



Universidad de Granada
Facultad de Ciencias
Departamento de Ingeniería Química

Tesis Doctoral

Depuración de aguas residuales de lavado
de aceituna y aceite.

Roberto Gueso Pérez
Granada, 2009

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Roberto Gueso Pérez
D.L.: Gr. 96-2010
ISBN: 978-84-692-8394-3

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a las personas e instituciones que han contribuido a mi formación como investigador. En primer lugar mi agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia por financiación del proyecto PPQ2003-07873 y de la beca BES-2005-10272, que ha permitido la realización de este trabajo. En segundo lugar deseo agradecer al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, el haber puesto a mi disposición los recursos de que dispone. Así mismo como miembros del departamento, al Grupo de Investigación “Tecnología de Procesos Químicos y Agroalimentarios”, por permitirme realizar este periodo formativo como un miembro del mismo. A Antonio Carmona Moya le agradezco la disposición y el esfuerzo que ha mostrado, contribuyendo en el desarrollo de la parte experimental de la investigación. Por último mi agradecimiento a todos los compañeros de tercer ciclo de la Universidad de Granada, con los que he compartido las experiencias propias que marcan este periodo formativo.

Dedicado a mi familia.

ÍNDICE

RESUMEN.

I. INTRODUCCIÓN.	1
I.1. Evolución del sector del aceite de oliva.	1
I.1.1. El olivo.	1
I.1.2. El cultivo.	2
I.1.3. El olivar en España.	4
I.1.4. El olivar en Andalucía.	5
I.2. El centro productivo.	6
I.2.1. La Almazara.	6
I.2.2. Proceso Productivo.	7
I.2.3. Efluentes líquidos contaminantes de la almazara.	15
I.3. Aguas de lavado de aceitunas y de aceite.	16
I.3.1. Antecedentes de las aguas residuales generadas en las almazaras.	16
I.3.2. Características de aguas de lavado de aceitunas y de aceite.	19
I.3.4. Normativa para la reutilización del agua.	22
I.3.5. Calidad del agua para el riego.	27
I.4. Gestión de los efluentes líquidos de la industria oleícola.	31
I.4.1. Tratamientos de depuración de aguas residuales industriales.	31
I.4.2. Utilización de balsas.	35
I.4.3. Tratamientos terciarios o avanzados.	38
I.4.4. Procesos de oxidación avanzada.	43
I.5. Proceso de oxidación pseudo-Fenton.	44
I.5.1. Oxidación química con el reactivo de Fenton.	44
I.5.2. Pseudo-Fenton variante del reactivo Fenton.	49
II. MATERIALES Y MÉTODOS.	51
II.1. Materiales.	51
II.1.1. Aparatos.	51
II.1.2. Reactivos y disoluciones.	51
II.1.3. Muestras.	52
II.2. Determinaciones analíticas.	55
II.2.1. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO).	55

II.2.2. Determinación de peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂).	59
II.2.3. Determinación de compuestos fenólicos.	60
II.2.4. Determinación de hierro.	62
II.2.5. Determinación del pH.	63
II.2.6. Determinación de la conductividad eléctrica.	64
II.3. Procedimiento experimental.	64
II.3.1. Experimentación en discontinuo, etapa de reacción.	64
II.3.2. Experimentación en discontinuo, etapa de sedimentación.	66
II.3.3. Experimentación en discontinuo, etapa de pretratamiento.	67
II.3.4. Experimentación en continuo, planta piloto.	67
III. RESULTADOS y DISCUSIÓN.	70
III.1. Etapa de reacción del proceso pseudo-Fenton para el tratamiento de aguas residuales de almazaras.	70
III.1.1. Influencia del pH.	72
III.1.2. Influencia de la relación [FeCl ₃]/[H ₂ O ₂].	76
III.1.3. Influencia de la temperatura.	89
III.1.4. Estudio cinético.	95
III.2. Etapa de floculación-sedimentación del proceso pseudo-Fenton para el tratamiento de aguas residuales de almazaras.	105
III.2.1. Sedimentación sin floculante.	107
III.2.2. Experimentación con el floculante QG 2001.	109
III.2.3. Experimentación con el floculante QG 2002.	115
III.2.4. Experimentación con el floculante DQGALFLOC 130H.	122
III.2.5. Experimentación con el floculante Nalco 77171.	129
III.2.6. Comparación de floculantes.	134
III.3. Etapa de floculación como pretratamiento del proceso pseudo-Fenton para el tratamiento de aguas residuales de almazaras.	137
III.3.1. Experimentación con el floculante QG DF 9500 HH.	139
III.3.2. Experimentación con el floculante QG DF T 8050.	141
III.3.3. Experimentación con el floculante DQGALFLOC 130H.	143
III.3.4. Experimentación con el floculante QG DF 100.	145
III.3.5. Comparación de los floculantes.	147
III.4. Proceso pseudo-Fenton para el de tratamiento de aguas residuales de almazaras en continuo.	149

III.4.1. Influencia del pH.	151
III.4.2. Influencia del tiempo de residencia.	159
III.4.3. Influencia de la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2]$.	162
III.4.4. Influencia de la temperatura.	172
III.4.5. Sedimentador lamelar.	181
III.4.6. Mecanismo pseudo-Fenton.	184
III.4.7. Estimación preliminar de los costes de tratamiento.	187
III.4.8. Planta de depuración, escala industrial.	191
IV. CONCLUSIONES.	196
V. NOMENCLATURA.	198
VI. BIBLIOGRAFÍA.	200

RESUMEN.

En los últimos años se vienen desarrollando y aplicando técnicas de oxidación avanzadas con objeto de depurar vertidos industriales. Estos vertidos se deben, entre otras, a la industria alimentaria en general y a los sectores del aceite y sus derivados en particular, con más de 800 almazaras censadas en Andalucía.

De los distintos procesos químicos de oxidación avanzada, uno de los más efectivos es el proceso pseudo-Fenton. Este consiste en la adición de sales de Fe^{3+} (como catalizador) en el medio para promover la descomposición catalítica del H_2O_2 (agente oxidante) en radicales $\text{OH}\cdot$. Entre las ventajas que presenta se encuentra la baja toxicidad del hierro, la facilidad de manejo del H_2O_2 y su descomposición en productos inocuos para el medio ambiente. La instalación necesaria es sencilla, requiere de un reactor tipo tanque agitado, y no es preciso emplear equipos adicionales para la generación de los reactivos, como ocurre en el caso de otros procesos de oxidación avanzada como con el empleo de ozono o la radiación ultravioleta, lo que le convierte en una de las alternativas más económicas.

En el presente trabajo se ha estudiado y desarrollado un proceso de depuración de aguas residuales procedentes de almazaras mediante oxidación avanzada, pseudo-Fenton. Se han estudiado las distintas etapas que componen el proceso de depuración de forma individual, en discontinuo y, una vez se han optimizado, se ha realizado un desarrollo del proceso en continuo. El proceso está formado por un pretratamiento, una etapa de reacción, seguido de una unidad para neutralizar y flocular, terminando con una sedimentación.

El proceso estudiado ha conducido a la determinación de las condiciones óptimas para su utilización en mezclas de agua de lavado de aceituna y aceite con una demanda química de oxígeno de entrada del orden de 4.000 mg de O_2/L , cuando se agrega una relación en peso de 0,058 $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2]$, a temperatura ambiente y con un

tiempo de residencia de aproximadamente 3 horas en el proceso continuo. No superando nunca la cantidad de 400 mg de O₂/L en las aguas que abandonan la instalación.

Las aguas que abandonan la instalación de planta piloto (tipo bancada), en donde se desarrollan los experimentos en continuo, cumple con las exigencias marcadas por la última Resolución de la Comisaría de Aguas de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, para recibir la autorización de esparcimiento de dichas aguas.

I. INTRODUCCIÓN.

I.1. Evolución del sector del aceite de oliva.

I.1.1. El olivo.

El olivo, (*Olea Europea*), es una de las plantas leñosas de más arcaico cultivo, junto con la vid, el dátil, la palmera y la higuera, paradójicamente se trata de una explotación en lenta evolución debido primordialmente a que ésta ha venido ligada en términos generales a países en vías de desarrollo o subdesarrollados.

Morfológicamente se caracteriza por su tronco rugoso, hojas afiladas verdes por un lado y plateadas por el otro, llegando a superar con holgura y sin dificultad los 500 años de edad, para cualquiera de las casi 600 especies que conforman ésta variedad, su adaptabilidad y resistencia son elevadas, soportando pluviosidades anuales inferiores a los 200 litros y temperaturas superiores a los 45°C, es idóneo para cultivar en terrenos ligeros y profundos de composiciones calcáreas, silíceas y arcillosas.

En cuanto a su origen existen diferentes hipótesis, la primera de ellas considera que el olivo es oriundo de Siria e Irán, sin embargo una segunda supone que es originario del norte de Afganistán, mientras que una tercera establece que proviene de ambas zonas, basándose en la totalidad de variedades y especies que del mismo existen, procediendo unas de Siria e Irán y las otras de Afganistán.

En cualquier caso, esto ocurría hacia los años 3000-4000 a. de C., expandiéndose por el resto del mundo gracias a la difusión de la cultura y el comercio de Oriente a Occidente, ocupándose las Civilizaciones Fenicia, Griega, Romana y Cartaginesa de distribuirlo por toda la Cuenca Mediterránea (Israel, Líbano, Egipto, Libia, Túnez, Argelia, Marruecos, Turquía, resto de Italia y Grecia, España, Portugal y Francia) asentándose en la zona de Al-Ándalus su mayor concentración, lo que posteriormente motivó que España fuese el primer productor mundial, tanto de aceituna como de aceite de oliva, que en gran parte se debe a los Árabes que extendieron su cultivo por todo el territorio ibérico a la vez que optimizaron y modernizaron su explotación y producción.

Con posterioridad, y gracias al descubrimiento de América, este árbol (se embarca en una de las carabelas un olivo procedente de Sevilla) cruza el Océano Atlántico y se expande en el continente americano, recalando en Arauco, una pequeña ciudad de la Rioja, Argentina, (donde aún se mantiene productivo, tras más de quinientos años, habiendo sido declarado de interés general para dicho país) extendiéndose de forma gradual a otros países como Perú, Chile, Méjico y Estados Unidos.

De forma más contemporánea el cultivo del olivo se propaga en el sur de África, Australia, Nueva Zelanda, Japón y China, lo que pone de manifiesto que en la actualidad es una especie cultivada en los cinco continentes, haciendo verdadero el refrán que sobre dicho árbol existe en el ámbito agrícola “el olivo crecerá y se arraigará, allá donde el sol lo permita” a la vez que pone en tela de juicio otros de carácter geográfico “los límites mediterráneos concluyen con el cultivo del olivo” [1].

