionado. Por ello, se toman 4,5 ml de agua ultrapura y se añaden 0,5 ml de muestra y 0,5 ml de  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ . La disolución resultante tiene un color anaranjado, se mide su absorbancia a 410 nm. La recta de calibrado se realizó usando disoluciones a diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0-1000 mg/L) (Anexo C, Tabla 3C y Figura 3C).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este trabajo de investigación ha estudiado la posibilidad de utilizar la fotooxidación química como un método de tratamiento para las aguas de lavado de aceite y aceitunas procedentes de almazaras que operan con el proceso continuo de centrifugación de dos fases "Decánter de dos salidas". Se han desarrollado dos series experimentales:

1. Aplicación del sistema de oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
2. Fotooxidación utilizando TiO<sub>2</sub> como catalizador (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

### *Aplicación del sistema de oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

En esta serie experimental se han llevado a cabo experimentos de oxidación (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno (3; 4,8; 6,6; 9,0; 9,6; 12,6; 14,4 y 18,0 g/L). La carga orgánica del agua residual ha sido un valor medio entre una carga alta y baja igual a 7572 mg O<sub>2</sub>/L)(Anexo D)

### *Fotooxidación utilizando TiO<sub>2</sub> como catalizador (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)*

Para el estudio de la fotooxidación con TiO<sub>2</sub> únicamente se ha llevado a cabo una serie de experimentos donde se ha variado la concentración del catalizador (0,12; 0,25; 0,50; 1,0; 1,5; 2,0 y 3,0 g/L)(Anexo D).

#### 5.1. Caracterización fisicoquímica de los influentes

A continuación, se presenta la caracterización fisicoquímica de los influentes utilizados en este trabajo de investigación. Se ha optado por identificar cada influente utilizado con la abreviatura M (mezcla de aguas de lavado de aceite + aguas de lavado de aceitunas). Además de un número que identifica la mezcla con la carga orgánica que lleva. Así se pueden encontrar las siguientes mezclas (M1: DQO = 6621 g O<sub>2</sub>/L) y (M4: DQO = 7572 g O<sub>2</sub>/L). En la tabla

5.1.se pueden ver los valores de los diferentes parámetros determinados para cada agua residual.

Tabla 5.1.Caracterización de las mezclas de aguas residuales utilizadas.

Parámetro	M1	M4
pH	5,4	5,3
Turbidez (FTU)	2090	1300
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	6621	7572
Compuestos fenólicos (mg/L)	118,7	113,5
TOC (mg/L)	1017,9	1452,6
TC (mg/L)	1055,4	1521,7
IC (mg/L)	37,5	69,1
NT (mg/L)	27,1	62,0

La caracterización del influente utilizado, mostró rangos de variabilidad en el pH, en torno a 5,3-5,4, debido probablemente a que, las aguas de limpieza que contienen NaOH, han sido vertidas a las balsas elevando el pH de las aguas residuales siendo necesario su ajuste a pH 3 para el ingreso a los reactores, con 5N-HCl. Para escoger como valor representativo (DQO ≈ 7000 mg O<sub>2</sub>/L), superior al real obtenido habitualmente (2-3 g O<sub>2</sub>/l) en la bibliografía (Sekine et al., 2012; Agabo, 2014) Nos basamos en las practicas comunes que se realizan en las almazaras donde se combinan aguas de lavado de aceituna y de aceite para bajar la carga orgánica previo al depósito en las balsas de evaporación.

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos en ambas series experimentales se ha determinado el porcentaje de eliminación de los diferentes parámetros utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{Eliminación} = \frac{(\text{Parámetro a tiempo 0} - \text{Parámetro a tiempo } i)}{\text{Parámetro a tiempo 0}} \times 100$$

donde 'i' representa el valor de los parámetros a cualquier tiempo a lo largo del experimento.

## 5.2. Influencia del sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en las aguas residuales de las almazaras.

En las Figuras 5.1. a 5.3. se muestran los perfiles de los parámetros TC, TOC, DQO, NT, compuestos fenólicos y turbidez en función del tiempo de oxidación a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> g/L. En todos los experimentos se ha detectado una reacción instantánea donde se observa una reducción drástica de todos los valores de parámetros medidos y mencionados anteriormente, en los primeros 5 min de oxidación. Posteriormente, no se observa ninguna variación apreciable en los valores de los parámetros anteriormente indicados.

En la Tabla 5.2. se muestran los porcentajes de degradación/eliminación de los diferentes parámetros determinados. En todos los casos se han registrados los más altos valores de degradación/eliminación para las mayores concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En general, la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> óptima ha sido 14,4 g/L para la eliminación de TC, TOC, NT, DQO compuestos fenólicos totales y turbidez.

A pesar de añadir la misma cantidad en peso de agua oxigenada, su uso en diferentes concentraciones afecta de forma diferente a la oxidación química. A medida que usamos un agua oxigenada más concentrada la eliminación de la DQO disminuye. Este hecho está producido por el “efecto scavenging” del agua oxigenada conocido ya en las reacciones de Fenton (Yu et al., 2008). En presencia de una alta concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se forman otras especies menos reactivas del oxígeno tales como los radicales hidroperóxidos y organoradicales. La presencia de estos grupos disminuye la eficiencia de la degradación de la materia orgánica por la menor formación de los radicales hidroxilos altamente reactivos (Nieto et al., 2009). Este efecto puede ser uno de los motivos por el cual la variación en el porcentaje de eliminación de la DQO y la adición de la máxima y mínima concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> probadas en esta serie experimental, difieren solo en un 24% más para la mayor de concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, además no se presentó una diferencia significativa hasta la adición de cinco veces la cantidad mínima en la degradación orgánica.

Finalmente, los porcentajes de eliminación han variado en los siguientes rangos: %TC = 19-43%, %TOC = 16-43%, %DQO = 51-66%, %NT = 76-82%, %compuestos fenólicos = 71-85% y %turbidez = 92-99%.

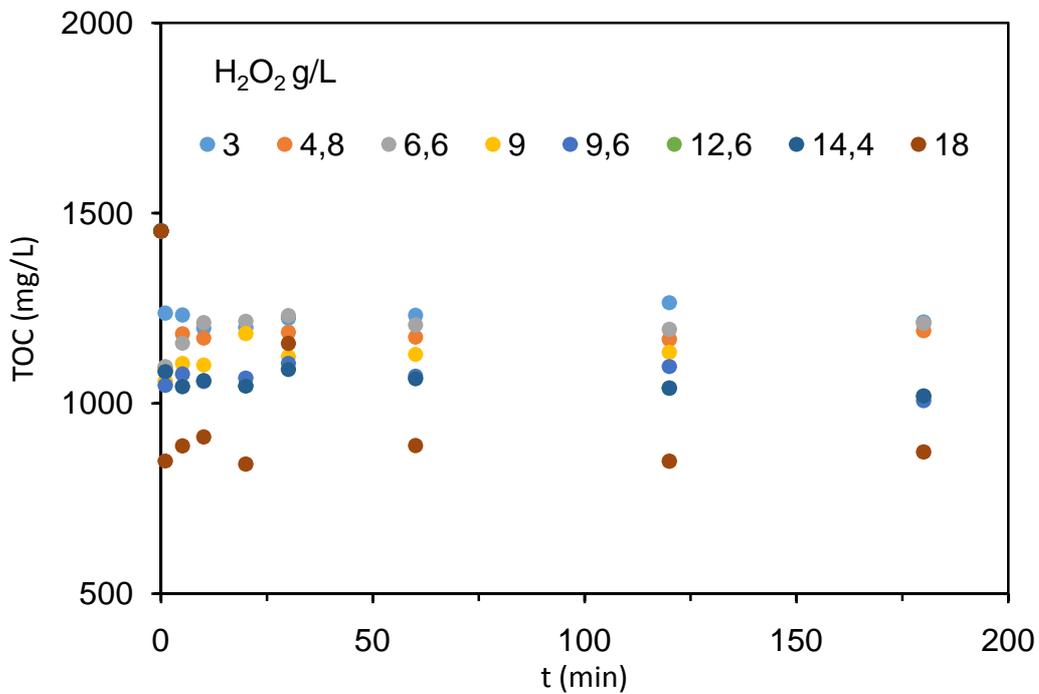
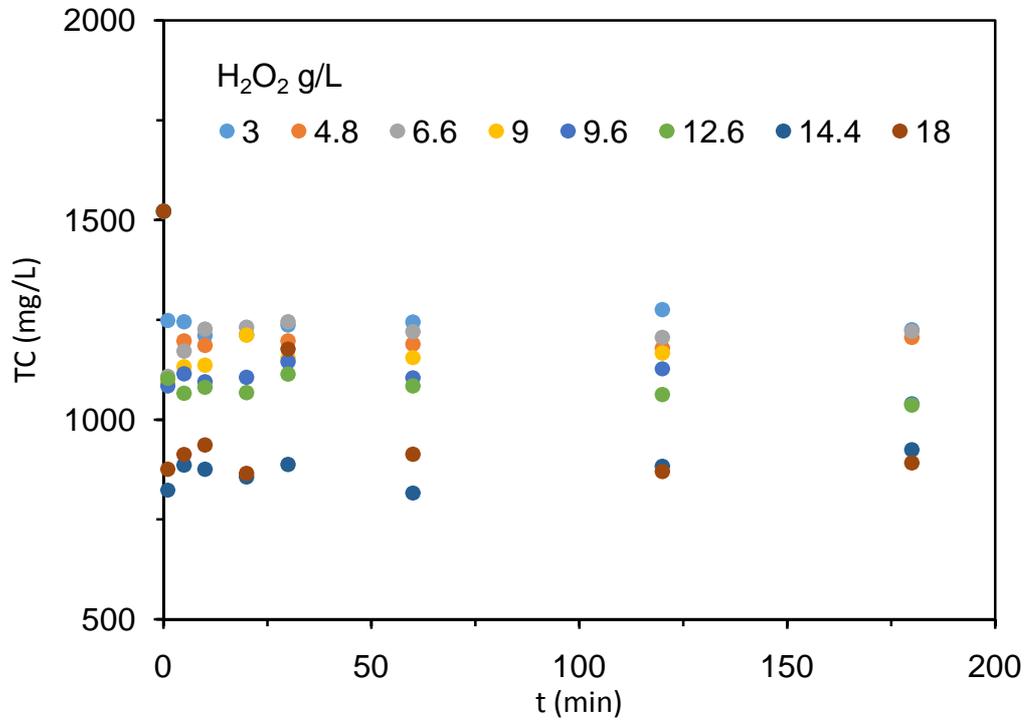


Figura 5.1. Variación de los valores de TC y TOC a lo largo de la fotooxidación (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condiciones de operación común: Disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial utilizada para alcanzar la concentración del experimento es de 7,5% (p/v). Velocidad de agitación 600 rpm, Temperatura 20°C, pH=3.

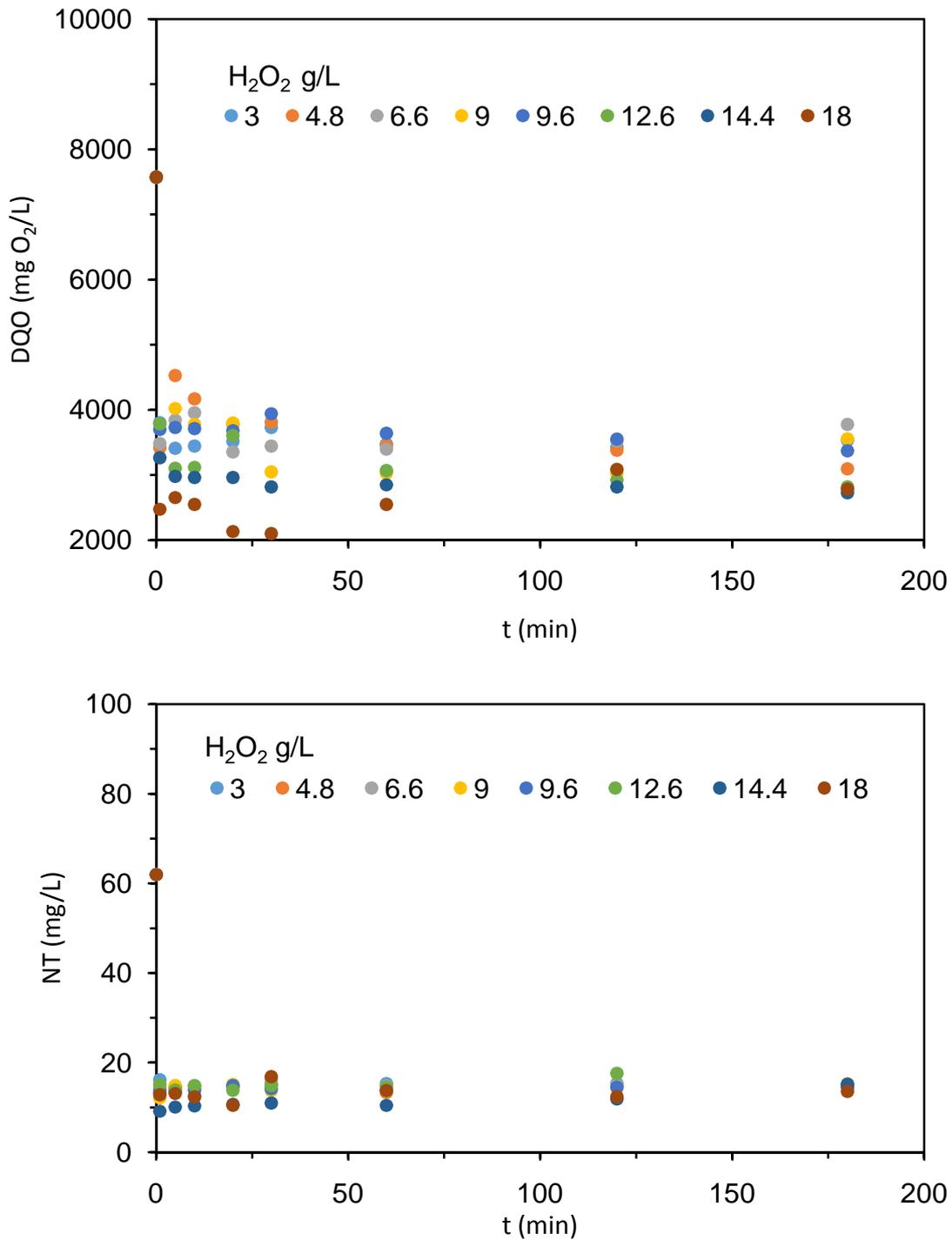


Figura 5.2. Variación de los valores de DQO y NT a lo largo de la fotooxidación (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condiciones de operación común: Disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial utilizada para alcanzar la concentración del experimento es de 7,5% (p/v). Velocidad de agitación 600 rpm, Temperatura 20°C, pH=3.