I.1.2. El cultivo.

Durante miles de años se ha cultivado el olivo en los países de las riberas del mar Mediterráneo, y ha representado un importante papel en la alimentación, en la cultura y en la economía de sus gentes. Sigue siendo en la actualidad una cosecha típicamente mediterránea, ya que los mayores productores mundiales son España, Italia y Grecia, seguidos por Túnez y Turquía.

Otros países con una producción importante son Siria, Marruecos, Argelia y Portugal, mientras que países como Francia, Libia, Líbano, Ex-Yugoslavia, Chipre, Egipto, Israel y Jordania, tienen pequeñas producciones. Entre los países del Hemisferio Occidental, Argentina tiene la mayor producción con 10.000 *Tm*. Los Estados Unidos y Méjico tienen una producción anual de sólo 1.000 *Tm*. Hay que indicar que son muchos los países que están aumentando su superficie de cultivo dedicada al olivo: Argentina, Australia, Nueva Zelanda, Sudáfrica, e incluso algunos países como España que es el mayor productor del mundo [2].

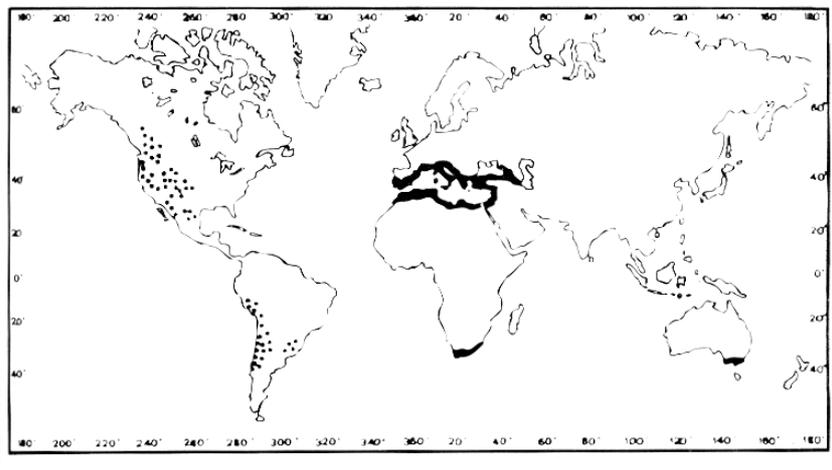


Figura I.1. Lugares donde se cultiva el olivo.

La producción mundial de aceite de oliva es del orden de 2.000.000 de toneladas anuales. Esta cifra representa menos del 4 por 100 de la producción mundial de aceites vegetales, y un 2,5 por 100 del total mundial de aceites y grasas comestibles [2].

Según el Consejo Oleícola Internacional, la producción media mundial de aceite de oliva durante las últimas diez campañas se sitúa en 1.885.000 *Tm*. El 75 por 100 de esa cifra corresponde al aceite producido en la Unión Europea (España, Italia y Grecia principalmente), pudiendo alcanzarse en algunas campañas hasta el 80 por 100 de la producción mundial [2].

España es el principal productor de aceite de oliva del mundo, con un total de 1.914.500 *ha*; Andalucía representa casi el 60 por 100 de la superficie del olivar español, destacando Jaén con 478.000 *ha*, y Córdoba con 292.000 *ha*, Castilla-La Mancha representa el 14,4 por 100 y Extremadura el 9,53 por 100. La producción de aceite de oliva aumentó en casi 100.000 *Tm* del período 1965-1969 al 1980-1984 [3].

El consumo de aceites vegetales, según el estudio “Consumo Alimentario en España, 1988” realizado por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación fue de 983 millones de litros, de los que 548 millones fueron de oliva (139 como virgen y 409 como oliva) y 366 millones de litros de girasol [3].

El aceite de oliva representa el 54,7 por 100 del consumo de aceites en España, (representando el aceite de oliva virgen 10,4 por 100), seguido del girasol con el 36,8

por 100 del mercado, semillas 4,2 por 100, otros 4,3 por 100 esto en el año 1987. Hay que señalar que en estas fechas el aumento del consumo del aceite de oliva virgen fue de 5 por 100, alcanzando el 15,4 por 100 de la cuota de participación en 1988 [3].

Las casi 2.200 almazaras existentes en España, venden el 61 por 100 de la producción a refinadores, el 24 por 100 a envasadores, y sólo el 4 por 100 se exporta directamente. El 11 por 100 del aceite llega directamente al consumidor desde la almazara, fundamentalmente como aceite de oliva virgen [3].

I.1.3. El olivar en España.

España con una superficie total de 50.487.705 *ha*, dedica a agricultura 19.144.276 *ha* (37,9 por 100 de la superficie total) [1].

Es el país con mayor número de olivos ascendiendo estos a 193 millones (aunque existen fuentes como el EUROSTAT y el OLISTAT, que los cuantifican en casi 300 millones) repartidos a lo largo y ancho de 2.423.841 *ha* (11,5 por 100 del total de terreno cultivado) de las cuales el 26,9 por 100 son de regadío mientras el 73,1 por 100 son de secano, a su vez éstas se distribuyen de la siguiente manera 5,75 por 100 de aderezo y 94,24 por 100 de almazara [1].

En los últimos once años, el cultivo del olivar ha experimentado un incremento en cuanto al destino de superficie del 27 por 100, pasando de 1.789.864 *ha* en el año 1989 a 2.423.841 *ha* en el año 2001 [1].

Ostenta la mayor producción tanto de aceituna como de aceite de oliva estableciendo campañas medias de 690.000 *Tm/año* y 1.526,57 millones de euros de valor, suponiendo en términos económicos el 9,85 por 100 de la producción agrícola nacional, casi el 0,5 por 100 del PIB, y generando 46 millones de jornales por ejercicio, lo que supone emplear casi el 1,5 por 100 de la Población Activa Nacional [1].

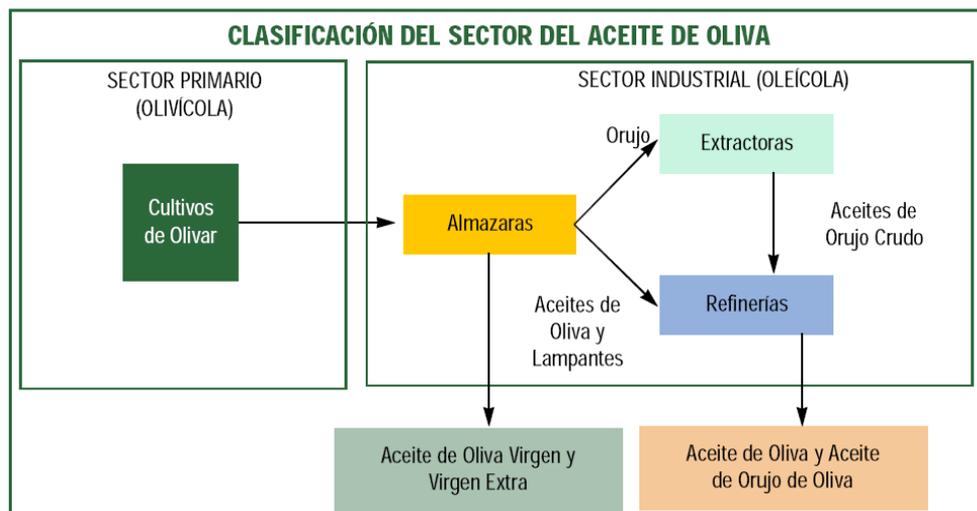


Figura I.2. Clasificación del sector del aceite de oliva.

I.1.4. El olivar en Andalucía.

Andalucía posee una extensión total de 8.735.919 *ha* explotando desde el punto de vista agrario 4.111.722 de las cuales dedica a olivar un total de 1.480.164 (94 por 100 para aceituna de almazara y 6 por 100 para aderezo, 24 por 100 regadío y 76 por 100 seco) de dicha superficie de cultivo, donde se ubica un total de 140 millones de olivos, son responsables en primer término las provincias de Jaén y Córdoba, en segundo orden Granada, Málaga y Sevilla, dejando un cultivo olivarero que en la actual década deja de ser testimonial a Huelva, Cádiz y Almería [1].

La producción del sector olivarero supone para el total de la producción final agrícola andaluza el 24,36 por 100, siendo la comunidad autónoma mundial con mayor producción (a su vez existen comunidades españolas que ni tan siquiera producen, tal es el caso de Galicia, Asturias, Cantabria, o Canarias que solo ofrece una muy pequeña producción de aceituna de mesa) así como la mayor en número de litros envasados alcanzando el 66 por 100 del total del mercado nacional, generando por ejercicio un total aproximado de 30 millones de jornales [1].

Estas magnitudes son fácilmente comprensibles si hacemos mención al hecho de que en Andalucía existe el 61,5 por 100 de la superficie olivarera española, el 72,5 por 100 de la suma de olivos en territorio nacional y 80 por 100 de la producción total

nacional mientras que dichos porcentajes representan el 25 por 100, si nos referimos a datos de carácter mundial [1].

I.2. El centro productivo.

I.2.1. La Almazara.

La almazara (vocablo de origen árabe cuyo significado es recinto donde se muele o extrae) o centro productivo, es el lugar al que se hacen llegar las aceitunas recolectadas con el objeto de extraer de las mismas el aceite contenido, mediante procesos de centrifugación, aun cuando todavía subsisten vestigios de los sistemas de extracción por presión.

En sus orígenes, siglos XVIII y XIX, surgen mediante un proceso claro de inspiración “*just in time*”, floreciendo éstas al auspicio de fincas o explotaciones de gran tamaño, facilitando sobre todo el transporte. La actividad de extracción de aceite de oliva era meramente artesanal, existiendo gran cantidad de pequeños molinos de baja productividad, distribuidos por haciendas, caserías, fincas etc., ubicados generalmente en el campo, por ausencia de núcleos urbanos, y por cercanía a la explotación, facilitando así el transporte, y teniendo como objeto el extraer aceite con fines de abastecer el consumo familiar.

Con el nacimiento de los molinos de empiedro y de forma más radicalizada con los inicios de la aplicación de la prensa hidráulica en el proceso de extracción de aceite a finales del siglo XIX, así como por el descubrimiento de los vehículos de motor, se produce el fenómeno de concentración de almazaras, resultando un menor número de gran producción.

Como ejemplo mencionar el caso de la Comunidad Autónoma Andaluza, que entre los años 1880 y 1930 pasó de tener casi 5.000 almazaras a algo más de 3.000, algunas también desaparecieron al quedar atrapadas en los núcleos urbanos por el crecimiento de su población [1].

La capacidad de éstas, eran absorbidas generalmente por otros entes de los alrededores, una vez extintas aquellas, o por el contrario, también era habitual el

fenómeno del traslado del centro productivo del interior de los municipios al exterior, tendencia que se mantiene en la actualidad [1].

Esta pauta de concentración e incremento de tamaño se ha mantenido, y si cabe ha sido potenciada con la incorporación al proceso de los sistemas de extracción por centrifugación, obteniendo su culminación durante el año 2001, en el cual siguiendo con el ejemplo de la Comunidad Andaluza, el número de almazaras autorizadas era inferior al millar, (Andalucía 834, mientras que el total nacional era de 1.768) [1].

I.2.2. Proceso Productivo.

El proceso industrial de la extracción del aceite de oliva se compone de las siguientes etapas:

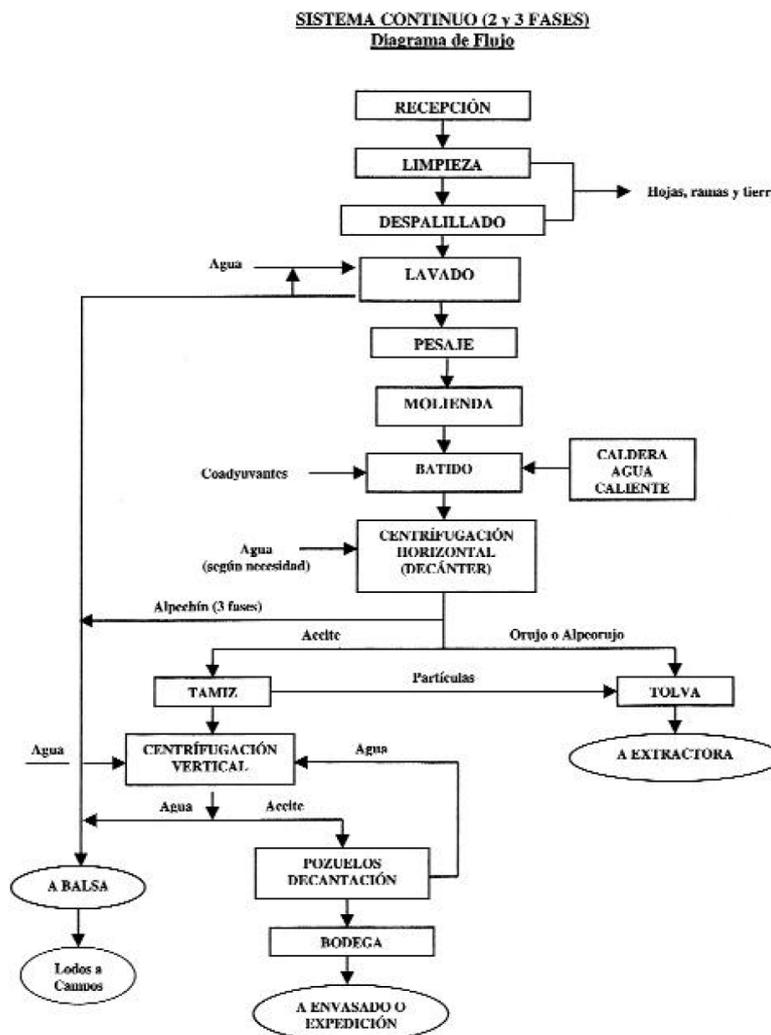


Figura I.3. Etapas del proceso de elaboración de aceite de oliva.

1. Recepción.

Los frutos deberán estar sanos en el momento de su recepción. Esta se realizará con precaución para evitar dañar el fruto durante la descarga (daños mecánicos). Se procederá a realizar una selección en función del estado sanitario del fruto, desechando los frutos que estén infectados por insectos [4].

Las aceitunas pueden presentar contaminación por restos de productos fitosanitarios. También se puede dar el caso de contaminación química de las aceitunas por restos de sustancias transportadas con anterioridad en las cajas o remolques, por lo que es importante lavar las aceitunas para garantizar que los posibles restos de productos fitosanitarios o contaminantes se eliminen en el agua de lavado [4].

2. Limpieza y lavado de aceitunas.

La mecanización de las operaciones de recolección en la agricultura provoca un aumento de la cantidad de sustancias extrañas arrastradas, y por tanto, un mayor consumo de agua en su posterior tratamiento, con independencia de la posible contaminación de la misma por productos fitosanitarios [5].

Estas aguas pueden contener productos perjudiciales para el proceso (cloro en el caso de almazaras), además de insecticidas, herbicidas, productos fitosanitarios, etc., que su empleo ha ido en aumento, lo que obliga a su vez a un mayor consumo de agua para el lavado de las materias aceitunas previo al proceso [5].

Al lavar los frutos se elimina la presencia de materiales extraños, principalmente impurezas que lleva el fruto del campo. En la limpieza, las aceitunas se pasan por unos ventiladores que separan el polvo, las hojas y las ramas; en el lavado, las aceitunas se mezclan con una determinada cantidad de agua a la que se le inyecta aire, que hace que la aceituna flote y circule en el interior del agua, depositándose en el fondo tierra y piedras. Las impurezas deben eliminarse porque comunican sabores anómalos a los aceites (amargor, astringencia, verde, a tierra, a moho, etc.), es el caso de hojas, que intensifica en el aceite la aparición de un sabor a hojas verdes [4].



Figura I.4. Lavadora de aceitunas.

3. Pesado de las aceitunas.

Mediante una cinta transportadora se alimenta a una tolva con fruto lavado. La tolva está conectada a una balanza que determina la masa de aceituna [4].

4. Almacenamiento de las aceitunas.

Una vez limpio y pesado el fruto, éste se almacena en tolvas de espera y trojes hasta el momento de la molturación [4].

5. Molienda o molturación de la aceituna.

Después del lavado, las aceitunas pasan al molino. La molturación o triturado es la primera etapa de gran importancia en el procesamiento de las aceitunas, donde se inicia el proceso de separación del aceite de los tejidos del fruto. El objetivo es romper las células de la pulpa para que el aceite salga libremente de las vacuolas, permitiendo la formación de gotas mayores que pueden ser separadas de las otras fases. En el sistema tradicional (sistema discontinuo) esta operación se realiza mediante molinos de rulos o empiedros. Los molinos de rulos están siendo sustituidos progresivamente por molinos de martillos (sistema continuo) [4]. No obstante para producciones pequeñas y principalmente en Italia se siguen utilizando rulos de tipo cilíndrico movidos por fuerza eléctrica.

6. Batido de la masa de aceituna.

Esta etapa consiste en remover lenta y continuamente la pasta de aceituna hasta formar una fase oleosa continua y así facilitar la separación del aceite en las operaciones posteriores. La operación se realiza en batidoras, de capacidad variable, en cuyo interior circulan unas paletas que voltean la masa. Para optimizar el proceso se aporta calor (disminuye la viscosidad del aceite y aumenta la actividad de los enzimas presentes en las aceitunas), agua y coadyuvantes tecnológicos de filtración (talco y enzimas) [4].

La adición de enzimas esta siendo contestada en algunos foros a nivel europeo pues está en contradicción con la propia definición de aceite de oliva virgen, ya que se introducen procesos biotecnológicos y no puramente físicos como esta comprendido en la definición de aceite virgen.



Figura I.6. Sistema de termobatidoras Alfa Laval.

7. Extracción parcial del aceite.

En algunas ocasiones, desde la batidora, la pasta es enviada a un extractor parcial en el cual se obtiene una primera extracción del mosto oleoso, del cual tras su decantación se obtendrá un aceite de gran calidad. En este equipo se realiza un batido de la pasta por medio de un cilindro giratorio con una malla exterior bastante fina [4]. Este sistema esta basado en la tensión superficial diferente del aceite y de la fase acuosa. Fue estudiado y patentado por el Instituto de la Grasa con el nombre de Alfin, posteriormente se denomino Sinolea al cambiar la titularidad de la patente y actualmente lo comercializa la casa Rapanelli.



Figura I.7. Batidora Rapanelli.

8. Separación de aceite.

Esta separación consiste, como su nombre indica, en separar el aceite del resto de componentes de la aceituna: el orujo y el alpechín. En la actualidad coexisten dos procedimientos o sistemas de separación: el de presión, que utiliza la prensa hidráulica, y el de centrifugación, que utiliza un decánter o centrífuga horizontal. En el sistema de presión, al presionar la masa colocada entre los capachos, los líquidos (aceite y alpechín) filtran a través de los sólidos (orujo). Este sistema de prensas en España prácticamente ha desaparecido y la producción de aceite por el mismo es de tipo testimonial no alcanzando el 5 por 100 de la producción nacional. Sin embargo para pequeñas producciones y de calidad, las prensas se siguen utilizando en algunos países principalmente Italia.

En el sistema de centrifugación, puede ser de dos tipos:

1. Sistema de centrifugación de tres salidas o fases, en el que se obtiene aceite, orujo y alpechín.
2. Sistema de centrifugación de dos fases o salidas, en el que se obtiene aceite y alpeorujo (mezcla de alpechín y orujo).

La diferencia entre ellos es que en el de tres fases o salidas, a la pasta de aceituna se le inyecta una cantidad de agua del 50 por 100, aproximadamente, del peso del fruto, lo que conlleva la obtención de gran cantidad de alpechín (mas de 1,2 L/kg de aceituna), producto muy contaminante (demanda química de oxígeno, DQO superior a

80.000 $mg O_2/L$). En el sistema de dos fases o salidas, al no adicionarse agua, se consigue un ahorro de ésta y de energía, pero, además, se produce muy poco efluente líquido, que ya no es alpechín y se denomina agua de lavado de aceite, de escaso poder contaminante (DQO alrededor de 10.000 $mg O_2/L$), aunque el subproducto que se obtiene (alpeorajo) tiene un tratamiento posterior más complicado que el orujo tradicional dado que tiene una alta humedad (60 por 100) y que se produce en mayor cantidad [4].



Figura I.8. Proceso de centrifugación vertical.