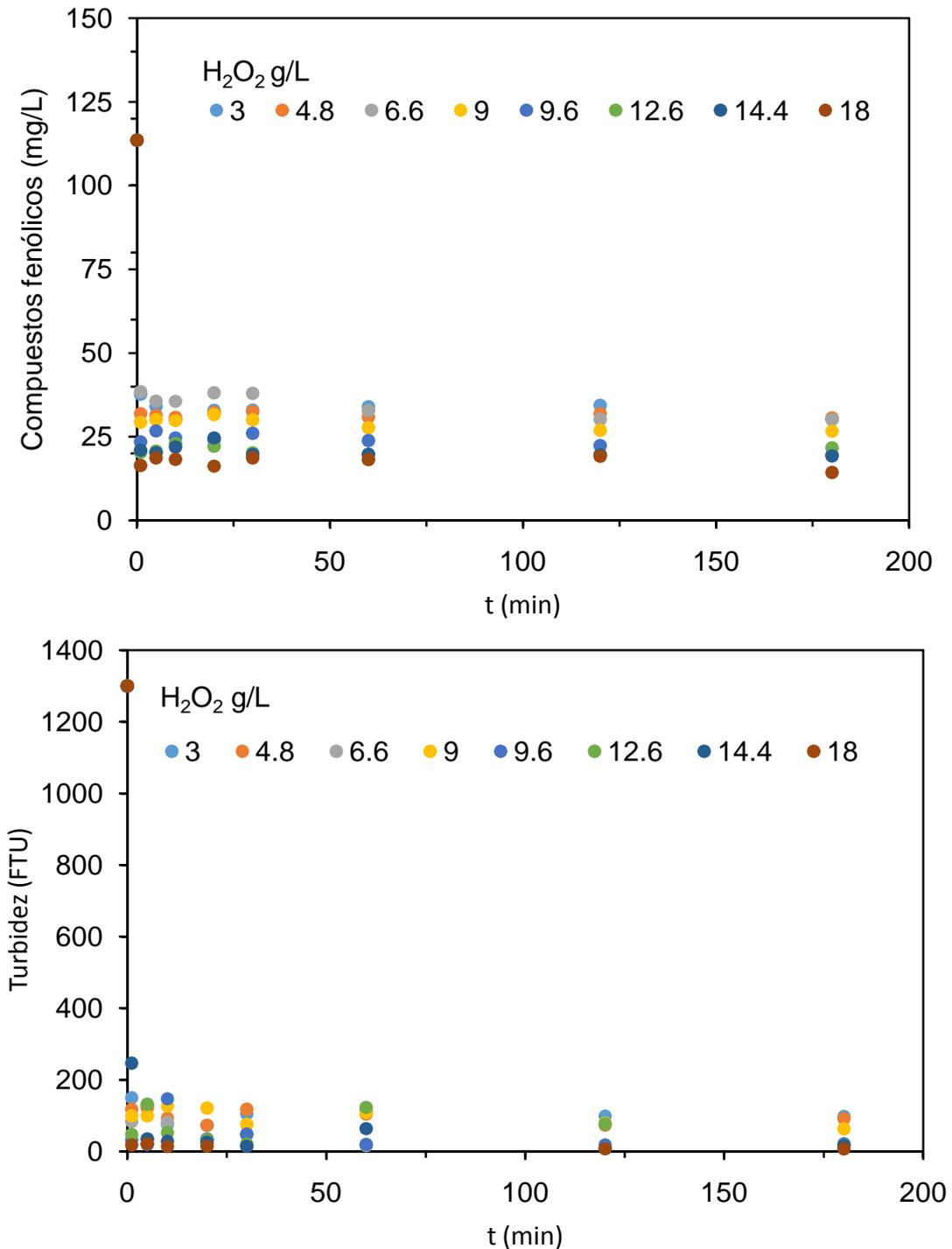


Figura 5.3. Influencia de la fotooxidación(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en los compuestos fenólicos y la turbidez a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condiciones de operación común: Disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial utilizada para alcanzar la concentración del experimento es de 7,5% (p/v). Velocidad de agitación 600 rpm, Temperatura 20°C, pH=3.

Tabla.5.2. Porcentajes de eliminación final de los diferentes parámetros determinados a lo largo de los experimentos de fotooxidación (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condiciones de operación común: Disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial utilizada para alcanzar la concentración del experimento es de 7,5% (p/v). Velocidad de agitación 600 rpm, Temperatura 20 ° C, pH=3.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	%Eliminación					
	TC	TOC	DQO	NT	C. fenólicos	Turbidez
3,00	18,7	15,7	53,2	76,2	70,6	91,9
4,80	22,5	19,7	51,1	76,5	72,2	92,3
6,60	20,9	18,0	52,4	76,5	69,3	96,8
9,00	22,1	22,9	54,2	77,3	74,4	92,5
9,60	27,6	26,6	51,6	77,2	79,0	96,7
12,6	29,2	27,3	57,7	75,9	81,6	95,1
14,4	42,9	43,1	61,4	82,1	81,7	95,8
18,0	38,9	37,6	66,4	78,8	84,6	98,9

5.3. Influencia de la fotooxidación utilizando TiO<sub>2</sub> como catalizador (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en las aguas residuales de almazara.

Se esperaba que la eficacia de la degradación de la materia orgánica en las aguas residuales industriales se mejorara con el uso de catalizadores por el hecho de acelerar la oxidación química esto se ve apoyado por el porcentaje de eliminación mayor de DQO, sin embargo, los valores de los parámetros TC Y TOC se muestran muy bajos lo que puede deberse a las características del catalizador. El TiO<sub>2</sub> al estar en fase sólida y suspendido en la solución acuosa

necesita de una agitación que le permita mantenerse de forma homogénea durante todo el tiempo de experimentación, es posible que este factor sea uno a corregir en próximas experiencias.

La selección de la concentración apropiada de catalizador vendrá dada por su eficiencia a la hora de catalizar la reacción de oxidación, lo que se reflejará en la calidad del agua resultante. En las figuras 5.4.a 5.7.se muestran los perfiles de los parámetros TC, TOC, DQO, NT, compuestos fenólicos y turbidez en función del tiempo de oxidación a diferentes concentraciones en la adición de  $TiO_2$ .

En este caso, al igual que en el proceso de tratamiento con luz ultravioleta y peróxido de hidrogeno se aprecian en la reacción dos etapas, una etapa de degradación instantánea y la otra de degradación progresiva. Este hecho se ha confirmado en todos los experimentos hechos con distinta concentración del catalizador (Anexo D). Se observa una reducción drástica de los valores de TC, TOC, NT y turbidez, en los primeros 5 min de oxidación. Sin embargo, la degradación de DQO y compuestos fenólicos no registra un comportamiento similar. En este caso, la degradación se lleva a cabo en dos etapas: una instantánea en el primer minuto aproximadamente y otra segunda que dura unos 30 minutos para la DQO y 1 hora para los compuestos fenólicos, para luego mantenerse sin variación.

En la Tabla 5.3 se muestran los porcentajes de degradación/eliminación de los diferentes parámetros determinados. En general, la cantidad de catalizador de operación óptimo ha sido 1 g/L para la eliminación de todos los parámetros medidos y antes mencionados.

Finalmente, los porcentajes de eliminación han variado en los siguientes rangos: %TC = 8-22%, %TOC = 5-20%, %DQO = 64-69%, %NT = 38-57%, %compuestos fenólicos = 58-77%, %turbidez = 96-97% y  $H_2O_2$  residual= 74-76%.

El  $H_2O_2$  residual no presento una mayor diferencia entre experimentos, pero al relacionarlo con el valor más alto de degradación orgánica, la cantidad de  $H_2O_2$  residual en este caso fue la menor, por lo que podemos deducir existe una relación.

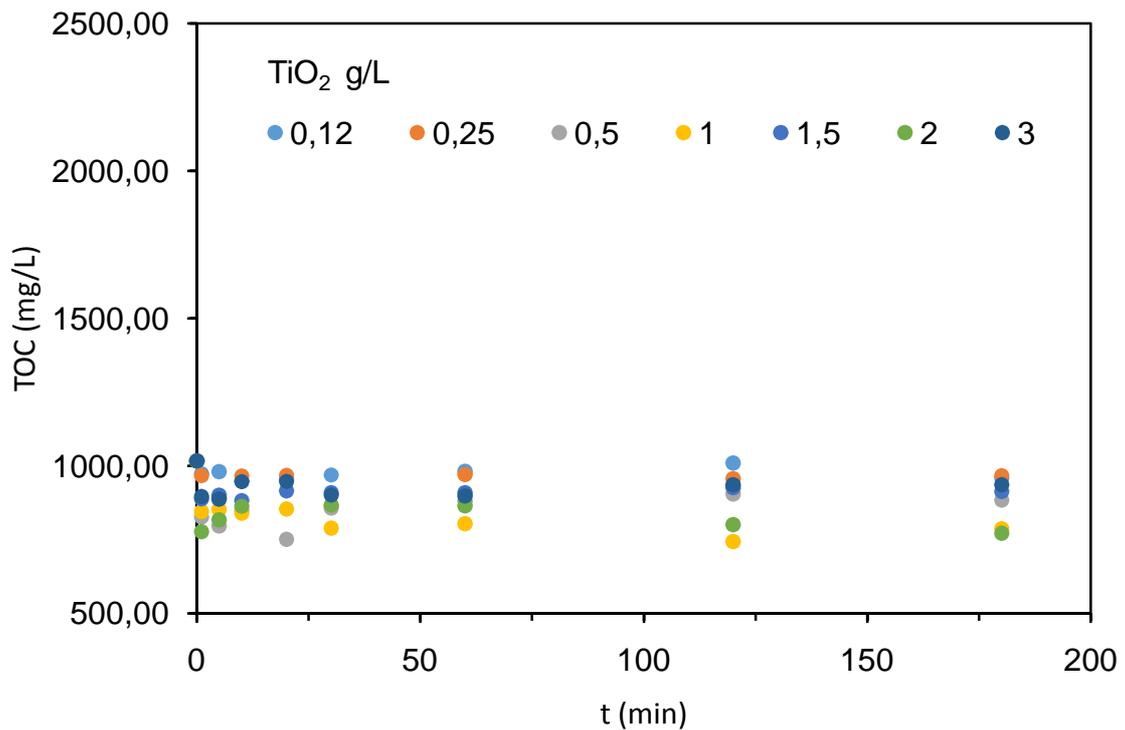
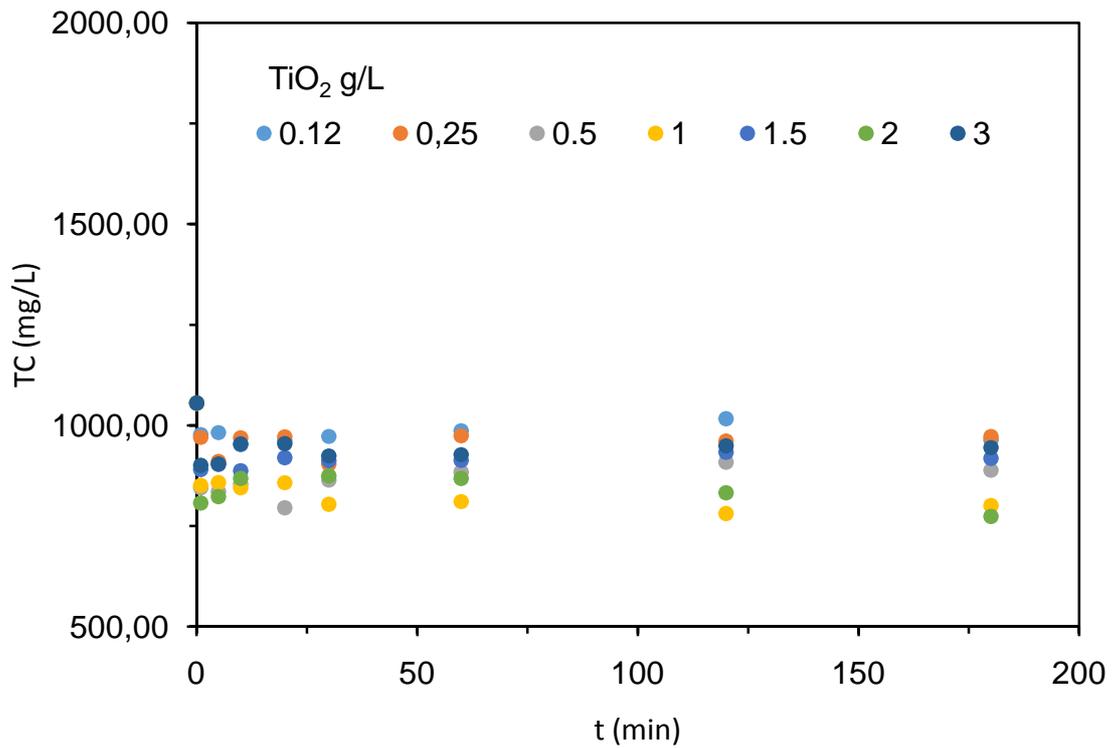


Figura 5.4. Variación de los valores de TC y TOC a lo largo de la fotooxidación (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub>. Condiciones de operación común: Velocidad de agitación 600 rpm, Temperatura 20 ° C, pH=3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 10% (p/v).