9. Separación de fases líquidas/decantación.

En esta fase se separa el aceite del alpechín, aunque también se eliminan posibles impurezas, residuos y humedad; para ello, se utilizan pozuelos de decantación natural (en almazaras antiguas) o bien una centrífuga vertical (en almazaras modernas). El aceite obtenido de la centrífuga vertical también se pasa por unos depósitos o decantadores para decantar pequeñas impurezas que hubieran podido quedar; en este caso, el tiempo de decantación es inferior al necesario en las almazaras más antiguas, dado que la mayor parte de impurezas y residuos ya han sido eliminados en la centrífuga [4].

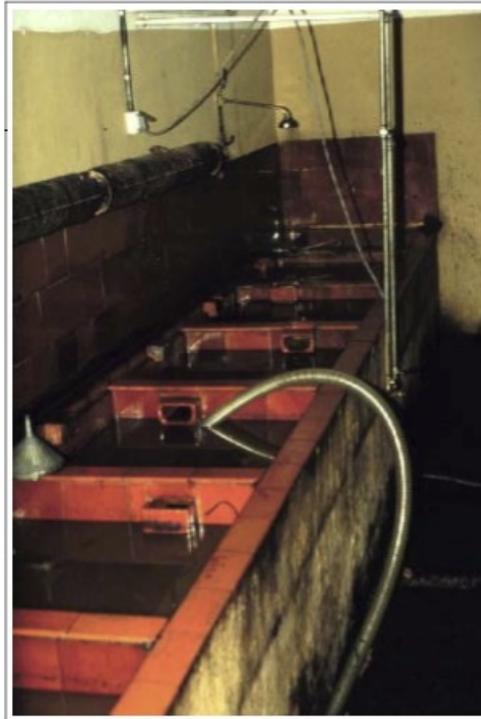


Figura I.9. Proceso de decantación del aceite.

10. Almacenamiento.

El aceite que se produce durante 3 ó 4 meses se consume a lo largo del año, es por tanto, necesario su almacenamiento. Durante este periodo, el aceite debe conservar sus características favorables y debe madurar [4].

11. Filtrado de los aceites a envasar.

El objetivo principal de esta fase consistirá en eliminar las pequeñas impurezas que hayan podido quedar en el aceite; para ello, se utilizan tierras filtrantes y filtros prensa o cualquier otro tipo de filtro [6].



Figura I.10. Proceso de filtración.

12. Llenado de los aceites.

En esta fase se introduce el aceite en la botella, pudiendo realizarse de forma manual o automática. El volumen contenido no será bajo ninguna circunstancia inferior al 90 por 100 de la capacidad del contenedor, excepto en el caso de envases de hojalata con una capacidad de 1 litro o menor, en cuyo caso el volumen ocupado no será nunca inferior al 80 por 100 de la capacidad del envase; esta capacidad es igual al volumen de agua destilada, a 20°C, que el envase puede contener cuando está lleno [6].

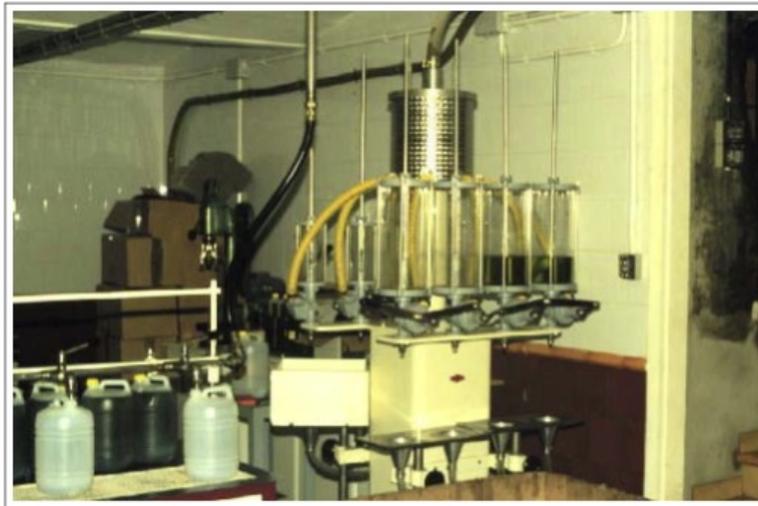


Figura I.11. Línea de envasado.

13. Cerrado de las botellas.

En esta fase se coloca el tapón sobre el envase, dejándolo perfectamente cerrado, realizándose la operación de forma manual o automática [6].

I.2.3. Efluentes líquidos contaminantes de la almazara.

Con la adopción del proceso de dos fases o salidas se obtienen principalmente dos corrientes de generación de efluentes líquidos contaminantes, que son las aguas de lavado de aceitunas y de aceite, cuya segregación es obligada. El agua de lavado de aceite, tiene una composición porcentual parecida al alpechín ya que realmente procede de los residuos de agua de vegetación que quedan en el aceite, aunque mucho más diluida [7].

En el alpechín destacan en su composición un alto contenido en azúcares, que pueden representar entre un 30 y un 60 por 100 de la materia orgánica, y las sustancias nitrogenadas del 10 al 24 por 100. Del resto de materia orgánica cabe destacar los polifenoles que supone entre un 1 y un 2 por 100. De entre la composición inorgánica destaca el elevado contenido en sales potásicas (60–70 por 100) y del resto, el contenido en sulfatos, fosfatos y cloruros de calcio y hierro. El alpechín presenta un elevado poder tampón y un complejo sistema redox. La presencia de polifenoles le confiere una elevada capacidad antimicrobiana que inhibe el desarrollo de la flora responsable de los procesos de autodepuración. En general presenta una actividad fitotóxica sobre el poder germinativo de las plantas [5].

Es evidente que la composición del alpechín, en el sistema de tres fases, procede de la extracción acuosa de los componentes del aceite y de la propia agua de vegetación de la aceituna. En el sistema de dos fases, al emplearse teóricamente menos agua de proceso, parte de estas sustancias, mayoritariamente de carácter orgánico y poco polar quedan en el aceite y en el alpeorujo, mientras que las sustancias de carácter polar e hidrófilo pasaran al agua de lavado del aceite en la centrifuga vertical. Cabe esperar por tanto que estas aguas de lavado tengan una composición cualitativa similar a los alpechines pero porcentualmente menor en su concentración, ya que gran parte de los compuestos han quedado con los orujos [5].

En las aguas de lavado del sistema de dos fases es de esperar la presencia de compuestos polifenólicos. Una de las características de estos es su persistencia, debida a su dificultad de degradación en las condiciones ambientales normales, ni por vía biológica ni por vía química. En concentraciones moderadas suelen ser tóxicos para la fauna y la flora acuática [8]. Por ello, las aguas residuales de determinadas industrias se degradan muy mal por procesos biológicos (aerobios y anaerobios) [9].

Además de la toxicidad y persistencia de algunos de los compuestos orgánicos (polifenoles y organohalogenados) presentes en los efluentes líquidos de las almazaras, existe una normativa que obliga a la reducción de la concentración de indicadores globales, como la demanda química de oxígeno (DQO) y sólidos en suspensión (SS) en estos para que dejen de ser considerados como contaminantes y puedan ser reutilizados o vertidos.

I.3. Aguas de lavado de aceitunas y de aceite.

I.3.1. Antecedentes de las aguas residuales generadas en las almazaras.

Tradicionalmente las aguas procedentes de las almazaras se vertieron a los cauces de los ríos sin considerar el posible daño que podría causar al medio acuático, hasta que en los años 1956 y 1957, con el fin de determinar la contaminación del río Guadalquivir y sus afluentes más importantes (Genil, Guadalbullón y Guadajoz), se tomaron numerosas muestras en distintos puntos de sus cauces, en los meses de enero y junio, para observar las diferencias de contaminación entre la época del vertido de alpechines y aquella en que el río está libre de este tipo de aguas residuales [10].

Por los datos obtenidos, se vio que en aquel tiempo el alpechín no producía, en general, una contaminación grande [11].

La eliminación de las aguas residuales de las almazaras se hacía, casi en su totalidad, por descarga directa o indirecta en los arroyos y ríos sin que hasta cerca de los años 80 causara daños graves a los seres que los habitaban (flora y fauna acuáticas) o a los que los utilizaban (personas y animales) [11].

A principios de los años 80, se sobrepasó la capacidad de autodepuración de estos ríos, dando lugar a que la mayor parte de sus cuencas se encontrarán fuertemente contaminadas y en algunos tramos de sus cauces existieran condiciones anaerobias, lo que motiva el mal olor de las aguas. La existencia de nuevos vertidos industriales, el aumento de las aguas residuales no depuradas de las zonas urbanas, los caudales más bajos de los ríos a consecuencia períodos de sequía cada vez más largos y de una regulación más estricta de los mismos, han hecho que los vertidos estacionales de una industria que existía con anterioridad a la época de los romanos se convirtiera en una pesadilla, ya que rompió el equilibrio biológico que existía con anterioridad en la mayoría de los cursos de agua de la cuenca del Guadalquivir [10].

En el año 1981 el Gobierno prohibió el vertido de las aguas residuales procedentes de las almazaras en los ríos y concedió subvenciones para la construcción de balsas de almacenamiento y evaporación de las aguas [12].

Esta medida de balsas de evaporación, resulto beneficiosa para la mejora de la calidad de las aguas de los ríos. Sin embargo, en la campaña 1986-1987 se detectaron casos de vertidos de aguas procedentes de almazaras, debido a deficiencias de algunas balsas, principalmente debido a su capacidad de almacenamiento de aguas, ya que por aquel entonces se cambió del sistema clásico de extracción de aceite a sistemas continuos, lo que trajo consigo el aumento, al doble, del volumen de agua residual generado en las almazaras. Al mismo tiempo, la propuesta de balsas, tuvo el inconveniente adicional de que el almacenaje, durante periodos prolongados de las aguas, provocaba la emanación de malos olores, generando un problema adicional para los habitantes cercanos a las balsas.

Ambos problemas, la incapacidad de almacenar el agua y la generación de malos olores, hizo que se desarrollara en 1989 el proyecto “Evaluación Técnica y Económica de los diferentes procesos de eliminación y tratamiento de aguas residuales procedentes de almazaras”. Durante las campañas 1990-1991 y 1991-1992 se probaron métodos basados en distintas tecnologías. La baja eficiencia y los altos costes de inversión y mantenimiento de los métodos ensayados hacen que su adopción haya sido prácticamente nula.

Durante la campaña 1991-1992 apareció en el mercado un nuevo sistema de extracción de aceite por centrifugación en el que se emplea pequeñas cantidades de agua caliente y se producen fundamentalmente dos fases, aceite y orujo. Éste es denominado Sistema Ecológico, porque no produce alpechín y ahorra agua (del 65 al 70 por 100) y la energía necesaria para calentarla. Los volúmenes de efluentes de las almazaras que han adoptado este sistema son del orden del 20 al 40 por 100 de los producidos en las que utilizan el sistema de tres fases y su carga contaminante es del orden del 6 al 15 por 100 de la de los alpechines [13]-[15].

En las *tablas I.1* y *I.2*, se muestran datos comparativos de las características de los procesos de extracción 3 y 2 fases, donde se corrobora el ahorro de agua y la menor carga contaminante que tiene el Sistema Ecológico, anteriormente mencionada.

Tabla I.1. Caudales de los diferentes efluentes del proceso [16].

Efluente (L/kg)	Proceso de 3 Fases	Proceso de 2 Fases
Lavado de aceituna	0,09	0,05
Decanters	0,90	0,00
Centrifuga vertical	0,20	0,15
Limpieza	0,05	0,05
Total	1,24	0,25

Tabla I.2. Composiciones de los diferentes efluentes del proceso [16].

Procedencia del agua	Parámetros según sistema de elaboración					
	Proceso de 3 Fases			Proceso de 2 Fases		
	Sólidos (%)	Aceite (%s.h)	DQO (g/kg)	Sólidos (%)	Aceite (%s.h)	DQO (g/kg)
Lavado de aceituna	0,51	0,14	7,87	0,54	0,10	0,87
Centrifuga vertical agua	6,24	0,96	73,82	0	0	0
Centrifuga vertical aceite	0	0	0	1,43	0,57	1,17
Efluente final	4,86	0,31	68,61	2,82	0,29	2,25

En el sistema ecológico, la mayor parte del agua de vegetación del fruto se incorpora al orujo, aumentando su grado de humedad respecto al del sistema de tres fases. Este nuevo residuo sólido que se denomina alpeorujo o alperujo, se caracteriza por su grado de humedad (del 55 al 60 por 100) y por su contenido en compuestos orgánicos, principalmente azúcares y pectinas, procedentes del agua de vegetación.

La calidad del aceite producido por el sistema de dos fases es superior a la del sistema de tres fases porque mantiene gran parte de las sustancias aromáticas del fruto y es más estable a la oxidación, siendo similar en estos aspectos al obtenido por el sistema clásico de presión [14] y [17].

El Sistema Ecológico ha sustituido progresivamente a los otros sistemas. Durante la campaña 1991-1992 se había instalado en 20 almazaras y durante la campaña 1992-1993 habían en funcionamiento 50 plantas de dos fases. En la campaña 1993-1994 aproximadamente el 30 por 100 de la aceituna se molturó por este sistema y el número de proyectos para instalaciones de dos fases subvencionados por el Ministerio de Industria ascendía a 135 [14] y [17]. En la actualidad la mayor parte de las almazaras han adoptado el sistema ecológico y se calcula que en España más del 90 por 100 de las aceitunas se procesan por este sistema, con la consiguiente reducción del problema medioambiental de los alpechines, aunque todavía no se le ha dado una solución al

continuar las almazaras empleando las balsas de almacenamiento para su posterior evaporación, un ejemplo de esto es el que se muestra en la *figura I.12*.



Figura I.12. Balsa de almacenamiento con sistema de evaporación forzada mediante aspersion.

I.3.2. Características de aguas de lavado de aceitunas y de aceite.

El agua de vegetación de la aceituna representa del 45 al 50 por 100 del fruto, que se une junto con el agua de proceso. Es un líquido de color rojizo oscuro y contiene en suspensión restos de tejidos blandos de la pulpa, mucílagos, pectinas, aceite, etc. Todo ello en forma de una emulsión relativamente estable [18].

Sus características y composición son muy variables dependiendo de:

- Condiciones edáficas del suelo.
- Condiciones climáticas de la zona productiva.
- Condiciones varietales y cultivares del olivo.
- Época de recolección.
- Tipo de proceso mecánico empleado en la obtención de aceite y cantidad de agua empleado en el mismo.

A diferencia de las aguas residuales urbanas, cuyas características son similares de una población a otra, los vertidos industriales son muy diversos y necesitan una investigación para cada tipo de industria (e incluso para cada industria concreta) para una correcta caracterización del vertido. Teniendo en cuenta la posibilidad de

segregación de vertidos y tratamientos separados; los caudales y sus variaciones temporales (continuos/discontinuos, variación a lo largo del día, etc); los contaminantes presentes en los vertidos, y sus variaciones periódicas.

En la *tabla I.3.* se reflejan los valores encontrados para los parámetros analizados en algunas de las aguas residuales de máquinas de lavado de aceitunas examinadas durante la campaña 2002-2003.

Tabla I.3. Parámetros de aguas de lavadoras de aceituna [5] y [7].

Muestra	pH	Sólidos totales (%)	Cenizas (%)	Materia Orgánica (%)	Sólidos Suspendedos (%)	Sólidos Sedimentados (%)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	DQO (mg O ₂ /L)
1 (Co)	6,34	0,27	0,17	0,1	n.s.f.	n.d.	500	809,7
2 (Co)	5,65	0,49	0,27	0,22	n.s.f.	n.d.	1.820	4.858,3
3 (Co)	6,22	0,23	0,07	0,15	0,005	0,225	348	1.639,6
4 (Co)	6,66	0,18	0,08	0,10	0,006	0,174	148	222,6
5 (J)	6,02	0,28	0,21	0,07	0,006	0,274	121	809,7
6 (Co)	6,03	0,87	0,53	0,34	n.s.f.	n.d. (Flot.)	1.145	4.494,0
7 (Co)	4,32	0,87	0,25	0,62	n.s.f.	n.d.	350	7.522
8 (Co)	5,29	0,82	0,09	0,11	n.s.f.	n.d.	2.685	6.800
9 (Co)	5,77				0,005	0,225	348	1.639
10 (J)	5,30	0,62	0,18	0,20	0,002	0,143	1.900	2.226
11 (J)	6,00	0,47	0,22	0,08	0,004	0,270	300	810,1

n.s.f. = No se observa separación de fases después de una hora
n.d. = No se detecta sedimentación
Flot. = Se observa flotación con una capa superficial

Se deduce que, en general, la mayor parte de los sólidos totales presentes son de carácter mineral al ser el porcentaje de cenizas superior al porcentaje de materia orgánica. Sólo en un caso se detecta flotación, es decir una capa sobrenadante cuya composición, tan sólo “de visu”, denota que es aceite procedente probablemente de la exudación de aceitunas rotas o dañadas.

En la *tabla I.4.* se encuentran los valores de los parámetros analizados para aguas de centrifugas de las mismas almazaras para las que se tomaron muestras de aguas de lavado de aceituna.

Tabla I.4. Parámetros de aguas de centrifugas verticales [5] y [7].

Muestra	pH	Sólidos totales (%)	Cenizas (%)	Materia Orgánica (%)	Sólidos Suspendidos (%)	Sólidos Sedimentados (%)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	DQO (mg O ₂ /L)
1 (Co)	5,69	0,18	0,04	0,14	n.s.f.	n.d.	790	2.874,5
2 (Co)	5,40	0,15	0,05	0,10	n.s.f.	n.d.	520	5.935,2
3 (Co)	5,67	0,24	0,04	0,20	n.s.f.	n.d.	465	3.805,7
4 (Co)	5,73	0,33	0,07	0,26	n.s.f.	n.d.	690	4.230,7
5 (J)	5,11	1,47	0,05	1,42	n.s.f.	n.d.	915	12.078,2
6 (Co)	5,16	0,59	0,10	0,49	n.s.f.	n.d.	790	10.931,2
7 (Co)	5,13	1,00	0,136	0,91	n.s.f.	n.d.	2.040	8.000
8 (Co)	4,81	0,82	0,095	0,72	n.s.f.	n.d.	2.685	6.935
9 (Co)	5,89	0,34	0,082	0,26	n.s.f.	n.d.	2.860	14.100
10 (J)	5,70	0,35	0,080	0,28	n.s.f.	n.d.	690	4.230
11 (J)	5,16	1,49	0,090	1,47	n.s.f.	n.d.	2.230	11.080

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

Como cabría esperar, en muchos casos la cantidad de sólidos totales es menor que en el agua de lavado y porcentualmente en este caso es mayor la materia orgánica que la mineral. La mayor cantidad de materia orgánica de esta agua es debida a la propia composición del aceite, y deben ser ricas en compuestos antioxidantes naturales, recalcitrantes a su degradación microbiana y por tanto difícilmente su concentración se reflejará en las cifras de DBO y si por el contrario en las de DQO.

En la *tabla I.5.* se muestra el contenido fenólico de algunas de estas aguas de centrifugas, que esta dentro de los límites esperados y que con independencia de variedades, depende del índice de maduración, y del caudal utilizado en el lavado del aceite, siendo este parámetro determinante para el seguimiento de cualquier tratamiento de aguas.

Tabla I.5. Contenido fenólico en aguas de centrifuga [5] y [7].

Muestra	Fenoles totales (mg/L)
5 (J)	157
1 (Co)	373
2 (Co)	86

En la *tabla I.6.* se muestran los resultados encontrados para los análisis de pesticidas en algunas aguas de lavadora de aceituna. Los resultados están muy por

debajo de los límites permitidos para los aceites, como cabría de esperar, del orden de $\mu\text{g/L}$.

Tabla I.6. Contenido de fitosanitarios más habitualmente encontrados en aguas de lavadora. [5] y [7].

Muestra	Simazina ($\mu\text{g/L}$)	Diuron ($\mu\text{g/L}$)	pp-DDE ($\mu\text{g/L}$)
1 (Co)	N.D.	0,11	0,06
2 (Co)	0,84	16,05	0,09

Con objeto de guardar la confidencialidad, no se indica el nombre o razón social de la empresa ni la marca de los aparatos que utilizan en el proceso. Tan sólo se indica la procedencia, provincia de Córdoba (Co) o de Jaén (J) [5] y [7].

I.3.4. Normativa para la reutilización del agua.

En lo que respecta a la Normativa existente que afecta a las almazaras, hay que distinguir que por un lado está el agua consumida en las almazaras y por otro el agua residual generada.

Las almazaras, al encontrarse dentro de la categoría de Industrias Agroalimentarias, deben de cumplir con respecto al agua empleada con el Real Decreto 140/2003 (Boletín Oficial del Estado (BOE), número 45, 7 de febrero de 2003), por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Entendiendo también como agua de consumo humano, todas aquellas aguas utilizadas en la industria alimentaria para fines de fabricación, tratamiento, conservación o comercialización de productos o sustancias destinadas al consumo humano, así como a las utilizadas en la limpieza de las superficies, objetos y materiales que puedan estar en contacto con los alimentos.