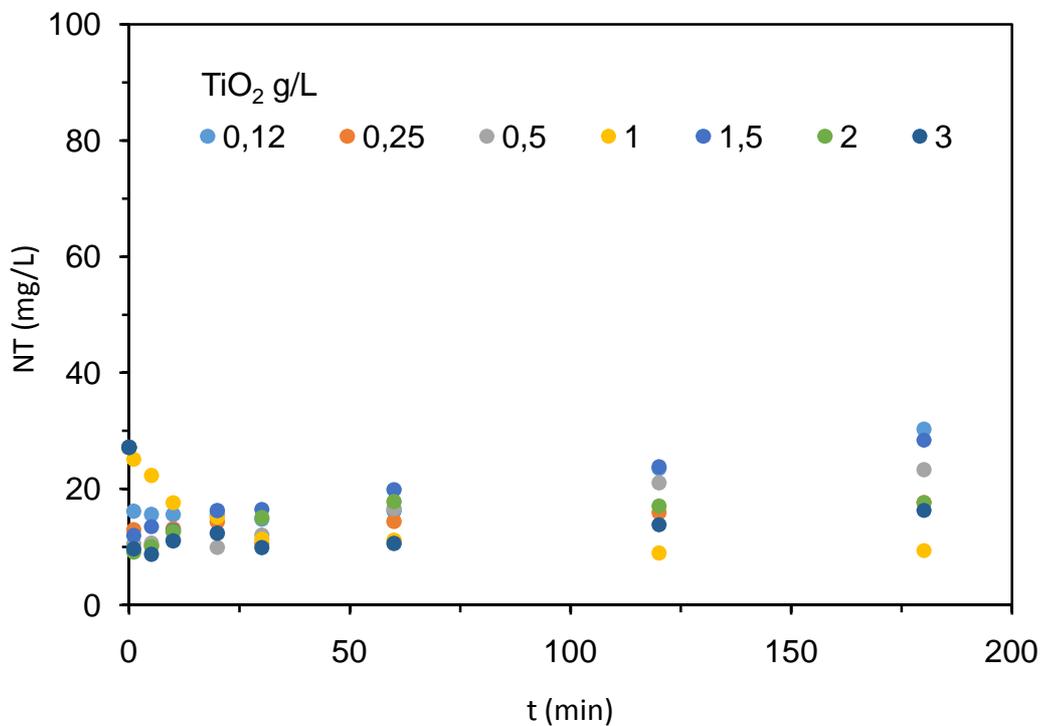
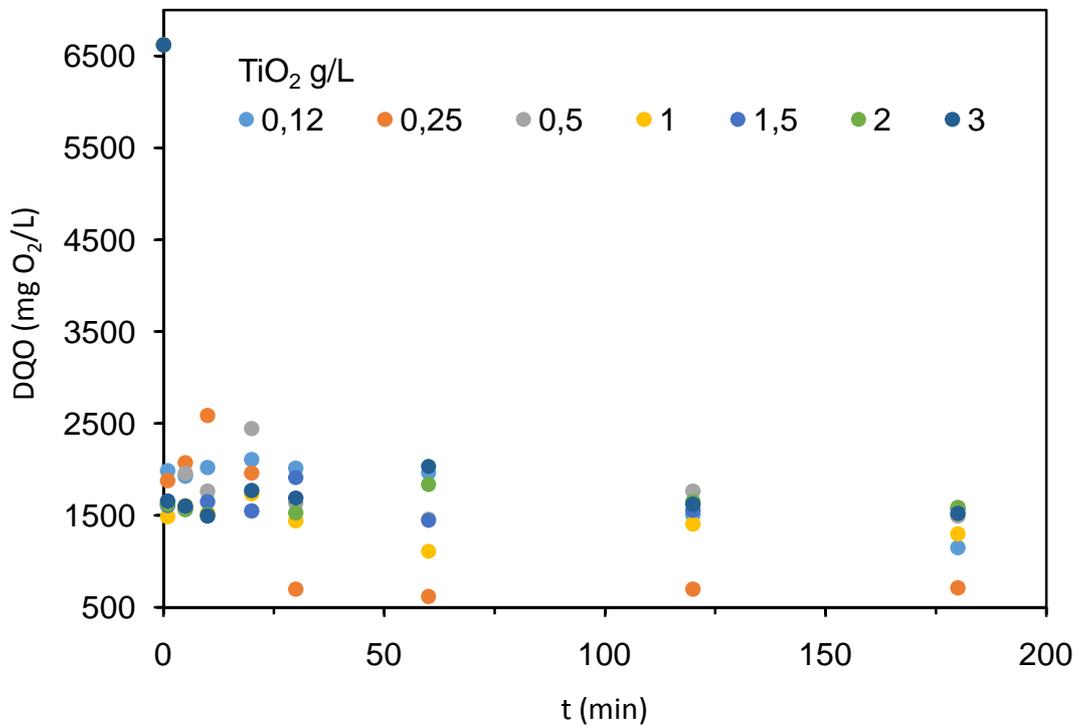


Figura 5.5. Variación de los valores de DQO y NT a lo largo de la fotooxidación (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub>. Condiciones de operación

común: Velocidad de agitación 600 rpm, Temperatura 20 ° C, pH=3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 10% (p/v).

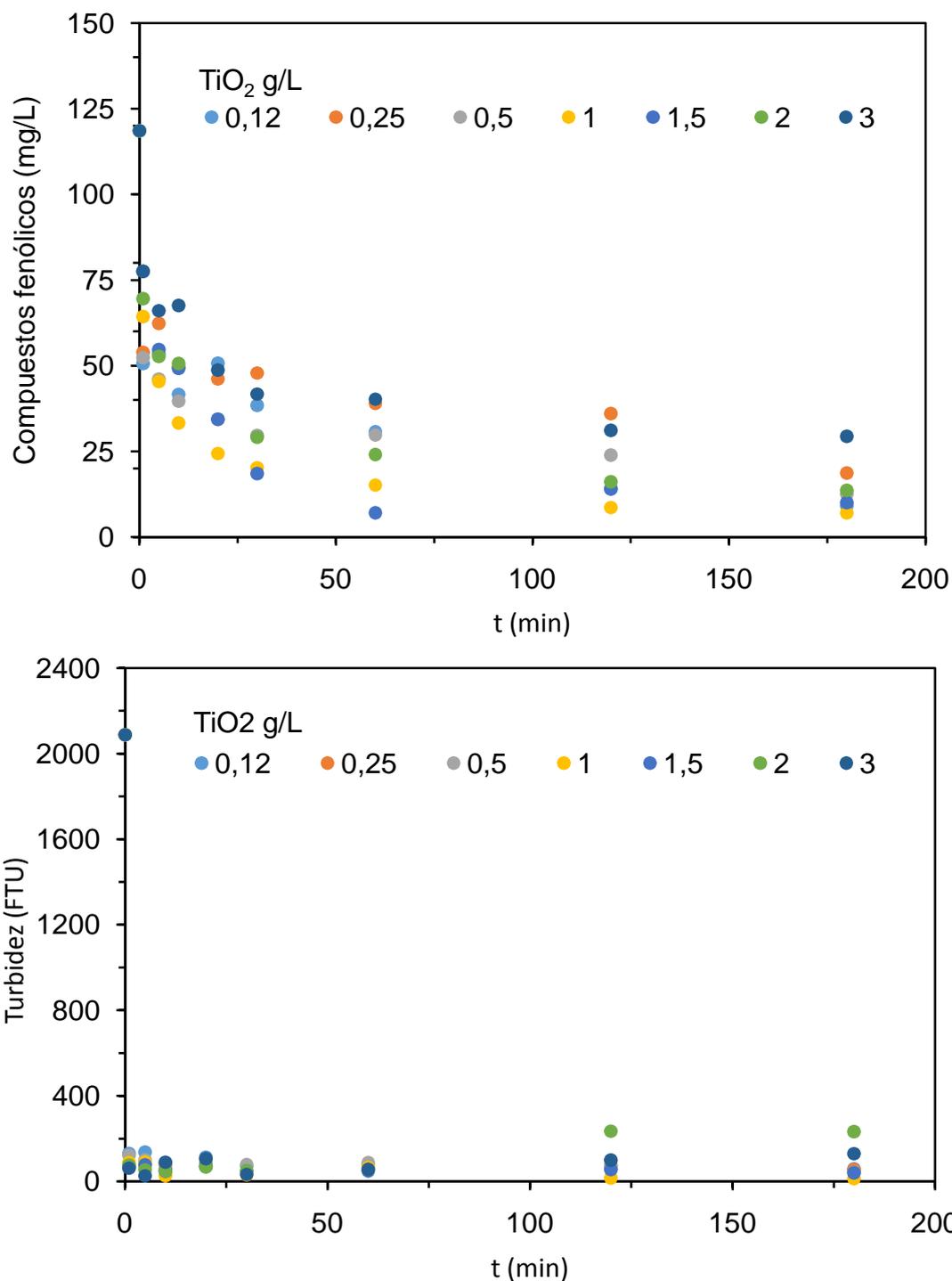


Figura 5.6. Influencia de la fotooxidación (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en los compuestos fenólicos y la turbidez diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub>. Condiciones de operación común: Velocidad de agitación 600 rpm, Temperatura 20 ° C, pH=3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 10% (p/v).

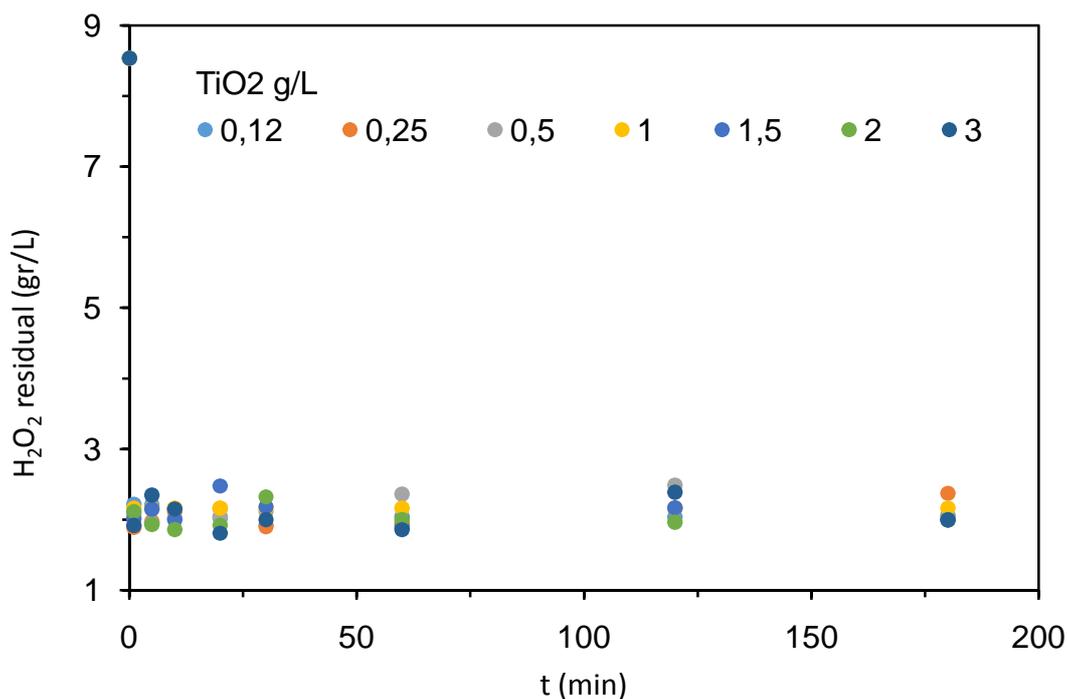


Figura 5.7. Influencia de la fotooxidación (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual a diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub>. Condiciones de operación común: Velocidad de agitación 600 rpm, Temperatura 20 ° C, pH=3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 10% (p/v).