El agua residual de las almazaras se considera, según su carga contaminante, como vertido no permitido por lo que queda totalmente prohibido verter o permitir que se viertan directa o indirectamente a la Instalación Pública de Saneamiento, aguas procedentes de almazaras, a menos que se cumplan las exigencias de los siguientes

valores (salvo en los casos en que viertan en cuencas de abastecimiento, cotos trucheros o zonas de baño):

Tabla I.7. Valores límites para verter a cauces públicos [19].

Parámetro o sustancia	Valor limite
pH	6-9
Sólidos en suspensión (mg/L)	35
DBO ₅ (mg de O ₂ /L)	25
DQO (mg de O ₂ /L)	125
Conductividad (μS/cm)	2.000
Amoniaco (mg/L NH ₄)	15
Aceites y grasas (mg/L)	20

En Andalucía la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, encargada de la administración y control del dominio público hidráulico y de la administración y control de los aprovechamientos de interés general, ha emitido resoluciones en los últimos años acerca de esparcimiento de aguas de lavado de almazaras tal y como sigue:

“El proceso de extracción de aceite de oliva en las Almazaras existentes en la Cuenca del Guadalquivir, tras el cambio generalizado al sistema continuo de dos fases, genera hoy como principales excedentes fluidos las aguas de lavado de aceitunas y las procedentes del lavado de aceites. Su eliminación supone un problema muy importante desde el punto de vista de la Calidad de las Aguas, ya que al producirse cosechas record en años sucesivos, los sistemas tradicionales de eliminación por evaporación natural desde balsas se han mostrado insuficientes para el objeto pretendido de evaporación, con generación de excedentes que se han acumulado para siguientes campañas y poniendo de manifiesto su dudosa utilidad como único sistema de eliminación.

El sistema habitual de procesar ambas aguas de lavado, aceituna y aceite, ha sido mezclarlas en una balsa de regulación y posterior esparcimiento sobre terreno agrícola de forma no reglada. En las campañas de muestreo realizadas por diversos organismos se ha puesto de manifiesto que, a pesar de la gran variabilidad existente, las aguas de lavado de aceitunas disponen de una carga orgánica inferior al resto de aguas que se generan. Además constituyen la mayor parte del volumen de agua residual generada”.

Durante las campañas de 2002 a 2006 se han producido Resoluciones de la Presidencia del Organismo de Cuenca, limitando los parámetros de emisión de las aguas a esparcir e imponiendo condiciones funcionales de separación de las distintas aguas de lavado, de aceituna y de centrifugas de aceite, con objeto de que a través de un plan de reducción, pueda adecuarse en próximos años, las aguas esparcidas a las condiciones de reutilización.

Por todo lo anteriormente expuesto, y siguiendo el proceso del Plan de Reducción iniciado en el esparcido de este tipo de agua exclusivamente sobre superficies de carácter agrícola, ha procedido durante los últimos años a resolver:

1. Autorizaciones durante los meses de junio, julio, agosto y septiembre de esparcimientos de las aguas de lavado, existentes en las balsas con las siguientes condiciones:

a) Petición de riego, junto a la analítica del contenido de la balsa a eliminar realizada por empresa colaboradora, responsabilizándose ésta de la toma de muestras y análisis y controlando al menos los parámetros pH, SS, y DQO.

Tabla I.8. Resoluciones de la Comisaría de Aguas de la C.H.G.
Parámetros no deberán superarse para recibir la autorización de esparcimiento.

Parámetro	Año			
	2.002	2.003	2.004	2.006
pH	6 - 9	6 - 9	6 - 9	6 - 9
Sólidos Suspensión (mg/L)	600	500	500	500
DQO (mg de O ₂ /L)	2.500	2.000	1.500	1.000
DBO ₅ (mg de O ₂ /L)	2.000	-----	-----	-----

b) Que se garantice superficie regable suficiente como para que no se produzcan escorrentías. Sólo se podrán autorizar riegos con dotación de 30 m³/ha, que podrán repetirse espaciados con al menos 7 días de intervalo en caso de que haya desaparecido, de forma visual la humedad de la superficie.

c) Se obliga a comunicar a esta Confederación un programa y calendario de riegos, de

modo que en las fechas fijadas para el esparcimiento puedan estar presentes funcionarios de este Organismo de Cuenca.

2. Será condición indispensable la existencia en la almazara de infraestructura suficiente para la separación de las aguas de lavado de aceitunas del resto de efluentes, lo que será comprobado por la inspección de este Organismo.

3. Por los servicios técnicos de la Comisaría de Aguas se procederá a instrumentar la documentación a recabar en orden al cumplimiento de esta Resolución.

Lo último legislado acerca aguas residuales ha sido recogido en el Real Decreto 1620/2007, (BOE número 294, 8 de diciembre 2007), donde se establece el régimen jurídico para la reutilización de las aguas depuradas de acuerdo con el artículo 109.1 del Texto Refundido de la Ley de Aguas, aprobado por el Real Decreto Legislativo 1/2001, (BOE 176, de 24 de julio 2001). Donde introduce el concepto de aguas regeneradas *“aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso que se destinan”*.

En el anexo I.A. del Real Decreto 1620/2007 se recogen los usos admitidos para la reutilización de aguas y los criterios de calidad que estas deben tener y en el apartado 2.3 c) muestra la calidad requerida para usos agrícolas, y en concreto “Riego de cultivos industriales no alimentarios, viveros, forrajes ensilados, cereales y semillas oleaginosas”. La *tabla I.9.* que a continuación se muestra, contiene los requisitos que figuran en el mencionado anexo I.A. para los usos del apartado 2.3. c).

Tabla I.9. Criterios de calidad para la reutilización de aguas en riego de cultivos industriales no alimentarios, viveros, forrajes ensilados, cereales y semillas oleaginosas. Real Decreto 1620/2007.

Parámetro	Valor Máximo Admisible
Conductividad	3,0 <i>dS/m</i>
Relación de Adsorción de Sodio (RAS)	6 <i>meq/L</i>
Boro	0,5 <i>mg/L</i>
Arsénico	0,1 <i>mg/L</i>
Berilio	0,1 <i>mg/L</i>
Cadmio	0,01 <i>mg/L</i>
Cobalto	0,05 <i>mg/L</i>
Cromo	0,1 <i>mg/L</i>
Cobre	0,2 <i>mg/L</i>
Manganeso	0,2 <i>mg/L</i>
Molibdeno	0,01 <i>mg/L</i>
Níquel	0,2 <i>mg/L</i>
Selenio	0,02 <i>mg/L</i>
Vanadio	0,1 <i>mg/L</i>
Nematodos Intestinales	1 huevo/10 L
Escherichia Coli	10.000 UFC/100 mL
Sólidos en Suspensión	35 <i>mg/L</i>
Turbidez	No se fija límite

Los organismos de cuenca, en las resoluciones por las que otorguen las concesiones o autorizaciones de reutilización, podrán fijar valores para otros parámetros o contaminantes que puedan estar presentes en el agua regenerada o lo prevea la normativa sectorial de aplicación al uso previsto para la reutilización.

Este Real Decreto tiene el carácter de legislación básica sobre sanidad y medio ambiente, de aplicación en las cuencas hidrográficas, cuya gestión corresponde a la Administración General del Estado. Desde el 1 de enero de 2009, cuando se hizo efectivo el traspaso de competencias de la Cuenca Hidrográfica del Guadalquivir al ejecutivo autonómico, uniéndose así a la gestión de la Cuenca Mediterránea y Atlántica por parte de la Administración autonómica mediante la Agencia Andaluza del Agua, no ha habido ninguna resolución en lo que respecta a la reutilización de aguas procedentes de almazas.

I.3.5. Calidad del agua para el riego.

Los objetivos principales del riego son suministrar la humedad necesaria para el crecimiento y desarrollo de las plantas (que incluye el transporte de nutrientes), y diluir (y en su caso lixiviar) las sales existentes en el suelo. Además el riego produce unos efectos beneficiosos como es el crear un ambiente favorable para el crecimiento de las plantas (al hacer bajar las temperaturas de suelo y ambiente en verano, e impedir o al menos retrasar la bajada de las mismas hasta niveles críticos para las plantas en invierno, cuando existen problemas de heladas).

Mediante el riego se intenta suplir el déficit de humedad existente en muchas regiones a causa del desequilibrio entre la evapotranspiración de los cultivos y la precipitación atmosférica.

Por lo que el riego es el aporte artificial de agua al suelo, con el objetivo de suministrar la humedad necesaria para el desarrollo y el crecimiento de las plantas [20].

El conocimiento de la calidad de riego es fundamental a la hora de implantar un regadío, ya que en función de dicha calidad deben tenerse en cuenta aspectos fundamentales como:

- La elección del sistema de riego.
- El cultivo a regar.
- La variedad utilizar.
- Los diferentes componentes de la instalación de riego.
- El tipo de tratamientos que es preciso realizar al agua para poder regar con ella.

La calidad del agua de riego es un indicador cuyo conocimiento es necesario para un manejo adecuado del riego y del balance de sales en el bulbo, a la vez de establecer las oportunas medidas para evitar problemas de obturaciones de los emisores, así como evitar igualmente reacciones químicas no deseadas.

El United Salinity Laboratory Staff (USA) para evaluar la calidad de las aguas para riego utiliza los siguientes parámetros:

- 1 Salinidad.
- 2 Sodicidad.

- 3 Toxicidad por boro.
- 4 Concentración de CO_3Na_2 .

La clasificación de las aguas según las normas de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (Food and Agriculture Organization, FAO), se realiza en base al grado de restricción de su uso, utilizando tres criterios:

- 1 Salinidad.
- 2 Sodicidad.
- 3 Toxicidad iónica específica.

Así, en la *tabla I.10.*, se muestran los valores considerados como normales en los análisis de aguas de riego por la FAO.

Tabla I.10. Valores considerados como normales en los análisis de aguas de riego [21] y [22].

Concepto	Valor	Unidad	Valor	Unidad
Conductividad Eléctrica	0 – 3	<i>dS/m</i>		
Sales disueltas	0 – 2.000	<i>mg/L</i>		
Calcio	0 – 20	<i>meq/L</i>	0 – 400	<i>mg/L</i>
Magnesio	0 – 5	<i>meq/L</i>	0 – 60	<i>mg/L</i>
Sodio	0 – 40	<i>meq/L</i>	0 – 920	<i>mg/L</i>
Potasio	0 – 0,05	<i>meq/L</i>	0 – 20	<i>mg/L</i>
Cloruros	0 – 30	<i>meq/L</i>	0 – 1.065	<i>mg/L</i>
Sulfatos	0 – 20	<i>meq/L</i>	0 – 960	<i>mg/L</i>
Bicarbonatos	0 – 10	<i>meq/L</i>	0 – 610	<i>mg/L</i>
Carbonatos	0 – 0,1	<i>meq/L</i>	0 – 3	<i>mg/L</i>
N (NO_3^-)	0 – 10	<i>mg/L</i>		
N (NH_4^+)	0 – 5	<i>mg/L</i>		
P (PO_4^{3-})	0 – 2	<i>mg/L</i>		
Boro	0 – 2	<i>mg/L</i>		
pH	6 – 8,5			
Relación de Adsorción de Sodio	0 – 15			

Tabla I.11. Clasificación del agua para riego según la cantidad de sales disueltas.

Sales disueltas	Calidad		
	Buena	Media	Baja
<i>gramos / litro</i>	menos de 0,77	0,77 – 2,24	más de 2,24

Para hacerse una idea del orden de magnitud de la conductividad eléctrica del agua, a continuación se muestran los siguientes valores tomados como referencia:

Tabla I.12. Conductividad Eléctrica.

Tipo de agua	Conductividad Eléctrica (dS/m)
Agua de lluvia	0,15
Agua media de los ríos	0,40
Agua del mar	63
Agua de riego de salinidad media	0,75 – 2,25

Tabla I.13. Calidad del agua – salinidad.

Conductividad eléctrica (dS/m)	Calidad del agua	Peligro de salinidad
0 a 1	Excelente a buena	Bajo a medio
1 a 3	Buena a marginal	Alto
Mayor de 3	Marginal a inaceptable ¹	Muy alto
¹ para determinados cultivos		

Las concentraciones máximas de oligoelementos en el agua de riego recomendadas por FAO son las que se muestran en la tabla:

Tabla I.14. Concentraciones máximas recomendadas de oligoelementos en el agua de riego (FAO) [21] y [22].

Elemento	Concentración (mg/L)	Elemento	Concentración (mg/L)
Aluminio	5	Litio	2,5
Arsénico	0,1	Manganeso	0,2
Berilio	0,1	Molibdeno	0,01
Cadmio	0,01	Níquel	0,2
Cobalto	0,005	Plomo	5
Cromo	0,1	Selenio	0,02
Cobre	0,2	Vanadio	0,1
Flúor	1	Cinc	2
Hierro	5		

Las concentraciones elevadas de sodio en el agua de riego, en la disolución del suelo y en el complejo de cambio tienen un efecto tóxico directo sobre el desarrollo de las plantas cultivadas.

Para definir la tolerancia a la salinidad de un cultivo suele usarse el valor de conductividad eléctrica del extracto saturado del suelo, valor por encima del cual comienza a observarse caída del rendimiento (lo que se conoce como umbral de tolerancia). Aunque el olivo se le clasifica como una especie medianamente tolerante a la salinidad [23], se conoce poco sobre el comportamiento del cultivo en distintas condiciones de salinidad, así como la diferencia de respuesta entre variedades. Recientes estudios realizados empleando olivos jóvenes cultivados en pequeños contenedores de plástico han demostrado una respuesta diferencial, en cuanto al crecimiento, de las distintas variedades frente a la aplicación de aguas salinas [24]. La siguiente tabla muestra la tolerancia a salinidad de algunas de las variedades más cultivadas en España, Grecia e Italia.

Tabla I.15. Tolerancia de diferentes variedades de olivo al riego con aguas salinas [24].

Moderadamente sensibles	Moderadamente tolerantes	Tolerantes
`Pajarero´	`Gordal´	`Arbequina´
`Leccino´	`Manzanilla´	`Picual´
	`Hojiblanca´	`Lechín de Sevilla´
	`Frantoio´	
	`Koroneiki´	

Uno de los factores que se debe considerar crítico para determinar la respuesta productiva del olivo bajo condiciones de riego salino es la densidad de plantación. Al reducirse el crecimiento cuando se riega con aguas salinas, parece que en este caso podría recomendarse el empleo de mayor densidad de plantación que en condiciones de riego con agua de buena calidad [25].

En comparación con otras especies arbóreas, el olivo es más tolerante que los cítricos pero menos que la palmera.

Tous [26] cita que concentraciones de 2 g/L de NaCl son normalmente toleradas por el olivo y que algunas variedades toleran hasta 4 g/L. Otros autores afirman que el límite de tolerancia del olivo cuando se riega con aguas que contienen sólo cloruro sódico (NaCl) está en 8 g/L (12 dS/m aproximadamente). Sin embargo, podría tolerar

aguas con una conductividad eléctrica mayor si el NaCl sólo representa una pequeña proporción sobre las sales totales.

Considerando la tolerancia definida de acuerdo con los criterios de Mass y Hoffman [27], el umbral de tolerancia podría situarse alrededor de 4 dS/m para las variedades sensibles a salinidad y podría llegar a 6 dS/m en variedades más tolerantes, mientras que la disminución relativa del rendimiento podría estar en torno al 7,7–5,5 por 100 respectivamente por cada unidad (dS/m) de aumento de la conductividad eléctrica del extracto saturado.

En Andalucía se aprobó la Orden de 18 de julio de 2002, por la que se aprueba el Reglamento Específico de Producción Integrada de Olivar, donde se recomiendan prácticas de riego con las siguientes características:

Tabla I.16. Orden de 18 de julio de 2002, por la que se aprueba el Reglamento Específico de Producción Integrada de Olivar. Consejería de Agricultura y Pesca, Junta de Andalucía.

Parámetro	Valor
Conductividad	< 4 dS/m
Relación de Adsorción de Sodio	< 9 meq/L
Boro	< 2,5 mg/L
Bicarbonato	< 2,5 meq/L

I.4. Gestión de los efluentes líquidos de la industria oleícola.

I.4.1 .Tratamientos de depuración de aguas residuales industriales.

Con objeto de evitar el vertido a los cauces públicos, y sobre todo desde el momento de su prohibición, se han ensayado distintas alternativas para resolver el problema:

Fiestas [11], evaluó las balsas o lagunas de evaporación en 1977, llegando a que en estas se evaporaban el agua del alpechín sin producir demasiadas molestias por malos olores, siempre que dichas balsas no tengan más de 50 a 100 cm de profundidad, pues así no se producen fermentaciones anaerobias que son las causantes de los malos olores; el residuo seco se podía utilizar como abono por su contenido en K_2O (5-10 por

100) y en P_2O_5 (1-2,5 por 100). Lelmini *et al.* [28] señalaron que el sistema de las balsas dio algunos resultados, pero que sólo puede ser interesante para pequeñas almazaras aisladas.

También Fiestas [11], contemplo la posibilidad de verterlo sobre la tierra para utilizarlo como riego y abono. Cosa que en la actualidad necesitaría la autorización del Organismo de Cuenca, y este ha fijado unas condiciones para autorizar su empleo para riego, tal y como se recoge en el apartado *I.3.4. Normativa para la reutilización del agua*.

Otro modo de deshacerse del alpechín sería mediante la incineración. Arpino y Carola [29], proponían utilizar una torre de incineración. La planta fue construida en 1975, además presentaba la posibilidad de emplear como combustible orujo extraído. Esta medida tras la adopción por parte de las almazaras del sistema de dos fases, no es viable, ya que las aguas de vegetación generadas presentan concentraciones inferiores de materia orgánica dificultando la combustión.

Los métodos de depuración para su vertido a los cauces públicos sin que produzcan un aumento notable en su nivel de contaminación, fueron:

Entre otros procedimientos está el propuesto por Carrieri [30], de ultrafiltración a través de membranas de acetato de celulosa de diferente porosidad, acoplada a otros métodos de depuración (biológica, ósmosis inversa, destilación, etc.). En este sentido Pompei *et al.* [31], propusieron la depuración por ósmosis inversa, obteniendo una reducción elevada de DQO, efectuando el tratamiento con alpechín que ha estado almacenado cerca de tres meses.

Salgado de Olivera [32], propone un método basado en la ósmosis inversa precedida de una ultrafiltración con lo cual separa las proteínas y los hidratos de carbono de alto peso molecular. A continuación se efectúa la ósmosis inversa; la membrana retiene los aminoácidos, las vitaminas, los azúcares simples y una parte de las sustancias minerales (cerca del 1,8 por 100); el agua resultante sale casi exenta de elementos contaminantes. Presenta los inconvenientes de la formación de capas de geles casi impermeables en la cara interna de las membranas y que los soportes que emplea

tienen un elevado precio en el mercado. Por lo que en este caso, se debería hacer un pretratamiento.

Depuración química propuesta por Carola *et al.* [33]. Prevé una primera fase en la que el alpechín es conducido a una balsa de homogenización. Después se pasa por un filtro donde se retiene la parte más grosera. A continuación atraviesa una balsa de aspiración que es el pulmón del tratamiento depurativo. La depuración propiamente dicha consiste en pasar el alpechín por una columna de cloración que tiene la propiedad de oxidar, ya sea la sustancia orgánica en suspensión ya sea la que está en estado coloidal.

Otro procedimiento de depuración química sería el expuesto por Fiestas [11], que consiste en la precipitación con óxido de calcio, sales de hierro y aluminio que arrastran sustancias orgánicas al precipitar los hidróxidos que tienen una gran capacidad de absorción.

Además de las propuestas de procesos físicos y físico – químicos de depuración, también se ha investigado acerca de las posibilidades de los tratamientos biológicos, como fue la digestión anaerobia, que genera metano como consecuencia de la actividad metabólica de tres grupos de microorganismos en tres etapas:

1. Hidrólisis por bacterias hidrolíticas que catabolizan las moléculas orgánicas complejas y las transforman en unidades moleculares mas pequeñas.
2. Acetogénesis por bacterias acetogénicas que catabolizan las sustancias producidas por las primeras y las transforman en ácido acético e hidrogeno.
3. Metanogénesis por bacterias metanogénicas que producen metano a partir de acetato, o de dióxido de carbono e hidrógeno.

En base a ello, la materia orgánica del residuo se transforma en metano y en menor cuantía en el crecimiento de la biomasa, quedando aún sin degradar una fracción que depende del residuo a digerir.

En el caso del alpechín, el proceso en principio se realiza en dos etapas. En la primera se utiliza un predigestor para separar el aceite emulsionado y en la segunda se

utiliza una configuración de reactor apropiada [26].