Tabla 5.3. Porcentajes de eliminación final de los diferentes parámetros determinados a lo largo de los experimentos de fotooxidación (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub>. Condiciones de operación común: Velocidad de agitación 600 rpm, Temperatura 20 ° C, pH=3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 10% (p/v).

TiO <sub>2</sub>	%Eliminación					
	TC	TOC	DQO	NT	C. fenólicos	Turbidez
0,12	7,47	4,41	64,2	38,2	62,7	95,8
0,25	9,60	7,23	64,5	51,8	62,7	96,5
0,50	18,55	17,05	65,1	51,4	71,7	96,0
1,00	21,73	19,96	69,4	44,2	77,0	97,4
1,50	13,80	12,47	67,3	39,6	72,1	97,2
2,00	20,86	19,09	66,2	49,8	69,2	97,1
3,00	11,64	9,70	66,4	57,4	57,6	97,0

## 6. CONSIDERACIONES FINALES

- Del trabajo experimental podemos recoger resultados aceptables para un estudio preliminar en cuanto a la degradación de la materia orgánica (DQO) que se alcanza (66% para el sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 69% para la fotocátalisis) y de los compuestos fenólicos (85% para el sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 77% para la fotocátalisis).
- A pesar de esto, sería interesante para la siguiente fase de experimentación, considerar el tiempo de reacción de ambos sistemas de manera de estudiar la optimización del recurso tiempo y energía, en este último sentido consideramos que sería interesante homologar el sistema fotocatalíticos usando la luz solar para evidenciar las diferencias, oportunidades y debilidades de esta experiencia.
- Por otro lado, queda de manifiesto la importancia que tiene el oxígeno y la agitación para los sistemas heterogéneos, consideramos que la agitación podría variar con el tiempo de tal manera de favorecer la reacción, y la dispersión homogénea del catalizador en todo momento. En esta dirección quizás comparar resultados utilizando el mismo catalizador inmovilizado sería de ayuda especialmente para una siguiente etapa evitando de esta manera la filtración.

## 7. CONCLUSIONES

1. En la fotoxidación (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se ha detectado una reacción instantánea donde se observa una reducción drástica de todos los valores de parámetros en los primeros 5 min de oxidación. Posteriormente, no se observa ninguna variación apreciable en los valores.
2. En general, la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> óptimo en el desarrollo de la fotoxidación (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ha sido 14,4 para la eliminación/degradación de TC, TOC, NT, DQO compuestos fenólicos totales y turbidez.
3. Se pudo observar que con respecto a la menor y mayor degradación orgánica, adicionando seis veces más H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se obtiene un 24% más de eliminación, además no se presentó una diferencia significativa hasta la adición de cinco veces la cantidad mínima en la degradación orgánica.
4. En la foto oxidación (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) los porcentajes de eliminación han variado en los siguientes rangos: %TC = 19-43%, %TOC = 16-43%, %DQO = 51-66%, %NT=76-82%, %compuestos fenólicos = 71-85% y %turbidez = 92-99%.
5. En la fotocatalisis (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) se detectó una reacción instantánea donde se observó la reducción drástica de los valores de TC, TOC, NT y turbidez, en los primeros 5 min de oxidación. Sin embargo, la degradación de DQO y compuestos fenólicos llevaron una degradación en dos etapas, donde los parámetros se estabilizaron a partir de los 30 minutos.
6. La cantidad de catalizador de operación óptimo detectada es 1 gr/L para la eliminación de todos los parámetros medidos.
7. En el desarrollo experimental (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) los porcentajes de eliminación han variado en los siguientes rangos: %TC = 8-22%,

%TOC = 5-20%, %DQO = 64-69%, %NT = 38-57%, %compuestos fenólicos = 58-77%, %turbidez = 96-97% y  $H_2O_2$  residual= 74-76%.

8. El  $H_2O_2$  residual no presento una mayor diferencia en su descenso, siendo este instantáneo en los primeros 5 minutos, pero al relacionarlo con el valor más alto de degradación orgánica, la cantidad de  $H_2O_2$  residual en este caso fue la menor, aunque como ya mencionamos con una diferencia pequeña.
  
9. En cuanto al color, para el proceso de foto oxidación y fotocátalisis, el efluente tratado era muy translucido con una tonalidad amarilla, más oscura en la foto oxidación, sin embargo, en la fotocátalisis, persiste en un nivel muy bajo el catalizador en suspensión, lo que hace necesario un proceso de filtración o floculación posterior.

## 8. REFERENCIAS

- Abdessalem, A. K., N. Bellakhal, N. Oturan, M. Dachraoui and M. A. Oturan. 2010. "Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes." *Desalination* 250(1): 450-455.
- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E., Mehranian, M. 2005. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation, *Journal of Hazardous Materials* 123: 187–195
- Acher, A., Fischer, E., Zellingher, R., y Manor, Y. 1990. Photochemical disinfection of effluents pilot plant studies. *Water Research*, 24(7):837-843.
- Agañera, A., E. Almansa, S. Malato, M. I. Maldonado and A. R. Fernández-Alba. 1998. "Evaluation of photocatalytic degradation of Imidacloprid in industrial water by GC-MS and LC-MS." *Analisis* 26(7): 245-251.
- Agustina, T. E., Ang, H. M., y Pareek, V. K. 2008. Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 135(1): 151-156.
- Alba M. J., Borja P. R., Durán B. M. 1992. Influencia de los coadyuvantes tecnológicos utilizados en el proceso de elaboración de aceite de oliva sobre la cinética del proceso de digestión anaerobia del alpechín. *Grasas y aceites* 43(4): 204-211
- Alba-Mendoza, J., Hidalgo Casado, F., Ruiz Gómez, M. A., Martínez Román, F., Moyano Pérez, M. J., Cert, A., Pérez Camino, M. y Ruiz Méndez, M. 1996. Características de los aceites de oliva de primera y segunda centrifugación. *Grasas y Aceites* 47(3): 163-181

- Alburquerque, J. A., González, J., García, D., y Cegarra, J. 2004. Agrochemical characterisation of "alperujo", a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource technology*, 91(2):195-200.
- Al-Malah, K., Azzam, O.J.M., Abu-Lail, N.I. 2000. Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay, *Separation Purification Technology* 20:225–234.
- Al-Momani, F., Smith, D. W. y Gamal, El-Din, M. 2008. "Degradation of cyanobacteria toxin by advanced oxidation processes." *Journal of Hazardous Materials* 150(2): 238-249.
- Alnaizy, R., y Akgerman, A. 2000. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research* 4(3): 233-244.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta R., y Paxeus, N., 2005. "Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin." *Journal of Hazardous Materials* 122(3): 243-250.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., and Vogna, D. 2003. "Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system." *Water Research* 37(5): 993-1004.
- Andreozzi, R., Longo, G., Majone, M., Modesti, G. 1998. Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): study of ozonation coupled with anaerobic digestion, *Water Research* 32:2357–2364.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., y Marotta, R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53(1):51-59.

- Arambarri, P., Cabrera, F. y Toca, C.G. 1984. La contaminación del río Guadiamar y su zona de influencia, Marismas del Guadalquivir y Coto Doñana, por residuos de industrias mineras y agrícolas. CSIC. Madrid.
- Arambarri, P. y Cabrera, F. 1986. Vegetation waters as spreading agents of water contamination by heavy metals. Proc. International Symposium OH Ofive By-products Valorization (FAO): 145- 146.
- Arjona, R., y Ollero, P. 2005. Automation of an olive waste industrial rotary dryer. *Journal of Food Engineering*, 68(2):239-247.
- Assas, N., Ayed, L., Marouani, L., & Hamdi, M. 2002. Decolorization of fresh and stored-black olive mill wastewaters by *Geotrichumcandidum*. *Process Biochemistry*, 38(3): 361-365.
- Avraamides, M. y Fatta, D. 2008. Resource consumption and emissions from olive oil production: a LCI case study in Cyprus. *J. Clean. Prod.* 16(7): 809-821.
- Baird C., 1999, *Environmentalchemistry*. 2nd ed. New York.
- Baxendale, J. H., y Wilson, J. A. 1957. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transactions of the Faraday Society*53:344-356.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., Rodríguez, J. J. 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1):128-134.
- Beccari, M., Carucci, G., Lanz, A.M., Majone, M., Petrangeli Papini, M. 2002. *Biodegradation* 13:401–410.
- Bejarano, M. y Madrid, L. 1992a. Solubilization of heavy metals from a river sediment by a residue from olive oil industry. *Environ. Technol.* 13: 979-985.

- Bejarano, M. y Madrid, L. 1992b. Efecto del alpechín sobre la solubilización de metales pesados. *Suelo y Planta* 2: 541-549.
- Bejarano, M. y Madrid, L. 1994. Estudio de la interacción entre cobre y alpechín mediante una resina de intercambio cationico. *Actas III Congreso Internacional de Química de la ANQUE*. Puerto de la Cruz, Tenerife (en prensa).
- Benítez, F. J., Beltrán-Heredia, J., acero, J. L., Rubio, F. J. 2000. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 41:1271–1277.
- Belgiorno, V., Rizzo, L., Fatta, D., DellaRocca, C., Lofrano, G., Nikolaou, A., Naddeo, V. y Meric, S. 2007. "Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse." *Desalination* 215(1-3): 166- 176.
- Beltran, E.J., Garcia-Araya, J.F., Frades, J., Alvarez, P., Gimeno, O. 1999. Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *WaterResearch*, 33: 723-732.
- Beltrán, F. J., Encinar, J., & González, J. F. 1997. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water research*, 31(10): 2415-2428.
- Blake, D. M. 1994. Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air (1617). Golden, CO, USA: National Renewable Energy Laboratory.
- Blake, D. M., Jacoby, W. A., Noble, R. D., y Koval, C. A. 1995. Kinetics of the oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis. *Journal of Catalysis*, 157(1):87-96.

- Blake, D. M., Maness, P. C., Smolinski, S., Huang, Z., Wolfrum, E. J., y Jacoby, W. A. 1999. Bactericidal activity of photocatalytic TiO<sub>2</sub> reaction: toward an understanding of its killing mechanism. *Applied and environmental microbiology*, 65(9):4094-4098.
- Blake, D. M., Magrini-Bair, K., Wolfrum, E., y May, E. K. 1997. Materials issues in solar detoxification of air and water. In *Optical Science, Engineering and Instrumentation'97* :154-162.
- Blake, D. M., Spanget-Larsen, J., Gil, M., Gorski, A., Waluk, J., y Radziszewski, J. G. 2001. Vibrations of the phenoxyl radical. *Journal of the American Chemical Society*, 123(45):11253-11261.
- Borja, R., Alba, J., Mancha, A., Martin, A., Alonso, V., Sanchez, E. 1998. Comparative effect of different aerobic pretreatments on the kinetics and macroenergetic parameters of anaerobic digestion of olive mill wastewater in continuous mode. *Bioproc. Eng.* 18: 127-134.
- Brillas, E.; Calpe, J. C.; Cabot, P. L. 2003. Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup> and UVA light. *Appl. Catal. B: Environ.* 46: 381–391.
- Cabrera, F., Soldevilla, M., Osta, F. y Arambarri, P. 1986. Interacción de cobre y alpechines. *Limnetica* 2: 311-316.
- Cabrera, F., Toca, C.G., Díaz, E. y Arambarri, P. 1983. Influencia de los alpechines en la calidad del agua del río Guadiamar. *Actas V Congreso Nacional de Química, Química y Tecnología del agua* 3:535-543.
- Cabrera, F., Toca, C.G., Díaz, E. y Arambarri, P. 1984. Acid mine water and agricultural pollution in a river skirting the Doñana National Park Guadiamar river, South West Spain. *Water Research* 18: 1469-1482.

- Calvo Fernández, A. 2013. Gestión integral de residuos de almazara mediante combinación de procesos físico- químicos. Universidad de Valladolid. Escuela de ingenierías industriales ITAP.25-30
- Cámara, S. B., Fuentes, J. M., y Diaz, M. S. 2002. Calidad y subsistema productivo en la industria agroalimentaria: Un estudio empírico aplicado al cooperativismo oleícola. *Revista española de estudios agrosociales y pesqueros*, (194), 49-70.
- Canepa, P., Marignetti, N., Rognoni, U., y Calgari, S. 1988. Olive mills wastewater treatment by combined membrane processes. *Water Research*,22(12):1491-1494.
- CAR/PL, Centro de Actividades Regionales para la Producción Limpia. 2000. Prevención de la contaminación en la producción de aceite de oliva.
- Chatzisyneon, E., Foteinis, S., Mantzavinos, D., & Tsoutsos, T. 2013. Life cycle assessment of advanced oxidation processes for olive mill wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 54:229-234.
- Chatzisyneon, E., Xekoukoulotakis, N.P., Diamadopoulos, E., Katsaounis, A., Mantzavinos, D. 2009a. Boron-doped diamond anodic treatment of olive mill wastewaters: statistical analysis, kinetic modeling and biodegradability. *Water Research* 43(16):3999-4009.
- Chatzisyneon, E., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D. 2009b. Determination of key operating conditions for the photocatalytic treatment of olive mill wastewaters. *Catal. Today* 144(1-2):143-148.
- Chakchouk M, Hamdi M, Foussard J N, Debellefontaine H. 1994. Complete treatment of olive mill wastewaters by a wet air oxidation process coupled with a biological step. *Environmental Technology*, 15: 323-332.

- Chen, C., Lei, P., Ji, H., Ma, W., Zhao, J., Hidaka, H., y Serpone, N. 2004. Photocatalysis by Titanium Dioxide and Polyoxometalate/TiO<sub>2</sub> Cocatalysts. Intermediates and Mechanistic Study. *Environmental Science and Technology*. 38 (1): 329-337.
- Coz, A. y Villaseñor, J. Tratamiento de efluentes fenólicos de la industria de la celulosa: procesos de oxidación avanzada. In: *Ingeniería Química*. Madrid. Jan. 2003. Vol. 35, No 397. p. 104-114.
- Cossu, R., Blakey, N., Cannas, P. 1993. Influence of codisposal of municipal solid waste and olive vegetation water on the anaerobic digestion of a sanitary landfill, *Water Science and Technology* 27:261–271.
- Cuadros García, S. 1989. Utilización agrícola de residuos líquidos. En "Residuos Urbanos y Medio Ambiente" (Ed.: I. Herráez, J. López, L. Rubio y M.E. Fernández). Ediciones Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 202-222
- Davies, L.C., Novais, J.M., Martins-Dias, S. 2004. Influence of salts and phenolic compounds on olive mill wastewater detoxification using superabsorbent polymers. *Biores. Technol.* 95:29-268.
- De, A. K., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S., y Dutta, B. K. 1999. Estimation of ·OH radical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-oxidation. *Journal of hazardous materials*, 64(1), 91-104.
- Dogruel, S., Olmez-Hanci, T., Kartal, Z., Arslan-Alaton, I., & Orhon, D. 2009. Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater. *Water Research*, 43(16):3974-3983.
- Domènech, X., Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sanchez, L., Peral, J., y Casado, J. 1998. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation,

- photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16(1):31-42.
- Drouiche, M., Mignot, V.L., Lounicci, H., Belhocine, D., Grib, H., Pausse, A., Mameri, N.V. 2004. A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> techniques, *Desalination* 169(1): 81–88.
- Ergüder, T.H., Güven, E., Demirer, G.N. 2000. Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors, *Process Biochemistry* 36:243–248.
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M. 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water research*, 36(4):1034-1042.
- Fadil, K., Chahlaoui, A., Ouahbi, A., Zaid, A., Borja, R. 2003. Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry, *International Biodeterioration and Degradation* 51:37–41.
- Fernandes, A., Pacheco, M. J., Ciríaco, L., y López, A. 2012. Anodic Oxidation of Biologically Treated Leachate on a Boron-doped Diamond Anode. *Journal of Hazardous Materials* 199-200, 82-87.
- Fernández, H., Delgado, G., Ojeda, U., Rodríguez, G. O., Bernardino, M., Ruiz, F., y García, F. 1995. Elaboración de aceite de oliva de calidad, 2: Obtención por el sistema de dos fases. *Apuntes-junta de Andalucía (España)*.no.11/94.
- Fiestas Ros de Ursinos, J. A. 1957. Alpechines. *Craws y Aceites* 9: 126-135.
- Fiestas Ros de Ursinos, J. A. y Borja Padilla, R. 1992. Use and treatment of olive mill wastewater: Current situation and prospects in Spain. *Grasas y Aceites* 43:101-106.

- Filidei, S., Masciandaro, G., & Ceccanti, B. 2003. Anaerobic digestion of olive oil mill effluents: evaluation of wastewater organic load and phytotoxicity reduction. *Water, air, and soil pollution*, 145(1-4):79-94.
- Fiorentino, A., Gentili, A., Isidori, M., Lavorgna, M., Parrella, A., Temessi, F., Agric, J. 2004. *Food Chem* 52:5151–5154.
- Flouri, F., Sotirchos, D., Ioannidou, S., y Balis, C. 1996. Decolorization of olive oil mill liquid wastes by chemical and biological means. *International Biodeterioration y Biodegradation*, 38(3):189-192.
- Forero, J. E., Ortiz, O. P., y Ríos, F. 2005. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(1): 98.
- Franco, C. A., y Ortiz, N. 2000. Manejo y tratamiento de los residuos líquidos de la facultad de ingeniería. *Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. Medellín, departamento de Ingeniería Química*. 226.
- Fuller, W.H. y Warrick, A.W. 1985. "Soils in waste treatment and utilization". CRC Press Inc. Boca Raton, Florida.
- Garcés Giraldo, L. F., Franco, M., Alejandro, E., & Santamaría Arango, J. J. 2012. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista LASALLISTA de Investigación* (1): 83-92
- Garcés Giraldo, L. F., y Peñuela Mesa, G. A. 2003. Fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Tesis Doctoral Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería. Medellín.
- García Rodríguez, A. 1990. Eliminación y aprovechamiento agrícola del alpechín. Reunión Internacional sobre Tratamiento de Alpechines, Córdoba.

- García, O., Isarain-Chavéz, E., García-Segura, S., Brillas, E., y Peralta-Hernández, J.M. 2013. Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid by electro-oxidation and electro-fenton/BDD processes using a pre-pilot plan. *Electrocatalysis* 4(4):224-234
- García-Castello, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C., & Drioli, E. 2010. Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system. *Waterresearch*, 44(13):3883-3892.
- Garrido Fernández A., García García P., López López A. y Arroyo López, F.N. 2004. Tecnología de la elaboración de aceite de oliva y aceitunas de mesa, Instituto de la Grasa, Enciclopedia del Olivo del TDC-OLIVE.
- Georgiou, D., Melidis, P., Aivasidis, A., y Gimouhopoulos, K. 2002. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and pigments*, 52(2), 69-78.
- Ginos, A., Manios, T., y Mantzavinos, D. 2006. Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1):135-142.
- Glaze, W. H. 1987. Drinking-water treatment with ozone. *Environmental science y technology*, 21(3), 224-230.
- Glaze, W. H., Kang, J. W., y Chapin, D. H. 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*. 335-352.
- Gogate, P. R., y Pandit, A. B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3):501-551.

- Gómez, L. 2000. Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. Ingeniería Química. Madrid 371: 211-216.
- Goncalves C., Lopes M., Ferreira J. P., Belo I. 2009. Biological treatment of olive mill wastewater by non-conventional yeasts. Bioresource Technology, 100: 3759-3763.
- Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P., Mantazavinos D. 2005. Electrochemical oxidation of olive mill wastewaters, Water Research 39:4177– 4187.
- Guillard, C., Herrmann, J. M., Matos, J., Disdier, J., Laine, J., Malato, S., y Blanco, J. 1999. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. Catalysis Today, 54(2):255-265.
- Hamdi, M. 1993. Thermoacidic precipitation of drakly coloured polyphenols of olive mill wastewaters. EnvironmentalTechnology, 14: 495-500.
- Hermoso, M., Uceda, M., Aguilera, M. P. 1998. La calidad del aceite de oliva. El cultivo del olivo, Junta de Andalucía-Ediciones MundiPrensa: Madrid, Spain, 547-572.
- Hermoso Fernández, M., Jiménez Márquez, A., y Uceda Ojeda, M. 1995. Elaboración del aceite de oliva virgen mediante sistema continuo en dos fases. Influencia de diferentes variables del proceso en algunos parámetros relacionados con la calidad del aceite. Grasas y aceites, 46(4-5):299-303.
- Hincapié Pérez, M., & Sepúlveda Marín, J. M. 2002. La fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas. revista ingenierías. Universidad de Medellín. Medellín (602): 83-91.

- Hincapié-Mejía, G. M., Ocampo, D., Restrepo, G. M., & Marín, J. M. 2011. Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. *Información tecnológica*, 22(2), 33-42.
- Huang, C. P., Dong, C., y Tang, Z. 1993. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste management*, 13(5), 361-377.
- Ince, N. H., y Tezcanh, G. 1999. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. *Water science and technology*, 40(1): 183-190.
- Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N., Karvouni, G., 1997. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system, *Bioresource Technology* 61:163–170.
- Jiang, D., Zhao, H., Zhang, S., y John, R. 2003. Characterization of photoelectrocatalytic processes at nanoporous TiO<sub>2</sub> film electrodes: photocatalytic oxidation of glucose. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(46), 12774-12780.
- Kapellakis I.E., K.P. Tsagarakis, Ch. Avramaki and A.N. Angelakis. 2006. Olive millwastewater management in riverbasins: A case study in Greece, *AgrWaterManage* 82, 354–370
- Kestioglu, K., Yonar, T., Azbar, N. 2005. Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPS) as a means of pre-treatment olive mill effluent (OME), *Process Biochemistry* 40: 2409–2416.
- Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S. 2006. Treatment olive mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion, *Water Research* 40:2007–2016.

- Komnitsas, K., Zaharaki, D., Doula, M., Kavvadias, V. 2011. Origin of recalcitrant heavy metals present in olive mill wastewater evaporation ponds and nearby agricultural soils. *Environ. Forensics* 12(4): 319-326.
- Kondo, M. M., Leite, K. U. C. G., Silva, M. R. A. y Reis, A. D. P. 2010. "Fenton and photo-fenton processes coupled to uasb to treat coffee pulping wastewater." *Separation Science and Technology* 45(11): 1506-1511.
- Lambert, J., Maldonado-Vega, M., Isarain-Chavéz, E., y Peralta-Hernandez, J.M. 2013. Ozone and Electrocoagulation Processes for Treatment of Dye in Leather Industry Wastewater: A comparative study. *International journal of emerging technology and advanced engineering* 3(7): 1-9
- Lazlo, Joseph. 2000. Regeneration of azo-die. Saturated sellulosic anion exchange resin by burkholdeara cepacia anaerobic dye reduction. *Environmental Science & Technology*. 34: 167-172.
- Lee, H. y Shoda, M., 2008. Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method. *Journal of hazardous materials*, 153(3):1314-9.
- Legrini, O., Oliveros, E., y Braun, A. M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2):671-698.
- Lin. S. H., y Wu. Y. F., 1996. Catalytic wet air oxidation of phenolic wastewaters. *Environmental Technology*, 17: 175-181
- Li, X.Z. y Li, F.B. 2001. Study of Au/Au<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysis toward visible Photooxidation for water and wastewater treatment. *En: Environmental Science & Technology* 35:2381-2387.
- Limpias, M. C., Pavas, E. G., y Jiménez, S. A. J. 2003. Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol. *Revista Universidad EAFIT*, 39(131): 60-75.

- Lolos, G., Skordilis, A., y Parissakis, G. 1994. Polluting characteristics and lime precipitation of olive mill wastewater. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 29(7):1349-1356.
- López, R., Martínez Bordiú, A., Dupuy De Lome, E., A., Cabrera, F. y Murillo, J.M. 1992. Land treatment of liquid wastes from the olive oil industry (alpechín). *Fresenius Environ. Bull.* 1:129-134.
- López, R., Martínez Bordiú, A., Dupuy De Lome, E., A., Cabrera, F. y Sánchez, M.C. 1995. Soil properties after application of olive oil mill wastewater. *Fresenius Environ. Bull.* (En prensa).
- López-Rodríguez, F., Celma, A. R., Rojas, S. 2007. Waste-to-energy possibilities for industrial olive and grape by-products in Extremadura. *Biomass and Bioenergy*, 31(7):522-534.
- Maestro-Durán, R., León-Cabello, R., Ruiz-Gutiérrez, V., Fiestas, P., & Vázquez-Roncero, A. 1994. Glucósidos fenólicos amargos de las semillas del olivo (*Olea europea*). *Grasas y aceites*, 45(5):332-335
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., y De Las Nieves, F. J. 2003. Application of the colloidal stability of TiO<sub>2</sub> particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *WaterResearch*, 37(13), 3180-3188.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., y Gernjak, W. 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1-59.
- Mantzavinos, D., y Kalogerakis, N. 2005. Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes an overview. *Environment International*, 31(2):289-295

- Marin, S. J. M. 2002. fotodegradación sensibilizada con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}^{3+}$  de los pesticidas malation y metomil en aguas. Medellín. Maestría en ingeniería ambiental. Universidad de Antioquia. 96.
- Márquez Lona, H. M., y Tiscareño Lechuga, F. 1999. La foto-oxidación en el tratamiento de aguas residuales. Ingeniería química, 31(358), 101-108.
- Martínez-Nieto, L., Rodríguez, S., Giménez, J.A., Lozano, J.L., Cobo, A., Ortega, J., Hodaifa, G. 2003. Efluentes de la industria del aceite de oliva: contribución al estudio de la composición y tratamiento de las aguas de lavado de aceituna y de lavado de aceite. Estudio de la composición y tratamiento como subproducto de las aguas de lavado de aceituna y aceite, Infaoliva, Granada, España 13-44,.
- Martínez-Nieto, L., Rodríguez, S., Giménez, J.A., Lozano, J.L., Cobo, A., Hodaifa, G. 2004. Procesos oxidativos en el tratamiento de las aguas de lavado de aceituna y de lavado de aceite. En: Aguas de lavado de aceituna y aceite: procesos de tratamiento, p. 73-102, Ed. Infaoliva, Córdoba, España.
- Martyanov, Igor N. y Klabunde, Kenneth J. 2003. Photocatalytic Oxidation of Gaseous 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide over  $\text{TiO}_2$ . En: Environmental Science & Technology :3448-3453.
- Mendoza-Marín, C., Osorio, P. y Benítez, N. 2009. "Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photoFenton and biological treatments." Journal of Hazardous Materials 177(1-3): 851-855.
- Mert, B. K., Yonar, T., Kiliç, M. Y., y Kestioğlu, K. 2010. Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. Journal of hazardous materials 174(1):122-128.

- Paredes, C., Bernal, M. P., Roig, A., y Cegarra, J. 2001. Effects of olive mill wastewater addition in composting of agroindustrial and urban wastes. *Biodegradation* 12(4): 225-234.
- Paredes, C., Cegarra, J., Roig, A., Sánchez-Monedero, M. A., y Bernal, M. P. 1999. Characterization of olive mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes. *Bioresource Technology*, 67(2):111-115.
- Parra, S. P. 2001. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Tesis doctoral. Écolepolytechniquefédérale de lausanne, EPFL.
- Pavas, E. G. 2012. Fotocatálisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos. *Revista Universidad EAFIT*, 38(127), 59-64.
- Peñuela M., Gustavo. 1999. Destoxificación solar de aguas mediante Fotocatálisis o fotosensibilización. En *Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. Medellín* nro. 19.
- Pey, C. 2008. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. *UniversitatPolitecnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera- Departamentd`Enginyeria Textil I Paperera*
- Porto Dantas, T. L. 2005. Decomposicao de Peroxido de HidrogenioemumCatalisador Hibrido e OxidacaoAvancada de Efluente Textil por ReagenteFenton Modificado, *Dissertacao (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina: 5-14.*
- Prousek, J. 1996. Advanced Oxidation Processes Chemical Processes. *Chem. Listy*, 90: 229-237.
- Raj, C. C., y Quen, H. L. 2005. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: optimization of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process through a statistical technique. *Chemicalengineeringscience*, 60(19): 5305-5311.

- Rodrigo Román, J. 1990. Situación en España. Reunión internacional sobre Tratamiento de Alpechines, Córdoba.
- Rodríguez Fernández-Alba, A., Letón García, P., Resal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., y Sant García, J. M. 2006. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia ambiental vt2, Comunidad de Madrid. [www.madrimasd.org](http://www.madrimasd.org).
- Roig, A., Cayuela, M.L., Sanchez-Monedero. M.A. 2006. An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Manage.* 26:960-969.
- Roig, B., Gonzalez, C., & Thomas, O. 2003. Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 59(2), 303-307.
- Rozzi, A., & Malpei, F. 1996. Treatment and disposal of olive mill effluents. *International Biodeterioration & Biodegradation* 38(3):135-144
- Sabbah, I., Marsook, T., Basheer, S., 2004. The effect of pretreatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems. *Process Biochem.* 39:1947–1951.
- Salomone, R., Ioppolo, G. 2012. Environmental impacts of olive oil production: a life cycle assessment case study in the province of Messina (Sicily). *J. Clean. Prod.* 28: 88-100.
- Sarika, R., Kalogerakis, N., y Mantzavinos, D. 2005. Treatment of olive mill effluents: part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes. *Environment international*, 31(2):297-304.
- Scioli, C. y Vollaro, L. 1997. The use of *Yarrowia lipolytica* to reduce pollution in olive mill wastewaters, *Water Research* 31:2520–2524.

- Scott, J. P., y Ollis, D. F. 1995. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*, 14(2):88-103.
- Sengül F. 1991. Industrial wastewater characteristics and treatment in Turkish. Faculty of Engineering Textbook Series. Dokuz Eylül University Faculty of Engineering Press.
- Tantak, N. P., y Chaudhari, S. 2006. Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *Journal of Hazardous Materials* 136(3): 698-705.
- Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabrò, V., Iorio, G., 2002. An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *Journal of Membrane Science* 209, 519-531.
- Tziotzios. G., Michailakis. S., Vayenas. D. V. 2007. Aerobic biological treatment of olive mill wastewater by olive pulp bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 60: 209-214.
- Uceda O. M., Jiménez Márquez M., Hermoso Fernández A. 1995. Elaboración del aceite de oliva virgen mediante sistema continuo en dos fases. Influencia de diferentes variables del proceso en algunos parámetros relacionados con la calidad del aceite. *Grasas y Aceites* 46(4-5):299-303.
- Vierhuis E., Schols H.A., Beldman G., Voragen A.G.J. 2001. Structural characterization of xyloglucan and xylans present in olive fruit (*Olea europaea*, cv Koroneiki). *Carbohydrates Polymers* 44: 51-62
- Vidal, A., Trincado, P., Jerez, M., Vincent, M., Gálvez, J. B., Malato, S., y Fernández, P. 2001. Oxidación solar fotocatalítica: aplicación al tratamiento de efluentes cianurados. *Ingeniería Química*, (375):161-165.

Vidal, A., Sanchez, B., Romero, M., Blanco, J., Malato, S. 1994. Proceedings of 1st Int. Conf. On Advanced Oxidation Technologies for wáter and air remedation.

## ANEXO A. CARACTERÍSTICAS DE AGUAS RESIDUALES (OMW)

Tabla A1. Parámetros de aguas de lavadoras de aceitunas.

Muestra	pH	Solidos totales (%)	Cenizas (%)	Materia orgánica (%)	Solidos suspendidos (%)	Solidos sedimentados (%)	DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
1 (Co)	6,34	0,27	0,17	0,10	n.s.f	n.d	500	809,7
2 (Co)	5,65	0,49	0,27	0,22	n.s.f	n.d	1820	4858,3
3 (Co)	6,22	0,23	0,07	0,15	0,005	0,225	348	1639,6
4 (Co)	6,66	0,18	0,08	0,10	0,006	0,174	148	222,6
5 (Co)	6,03	0,87	0,34	0,49	n.s.f	n.d (Flot.)	1145	4494,0
6 (Co)	4,32	0,87	0,25	0,62	n.s.f	n.d	350	7522
7 (J)	6,02	0,28	0,21	0,07	0,006	0,274	121	809,7
8 (J)	5,30	0,62	0,18	0,20	0,002	0,143	1900	2226
9 (J)	6,00	0,47	0,22	0,08	0,004	0,270	300	810,1

Fuente: Martínez Nieto et al., 2003 y 2004.

n.s.f = No se observa separación de fases después de una hora.

n.d = No se puede detectar sedimentación.

Flot. = Se observa flotación con una capa superficial.

Tabla A2. Parámetros de aguas de centrifugas verticales correspondientes al lavado de aceite.

Muestra	pH	Sólidos totales (%)	Cenizas (%)	Materia orgánica (%)	Sólidos suspendidos(%)	Sólidos sedimentados(%)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	DQO (mgO <sub>2</sub> / L)
1 (Co)	5,69	0,18	0,040	0,14	n.s.f	n.d	790	2874,5
2 (Co)	5,40	0,15	0,050	0,10	n.s.f	n.d	520	5935,2
3 (Co)	5,67	0,24	0,040	0,20	n.s.f	n.d	465	3805,7
4 (Co)	5,73	0,33	0,07	0,26	n.s.f	n.d	690	4230,7
5 (Co)	5,16	0,59	0,10	0,49	n.s.f	n.d	790	10931,2
6 (Co)	5,13	1,00	0,136	0,91	n.s.f	n.d	2040	8000
7 (J)	5,11	1,47	0,050	1,42	n.s.f	n.d	915	12078,2
8 (J)	5,70	0,35	0,080	0,28	n.s.f	n.d	690	4230
9 (J)	5,16	1,49	0,090	1,47	n.s.f	n.d	2230	11080

Fuente: Martínez Nieto, 2003 y 2004.

n.s.f= No se observa separación de fases después de una hora.

n.d= No se puede detectar sedimentación.

Tabla A3. Valores de algunos parámetros en las aguas de lavado de almazaras de dos fases.

Parámetro	Mínimo	Máximo	Media
Ph	3,89	6,73	5,20
CE (mS/cm)	0,52	7,56	3,30
Rendimiento graso (%)	0,015	0,70	0,10
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	1070	90300	23677
Sólidos (mg/L)	206	31250	4998
P (mg/L)	2,27	200	57,1
Na (mg/L)	16,0	88,7	50,6
K (mg/L)	45,1	3536	1144
Ca (mg/L)	78,7	1341	486
B (mg/L)	0,015	2,91	0,99
Co (mg/L)	n.d	0,045	0,017
Cu (mg/L)	0,072	2,84	0,58
Fe (mg/L)	0,24	91,3	20,3
Mg (mg/L)	12,2	178	58,5
Mn (mg/L)	0,030	4,19	1,11
Ni (mg/L)	0,015	0,86	0,18
Pb (mg/L)	n.d	0,15	0,070
Zn (mg/L)	0,14	1,82	0,72

Fuente: Romero Quiles, 2001

n.d = No se puede detectar sedimentación.

Tabla A4. Características medias de los líquidos acuosos según el sistema de la elaboración.

Procedencia	Prensas			Tres fases			Dos fases		
	Sólidos (%)	C.A.H. (%)	D.Q.O. (g/kg)	Sólidos (%)	C.A.H. (%)	D.Q.O. (g/kg)	Sólidos (%)	C.A.H. (%)	D.Q.O. (g/kg)
agua									
Lavado de aceituna	0,67	0,16	10,35	0,51	0,14	7,87	0,54	0,10	8,69
Centrifuga Horizontal	9,43	0,62	118,28	6,24	0,96	73,82	0	0	0
Centrifuga Vertical	1,82	0,55	12,91	0	0	0	1,43	0,57	11,70
Efluente final	7,96	0,19	98,16	4,86	0,31	68,61	2,82	0,29	22,53

Fuente: Alba et al., 1992.

C.A.H = Contenido de aceite sobre materia húmeda.

DQO= Demanda química de oxígeno

## ANEXO B. ESTUDIOS DE INVESTIGACIÓN SOBRE EL TRATAMIENTO DEL EFLUENTE OLEÍCOLA

Tabla B1. Degradación con varios AOPs

Autor	AOP	Eficiencia
Vassilakis et al., 2004	Ultrasonido a 80 kHz	30 % y 90 % de eliminación de pCA después de 4 h a 150 W intensidad de ultrasonido con inicial pCA = 100 y 10 mg / l , respectivamente
Gernjak et al., 2003b	Foto-Fenton con irradiación solar o artificial	100 % pCA , 50 % de DQO y 45 % de eliminación de TOC aproximadamente después de 1 h de irradiación artificial con 0,1 mM de Fe <sup>2+</sup> y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 19 mM . Inicial pCA = 1 mM
oullos and Kyriacou,2002	Fotocatálisis más de TiO <sub>2</sub> y ZnO semiconductores	100 % y 90 % pCA y 30 % y 55 % la eliminación de TOC después de 2 h con ZnO o TiO <sub>2</sub> (P-25), respectivamente. Inicial pCA = 20 mg /l
Amat et al., 1999	fotocatálisis luz solar con la sal de 2,4,6 -trifenilpirilio , ozonización , la luz ultravioleta , ozonización y combinadoluz ultravioleta	,20 % de eliminación de pCA después de 3 h con la sal de pirilio . 100 % de eliminación de pCA después de 10 minutos con ozono y UV y ozono combinado, pero sin que se degrade con solo UV . Inicial pCA = 1 mM
Herrera et al., 1998	Fenton y foto-Fenton con la luz solar simulada	60 % y 100 % de eliminación de TOC después de 25 h de Fenton y foto-Fenton , respectivamente, con 10 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> añadido por etapas y 2,6 mM Fe <sup>3+</sup> . Inicial pCA = 3,9 mM
Bacsa and Kiwi, 1998	Fotocatálisis sobre diversos tipos de TiO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100 % de eliminación de TOC después de 4 h con 3,7 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 1 g / l de TiO <sub>2</sub> con 70:30 de anatasa / rutilo. Inicial = 0,37 mMpCA
Mantzavinos et al., 1996a	Oxidación subcritica con aire húmedo sobre catalizadores homogéneos y heterogéneos	N90 % pCA retirada después de 30 minutos con Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> o Zn <sup>2+</sup> . 100 % de eliminación pCA después de 10 min con Co / Bi ,CuOZnO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> o CUODZnOdCoO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
Mantzavinos et al., 1996b	oxidación con aire húmedo subcrítico (No catalítica)	100 % de eliminación de pCA después de 120 y 250 min a 150 y 130 8C, respectivamente. eliminación de TOC fue 35 % y 30 % respectivamente. Inicial PCA = 4,5 mM
Andreozzi et al., 1995	La ozonización	100 % de eliminación de pCA después de 10 min y la eliminación del 85 % de DQO después de 40 min . Inicial PCA = 3 mM
Mantzavinos et al., 2005		

Tabla B2. Estudios de investigación sobre el tratamiento del efluente oleícola por procesos de membrana basados en la presión

Autor/es	Esquema proceso propuesto	Depuración alcanzada
Canepa et al. 1988	UF seguido de un tratamiento con polímero de adsorción seguido de OI	Reducción DQO hasta 63% (UF), 93%(OI) y 99% total.
Borsani y Ferrando, 1996	Sedimentación grasas y SST seguido de UF más la aplicación a la mezcla permeado con otras aa.rr más un tratamiento biológico de doble capa	Reducción 50% DQO tras UF y hasta 70% tras tratamiento biológico
Turano et al., 2002	Centrifugación seguido de UF del sobrenadante de la centrifuga	Reducción 55% DQO y 80% cenizas y SST tras centrifugación, reducción final DQO 90%
Russo, 2007	MF más UF seguido de OI	Rechazo 99,9% sustancias nitrogenadas, azúcares y polifenoles y 83-99% especies iónicas (OI)
Akdemir y Ozer, 2009	Ajuste de pH seguida de filtración por cartuchos más UF	Reducción DQO, TOC y SS del 92,3%, 92,7%, 97,1%.
Stoller et al., 2006-2011	Pretratamiento bien floculación/ fotocatalisis UV/TiO <sub>2</sub> / digestión anaeróbica/ MF seguida de UF+NF+OI	Reducción DQO entre 98,8-99,4%
Paraskeva et al., 2007	Filtro polipropileno 80 µm seguido de UF más NF y OI	Separación 90% lípidos y 50% fenoles tras UF, 95% rechazo fenoles tras NF
García-Castello et al., 2010	MF más NF seguida de DO O DMV	Rechazo 91% y 26% SST y TOC (MF); reducción 63% TOC y TC del permeado de MF tras NF.

Fuente: Ochando – Pulido, 2012.

Tabla B3. Tratamientos aeróbicos de residuos líquidos provenientes de almazaras.

Referencia	Cultivo	Eficiencia
Aggelis et al., 2003	<i>Pleurotusostreatus</i>	La eliminación casi completa de fenoles después de 20 días en un fermentador discontinuo. Fitotoxicidad y toxicidad para las bacterias marinas y de suelo se redujeron después del tratamiento. Toxicidad para las bacterias de agua dulce no cambió.
Tsioulpas et al., 2002	<i>Variousstrains of Pleurotus</i>	Eliminación de 69-76 % de fenoles después de 12-15 días en frascos de agitación. La fitotoxicidad se redujo después del tratamiento, pero no proporcionalmente a la eliminación de fenoles.
Blánquez et al., 2002	<i>Phanerochaeteflavido-alba</i>	70% de color y 52% de componentes aromáticos removidos después de 14 días en un fermentador discontinuo.
García García et al., 2000	<i>Phanerochaetechrysosporium, Aspergillus niger, Aspergillus terreus, Geotrichumcandidum</i>	92% fenoles, 100% o-difenol and 75% DQO removido después de 6 días con <i>P.chrysosporium</i> en un fermentador discontinuo. Los valores respectivos fueron 76%, 82% and 73% después de 4.8 días con <i>A.nigery</i> 64%, 76% y 63% después de 4.7 días con <i>A.terreus</i> . No hubo remoción de fenol y solo el 10% de o-difenol removido después de 9.3 días con <i>G.candidum</i> .
Robles et al., 2000	<i>Variousstrainsof Penicillium</i>	32–45% de fenol fue removido y hubo un 25–38% de eliminación de DQO después de 20 días en frascos.
D' Annibale et al., 1999	<i>Lentinulaedodes</i>	40% del total de fenoles, 60% o-difenol y 50% de color fue removido conespecies inmovilizadas en un reactor de lecho fijo con recirculación. La toxicidad para las bacterias del suelo disminuyó después del tratamiento
Ehaliotis et al., 1999	<i>Azotobactervinelandii</i>	Eliminación de la fitotoxicidad después de un tratamiento durante 5 días en un fermentador biowheel.
D' Annibale et al., 1998	<i>Lentinulaedodes</i>	84% de los fenoles totales, 90% de o-difenol, 73% TOC y 75% de color fueron removidos después de 8 días con especies inmovilizadas en frascos de agitación.
Yesilada et al., 1998	<i>Coriolusversicolor, Funaliatrogii</i>	93% fenoles, 81% de color y 70% DQO fue removido después de 6 días con <i>F. trogijen</i> frascos agitadores. Los valores fueron respectivamente 90%, 65% and 63% con <i>C. versicolor</i> .

Fuente: Mantzavinos et Kalogeraksi, 2005.

## ANEXO C. RECTAS DE CALIBRADO

Tabla C1. Recta de calibrado DQO.

DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	0	200	300	400	500	750	1000	1500	2000
Abs (620 nm)	0	0,065	0,092	0,113	0,145	0,215	0,278	0,449	0,539

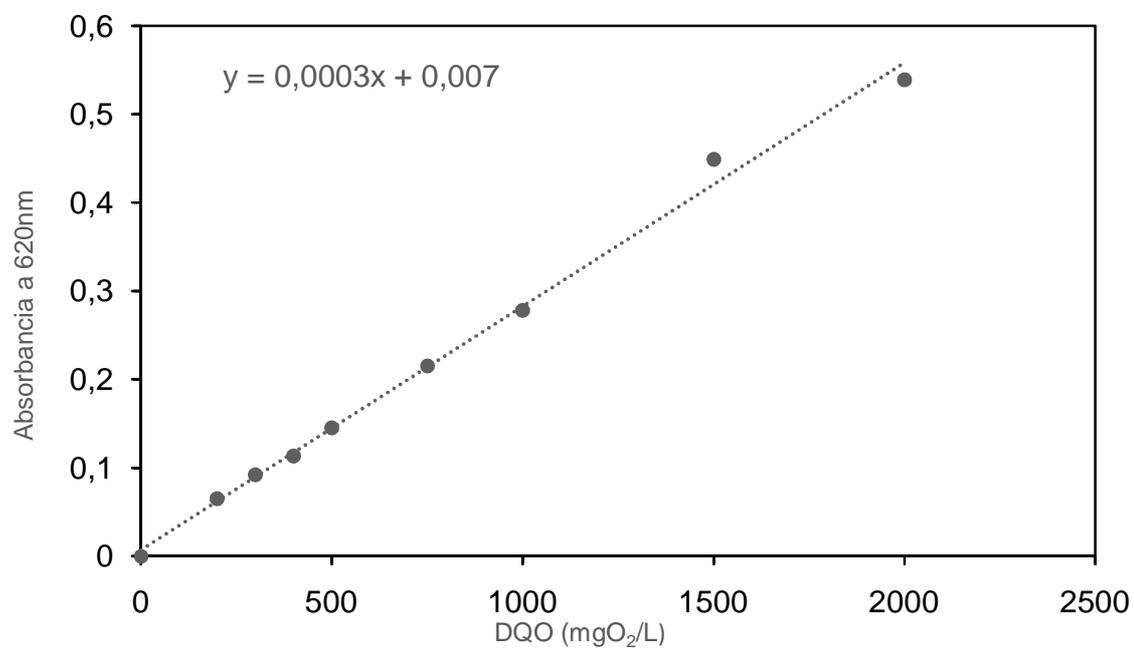


Figura C1. Recta de calibrado de DQO ( $r = 0,9951$ ).

Tabla C2. recta de calibrado de Fenol.

[Fenol] (mg/L)	0	0,025	0,05	0,5	1	2	3	4	5	20
Abs (475 nm)	0,02	0,012	0,02 7	0,07 4	0,11 5	0,22 9	0,33 2	0,42 3	0,53 8	2,03 3

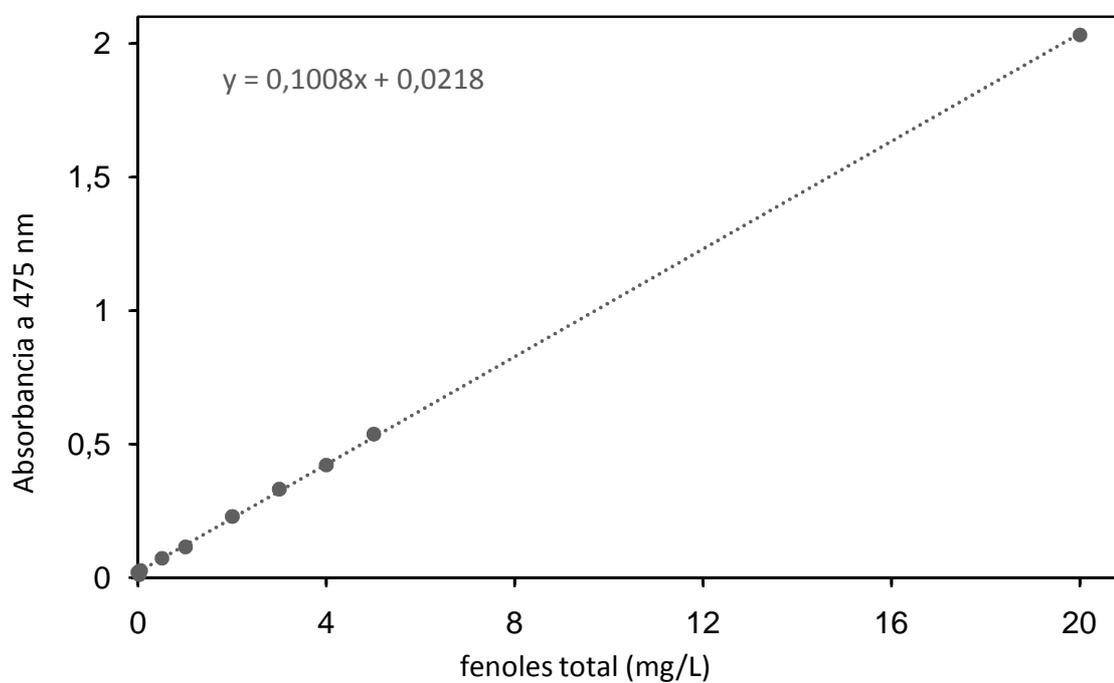


Figura C2. Recta de calibrado de Fenol ( $r = 0,9999$ ).

Tabla C3. Recta de calibrado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	0,15	0,3	0,45	0,6	0,75	0,9	1,5	3
A <sub>410</sub> (nm)	0,322	0,632	0,428	0,766	0,921	1,147	1,279	1,482

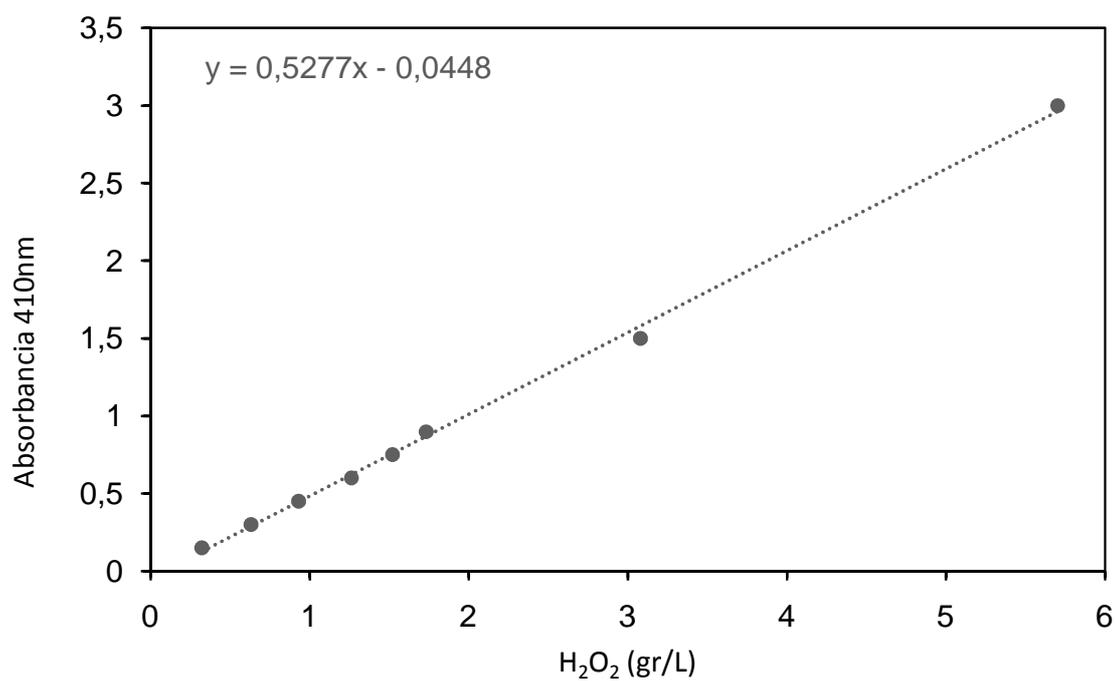


Figura C3. Recta de calibrado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (r = 0,9983).

ANEXO D. RESULTADOS DE SERIES EXPERIMENTALES

Tabla D1. Aplicación del sistema de oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de las aguas de lavado de aceite y aceitunas

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 7,5% p/v				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 3,0 g/L			
UV: Si		pH=3		Agitación: 600 rpm				T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0	3,0		7572	114	1300	1453	1522	69,1	62,0
1	2,3	4,06	3804	37,7	150,0	1237	1248	11,2	16,1
5	2,1	4,03	3410	34,2	129,0	1232	1245	13,0	14,6
10	2,0	4,17	3446	30,0	76,00	1198	1211	13,2	12,7
20	2,0	4,02	3517	32,9	74,00	1199	1213	14,2	14,5
30	2,0	4,01	3732	33,1	106,0	1224	1237	13,6	15,1
60	2,0	4,08	3482	34,0	113,0	1231	1244	13,0	15,4
120	2,0	4,12	3428	34,4	100,0	1265	1276	10,6	15,4
180	1,9	4,11	4538	30,4	98,0	1215	1227	11,6	14,4

Tabla D2. Aplicación del sistema de oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de las aguas de lavado de aceite y aceitunas

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 7,5% p/v		Agitación: 600 rpm				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 4,8 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0	4,8		7572	114	1300	1453	1522	69,1	62,0
1	2,4	4,00	3419	32,0	118,0	1091	1101	10,0	14,2
5	2,0	4,08	4529	31,5	122,0	1183	1197	14,7	14,6
10	2,0	4,16	4171	30,8	93,20	1172	1186	14,2	14,7
20	1,9	4,20	3777	32,2	74,00				
30	2,0	4,36	3813	32,6	118,2	1187	1197	10,2	15,3
60	1,9	4,17	3455	31,0	105,1	1175	1189	14,4	13,3
120	1,9	4,22	3383	31,9	73,50	1169	1180	11,5	14,9
180	1,9	4,17	3097	30,6	91,70	1191	1206	14,6	15,2

tabla D3. Aplicación del sistema de oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de las aguas de lavado de aceite y aceitunas.

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 7,5% p/v		Agitación: 600 rpm				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 6,6 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0	6,6		7572	114	1300	1453	1522	69,1	62,0
1	2,4	3,89	3491	38,4	84,00	1098	1110	12,2	13,2
5	2,2	3,91	3849	35,7	35,25	1159	1172	13,3	13,6
10	2,1	4,02	3956	35,6	81,60	1212	1227	14,5	14,6
20	2,0	3,94	3356	38,1	35,80	1217	1232	15,1	14,6
30	2,0	4,02	3446	37,9	46,90	1232	1245	13,2	16,2
60	1,9	3,93	2300	32,8	16,35	1206	1221	14,5	14,9
120	1,9	3,97	4529	30,2	11,52	1194	1206	11,6	14,9
180	1,9	4,02	3777	30,1	19,80	1210	1221	11,0	16,2

Tabla D4. Aplicación del sistema de oxidación uv/h<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de las aguas de lavado de aceite y aceitunas

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 7,5% p/v		Agitación: 600 rpm				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 9,0 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0	9,0		7572	114	1300	1453	1522	69,1	62,0
1	2,1	3,48	6355	29,4	99,20	1059	1093	34,2	12,2
5	2,0	3,57	4028	30,1	99,80	1104	1132	27,9	14,9
10	2,0	3,59	3777	29,9	127,8	1102	1136	34,7	14,4
20	1,8	3,59	1799	31,6	121,1	1183	1212	28,2	15,2
30	1,8	3,66	2050	30,0	75,80	1124	1154	30,6	13,8
60	1,9	3,57	2032	27,7	108,8	1130	1156	26,6	13,7
120	1,9	3,66	4028	26,9	79,20	1135	1167	31,8	14,4
180	1,9	3,71	3562	26,7	63,60	1429	1436	6,70	8,20

Tabla D5. Aplicación del sistema de oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de las aguas de lavado de aceite y aceitunas.

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 7,5% p/v		Agitación: 600 rpm				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 9,6 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0	9,6		7572	114	1300	1453	1522	69,1	62,0
1	2,4	3,51	3303	23,5	31,50	1048	1084	36,4	13,6
5	2,2	3,67	3732	26,8	19,90	1077	1115	37,9	13,7
10	2,0	3,60	3714	24,7	148,0	1057	1096	38,6	13,8
20	1,9	3,69	3679	24,1	34,60	1067	1106	39,01	14,9
30	1,9	3,66	3947	26,0	48,50	1106	1145	39,5	14,2
60	1,9	3,70	3643	23,8	19,50	1072	1106	33,3	13,8
120	1,9	3,67	3553	22,3	18,30	1098	1128	30,6	14,5
180	1,9	3,72	3374	19,6	21,10	1008	1040	31,9	14,5

Tabla D6. Aplicación del sistema de oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de las aguas de lavado de aceite y aceitunas

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 7,5% p/v		Agitación: 600 rpm				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 12,6 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0	12,6		7572	114	1300	1453	1522	69,1	62,0
1	2,20	3,18	3786	20,4	47,90	1084	1105	20,2	15,1
5	2,20	3,28	3106	20,7	132,0	1044	1066	22,0	13,9
10	2,10	3,29	3124	23,0	53,60	1060	1082	22,3	14,9
20	2,00	3,27	3607	22,1	32,80	1047	1068	21,0	13,8
30	2,00	3,26		20,2	20,40	1090	1114	24,3	14,9
60	2,00	3,33	3070	19,6	123,0	1066	1085	19,3	14,6
120	1,90	3,37	2927	19,6	76,90	1040	1062	22,6	17,6
180	2,00	3,37	2819	21,7	17,40	1019	1036	17,4	15,1

Tabla D7. Aplicación del sistema de oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de las aguas de lavado de aceite y aceitunas.

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 7,5% p/v		Agitación: 600 rpm				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 14,4 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0	14,4		7572	114	1300	1453	1522	69,1	62,0
1	2,20	3,05	3267	21,1	247,0	780,0	824,0	43,9	9,17
5	2,00	3,19	2980	20,2	34,60	842,0	886,0	44,2	10,1
10	1,90	3,19	2963	22,0	28,20	829,0	876,0	46,4	10,4
20	1,90	3,20	2963	24,7	26,20	814,0	857,0	42,8	10,6
30	1,90	3,22	2819	19,7	14,30	845,0	888,0	42,6	10,9
60	1,80	3,22	2855	19,9	64,50	779,0	817,0	37,8	10,5
120	1,80	3,23	2819	19,6	8,420	842,0	884,0	42,7	11,9
180	1,90	3,24	2730	19,3	16,70	885,0	924,0	39,4	15,1

Tabla D8. Aplicación del sistema de oxidación UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de las aguas de lavado de aceite y aceitunas.

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 7,5% p/v		Agitación: 600 rpm				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 18,0 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0	18,0		7572	114	1300	1453	1522	69,1	62,0
1	2,10	3,05	2479	16,4	18,30	849,3	875,9	26,6	12,8
5	2,00	3,19	2658	18,7	22,50	888,3	913,7	25,4	13,1
10	2,00	3,19	2551	18,3	14,72	911,7	936,5	24,8	12,3
20	2,00	3,20	2139	16,3	15,48	840,4	865,3	25,0	10,5
30	1,90	3,22	2103	18,7		1157	1178	20,3	16,8
60	1,90	3,22	2551	18,2	35,55	889,2	913,1	23,9	13,7
120	1,90	3,23	3088	79,2	8,300	848,0	869,9	22,0	12,4
180	1,90	3,24	2784	14,3	7,340	872,1	892,0	20,0	13,6

Tabla D9. Fotooxidación utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalizador (UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ ) de las aguas de lavado de aceite y aceitunas

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 10% p/v		Agitación: 600 rpm				TiO <sub>2</sub> : 0.12 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0		2,84	6621	119	2090	1018	1055	37,5	27,1
1	2,22	1122	1987	50,6	133,0	975,0	977,0	2,35	16,1
5	2,21	1092	1930	53,5	137,0	981,0	983,0	2,13	15,6
10	2,15	1108	2023	41,7	59,50	951,0	952,0	1,14	15,6
20	2,02	1289	2109	50,7	116,0	957,0	962,0	4,35	15,6
30	1,92	1117	2016	38,4	73,00	970,0	973,0	2,74	14,8
60	2,04	1328	1965	30,7	62,80	982,0	986,0	4,46	16,2
120	2,04		1507	14,1	59,50	1010	1016	6,32	23,5
180	2,06		1149	9,15	58,50	959,0	964,0	5,22	30,3

Tabla D10. Fotooxidación utilizando TiO<sub>2</sub> como catalizador (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de las aguas de lavado de aceite y aceitunas

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 10% p/v		Agitación: 600 rpm				TiO <sub>2</sub> : 0.25 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0		2,840	6621	119	2090	1018	1055	37,5	27,1
1	1,89	1057	1879	53,9	75,75	968,2	970,7	2,50	12,9
5	1,97	1063	2080	62,3	80,50	890,9	910,0	19,1	10,3
10	2,12	1063	2588	49,7	77,75	965,4	968,6	3,20	13,2
20	2,16	1066	1965	46,2	72,25	969,2	972,3	3,00	14,4
30	1,90	1061	698,0	47,9		864,5	903,7	39,2	10,5
60	1,94	1055	619,2	39,0	77,75	971,3	974,8	3,50	14,4
120	2,17	1026	698,0	36,0	74,50	957,1	960,9	3,80	15,9
180	2,38	975,0	712,3	18,7	55,25	968,2	971,8	3,50	17,7

Tabla D11. Fotooxidación utilizando TiO<sub>2</sub> como catalizador (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de las aguas de lavado de aceite y aceitunas

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 10% p/v		Agitación: 600 rpm				TiO <sub>2</sub> : 0.50 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0		2,840	6621	119	2090	1018	1055	37,5	27,1
1	2,08	1057	1629	52,4	123,3	827,4	845,3	17,9	10,6
5	1,95	1063	1959	46,2	100,0	797,3	835,9	38,6	10,7
10	2,02	1063	1765	39,7	84,50	850,3	855,0	4,80	11,3
20	2,04	1066	2445	34,4	87,00	751,4	794,9	43,5	9,90
30	2,12	1061	1636	29,6	78,75	857,7	864,3	6,60	12,1
60	2,36	1055	1464	29,8	88,00	881,3	884,2	2,90	16,6
120	2,49	1026	1765	23,9	70,75	905,1	908,6	3,50	21,0
180	2,02	975,0	1493	12,5	43,00	884,9	889,2	4,30	23,3

Tabla D12. Fotooxidación utilizando TiO<sub>2</sub> como catalizador (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de las aguas de lavado de aceite y aceitunas

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 10% p/v		Agitación: 600 rpm				TiO <sub>2</sub> : 1,00 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0		2,840	6621	119	2090	1018	1055	37,5	27,1
1	13,0	1153	1488	64,3	88,50	845,0	850,6	5,61	25,1
5	9,68	1100	1606	45,4	90,80	853,4	858,0	4,57	22,3
10	10,1	1114	1531	33,3	27,70	840,2	845,3	5,11	17,7
20	12,5	1100	1736	24,4	104,2	854,0	858,1	4,05	15,1
30	12,1	1138	1443	20,3	30,90	789,1	803,9	3,47	11,3
60	12,4	1155	1113	15,2	65,70	804,2	811,5	3,38	11,2
120	11,0	1085	1407	8,70	16,20	743,4	780,7	4,67	8,94
180	11,9	1160	1300	7,10	14,20	788,4	800,7	4,67	9,41

Tabla D13. Fotooxidación utilizando TiO<sub>2</sub> como catalizador (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de las aguas de lavado de aceite y aceitunas

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 10% p/v		Agitación: 600 rpm				TiO <sub>2</sub> : 1,50 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0		2,840	6621	119	2090	1018	1055	37,5	27,1
1	2,02	1229	1607	77,5	67,00	888,5	890,7	2,21	12,0
5	2,15	1080	1572	54,7	79,50	900,6	903,1	2,51	13,5
10	2,00	1079	1650	49,2	49,00	883,9	887,2	3,23	12,8
20	2,48	1069	1550	34,3	70,50	915,9	919,5	3,65	16,3
30	2,19	1106	1915	18,5	48,50	909,0	912,7	3,72	16,5
60	1,90	1107	1450	7,10	50,00	909,3	913,6	4,30	19,9
120	2,17	1153	1557	14,0	57,00	926,8	933,2	6,42	23,8
180	2,00	1153	1572	10,0	40,50	914,0	918,3	4,31	28,4

Tabla D14. Fotooxidación utilizando TiO<sub>2</sub> como catalizador (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de las aguas de lavado de aceite y aceitunas

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 10% p/v		Agitación: 600 rpm				TiO <sub>2</sub> : 2,00 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0		2,840	6621	119	2090	1018	1055	37,5	27,1
1	2,12	1066	1622	69,6	76,50	777,1	807,2	30,1	9,13
5	1,93	1099	1565	52,7	55,50	817,0	822,7	5,70	10,1
10	1,86	1105	1507	50,6	50,25	864,5	868,3	3,80	12,6
20	1,92	1102			68,75				
30	2,33	1075	1529	29,1	51,25	868,7	874,3	5,60	15,0
60	2,00	1127	1837	24,0	56,25	864,7	868,3	3,54	17,8
120	1,96	1135	1650	16,1	236,3	801,2	832,7	31,5	17,0
180	1,95	1179	1593	13,6	232,8	772,1	773,8	1,71	17,7

Tabla D15. Fotooxidación utilizando TiO<sub>2</sub> como catalizador (UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de las aguas de lavado de aceite y aceitunas

DQO <sub>i</sub> : 7572 mg O <sub>2</sub> /L		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 10% p/v		Agitación: 600 rpm				TiO <sub>2</sub> : 3,00 g/L	
UV: Si		pH=3						T: 20 °C	
t (min)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	EC (mS/cm)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Fenoles (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)
0		2,840	6621	119	2090	1018	1055	37,5	27,1
1	1,92	1229	1658	77,5	63,50	896,1	900,7	4,53	9,67
5	2,35	1080	1600	66,1	27,50	887,5	905,1	17,5	8,71
10	2,15	1079	1493	67,6	91,50	947,5	953,8	6,29	11,0
20	1,81	1069	1772	48,7	107,0	948,9	954,5	5,62	12,4
30	2,00	1106	1693	41,8	34,50	902,1	924,8	22,8	9,88
60	1,86	1107	2037	40,3	56,50	898,5	927,9	29,4	10,6
120	2,00	1153	1622	31,1	100,0	936,1	948,8	12,7	13,9
180	1,99	1150	1522	29,4	131,5	936,5	945,4	8,93	16,3