La eficacia de depuración en anaerobiosis es el de 80 por 100 en DQO.

No obstante y como parece general en los procesos de depuración anaerobia, tanto el arranque como el tiempo de residencia hidráulico son elevados y por otra parte es necesario diluir el alpechín al 50 por 100 para que la elevada DQO y la composición no inhiban el propio desarrollo de las bacterias metanogénicas [34].

La casa BIOTECNOLOGIA ha desarrollado un proceso de depuración integral con aprovechamiento de subproductos que consta realmente de cuatro etapas.

1. Aireación con rotura de la emulsión y separación de aceite y una biomasa lipoproteica.
2. Biometanización con producción de metano.
3. Aireación.
4. Decoloración.

Por último los costos globales del proceso se estiman en $4,14 \text{ €/m}^3$ (valores para 1990).

La casa ALPECHIN S.A., realiza un pretratamiento anaerobio del alpechín aplicando un proceso de filtración y ósmosis inversa para la depuración final del efluente anaerobio [34].

También ha habido propuestas para la extracción de diversas sustancias y depuración simultánea. Como expuso Fedeli de la Estación Experimental de Industria del Aceite y de la Grasa de Milán, en la Reunión Internacional sobre valorización de subproductos del olivar, celebrada en Sevilla, en 1986 dos posibilidades en este sentido [34].

La primera en colaboración con Perialisi consiste en la mezcla de alpechín fresco con el orujo y posterior secado de la mezcla y extracción con disolventes. Se obtiene así "agua de evaporación" limpia, aceite y un residuo con una buena composición para su uso como pienso.

El segundo de ellos, más complejo está basado en la extracción de sustancias diferenciadas de posterior aplicación, tras varias separaciones por extracción.

En la mencionada ponencia se hace un estudio comparativo de varios procesos desde el punto de vista económico, de rendimiento depurador y de factibilidad [34].

De entre todas las alternativas propuestas para la gestión de los efluentes líquidos, la opción que se más se extendió fue la utilización de balsas de almacenamiento para su posterior evaporación durante los meses de verano.

I.4.2. Utilización de balsas.

A partir de la prohibición del vertido de aguas residuales procedentes de las almazaras en los ríos 1981, Real Decreto 3499/1981, (4 de Diciembre, sobre Medidas para evitar en la Cuenca del Rio Guadalquivir la Contaminación de las aguas por residuos de las Fabricas almazaras, BOE número 38, del 13 febrero de 1982), se impulso la construcción de balsas de almacenamiento y evaporación de las aguas como medida para dar salida a los casi 1 millón de metros cúbicos que se generaban anualmente. Aún así se detectaron casos de vertidos procedentes de almazaras en los años 1986-1987.

En el Real Decreto 3499/1981 y en la Orden de 9 de junio de 1982 (BOE número 141, del 14 de junio de 1982), declaraban de utilidad pública la construcción de las mismas, estableciendo los cauces para su financiación, para evitar los vertidos. Se construyen más de 1.000 balsas, lo que trae como consecuencia la disminución del volumen de vertido en los tres o cuatro años posteriores. No obstante esta medida se ha demostrado insuficiente:

- Por pequeña capacidad de evaporación. Las balsas usualmente se construyen para la capacidad de una cosecha normal o media, pero no para una punta y además con mayor profundidad de la debida (ahorro de terreno).
- Deficiente construcción y estado de conservación (filtraciones, taludes deteriorados, etc.).
- Producción de olores y peligro de filtraciones a horizontes inferiores [34].

Por otra parte implican la necesidad de disponer de terrenos próximos a las almazaras para evitar el transporte.

Las balsas se construyen con una profundidad de entre 0,5 y 1 m para conseguir la evaporación total antes del verano. El residuo seco resultante se recoge con palas excavadoras y se puede utilizar como fertilizante. A las balsas se les puede agregar residuos agrícolas o forestales para la obtención de compost.

De cualquier forma parece que el terreno queda inservible por impermeable y salino a no ser que se utilicen plásticos de recubrimiento [34].

Con objeto de mejorar la evaporación y por tanto disminuir la superficie de terreno necesaria para las balsas y asegurar la completa eliminación por cosecha se han desarrollado y puesto en práctica varios sistemas de evaporación forzada. De entre ellos se puede destacar:

- Hidrobomba eólica de ALAYCO.
- Evaporación mejorada de NUCLEOS DE INTERFASE S.A.

La primera es una turbina movida por el viento. Flota en la superficie de la balsa aunque está anclada y solo se desplaza acompañando las variaciones de nivel. Al girar, hace funcionar, por aspiración unos aspersores que pulverizan sobre la superficie de la balsa, mejorando la evaporación y facilitando la oxigenación con disminución de los olores.

Se estima un coste de $0,24 \text{ €/m}^3$ evaporado y una producción de $2.000 \text{ m}^3/\text{máquina}$.

El sistema de NUCLEOS DE INTERFASE está basado en aumentar la superficie de transferencia o intercambio aire - líquido empleando para ello unos "panales" construidos de enrejado plástico sobre los que se riega el alpechín. Con un volumen de panel de $2,8 \text{ m}^3$ se consigue una superficie de intercambio de 560 m^2 , favoreciendo la capacidad de absorción de agua por el aire ambiente. Se estima un costo de $4,21 \text{ €/m}^3$ más $1,5 \text{ kWh/m}^3$ [34].

Como se ha mencionado con anterioridad, durante las campañas 1990-1991 y 1991-1992 se probaron métodos basados en distintas tecnologías. La baja eficiencia y los altos costes de inversión y mantenimiento de los métodos ensayados hicieron que su adopción haya sido prácticamente nula. Fue la aparición del sistema de extracción de aceite de dos fases durante la campaña 1991-1992, el que realmente proporciono a las industrias del sector una medida para reducir los volúmenes de efluentes de las almazaras. Asumiendo estas, casi en su totalidad este proceso de elaboración, con el consiguiente descenso de la cantidad de aguas residuales y la carga contaminante de las mismas.

Con la adopción del sistema Ecológico se tuvieron que reorientar las líneas de investigación referentes al tratamiento de las aguas residuales, ya que con este proceso, las características de las mismas son distintas a las generadas con el sistema de tres fases. Las almazaras continuaron empleando balsas de evaporación.

Recientemente la Administración Central del Estado ha decretado las condiciones que se deben cumplir para el establecimiento de balsas de almacenamiento, para distintas actividades industriales entre las que se encuentran las almazaras e industrias de aderezo de aceitunas, ya que el uso de las mismas sigue siendo empleado como medida provisional hasta que promueva un proceso de depuración eficaz y que requiera poco esfuerzo económico.

Decreto 281/2002, de 12 de noviembre (BOJA número 152, del 26 diciembre 2002), por el que se regula la autorización y control de los depósitos de efluentes líquidos o de lodos de actividades industriales, mineras y agrarias. Establece los requisitos que deben ser exigidos en el proyecto de construcción explotación, abandono y clausura de los depósitos.

Decreto 167/2005, de 12 de julio (BOJA número 137, del 15 de julio 2005), por el que se modifica el anterior “La aplicación del citado Decreto 281/2002 ha puesto de manifiesto que la mayor parte de los depósitos de las almazaras e industrias de aderezo de aceitunas, ni por el volumen de efluentes, ni por la peligrosidad de los mismos, deben estar sometidos al mismo régimen que los de otras actividades industriales con un mayor riesgo ni, por tanto, estar incluidos en las mismas condiciones, en su ámbito

de aplicación. Asimismo, en relación con las actividades previstas en su artículo 2, en lo que se refiere a las explotaciones agrarias, se ha constatado que en la mayor parte de los casos, debido a las características de las mismas, obliga a realizar inversiones superiores a su propia capacidad productiva”.

Excluye:

“Los depósitos de evaporación de efluentes procedentes de actividades agroalimentarias cuyo vaso se encuentre debidamente impermeabilizado, tengan una diferencia de altura, entre el fondo y la cota superior máxima de la lámina de efluente o lodo de la balsa, menor de 2 metros, y con un resguardo mínimo, entre la superficie de la lámina y la coronación del dique, de 50 centímetros, con capacidad de almacenamiento inferior a 5.000 metros cúbicos y que los efluentes líquidos que almacenen no tengan la consideración de residuos peligrosos, según la lista de residuos peligrosos aprobada mediante la Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, y se encuentren incluidos en el proyecto requerido para la inscripción de la industria en el Registro de Industrias Agroalimentarias de Andalucía”.

I.4.3. Tratamientos terciarios o avanzados.

En la *figura I.14.* se muestra el intervalo de aplicación de las diferentes tecnologías de tratamiento de aguas residuales dependiendo del caudal de tratamiento y de la carga orgánica. Se observa que los procesos de oxidación biológica resultan los más versátiles en el tratamiento de aguas residuales industriales, en tanto la concentración de materia orgánica sea elevada (hasta 600 mg/L de carbono orgánico total, COT).

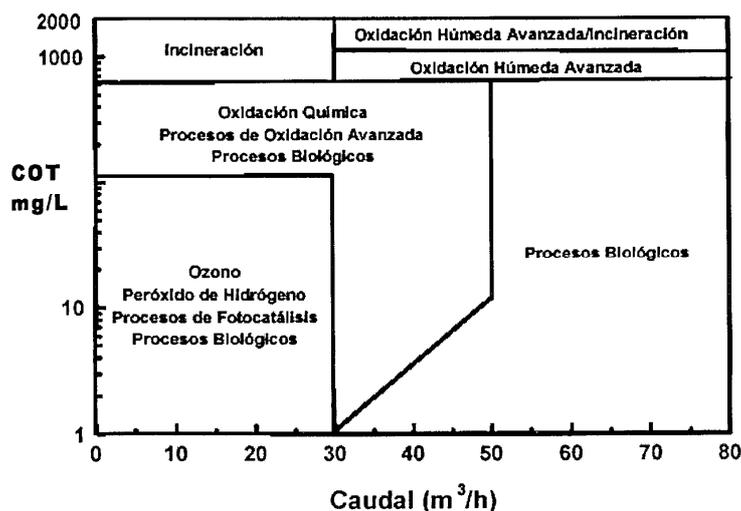


Figura I.14. Intervalo de aplicación de los diferentes procesos de oxidación de la materia orgánica.

En general, para tratar caudales (o volúmenes) pequeños, y concentraciones no muy elevadas una alternativa plausible es la de los procesos o tecnologías de oxidación avanzada (Advanced Oxidation Processes, AOP's). Su gran utilidad está centrada en el procesamiento de aguas residuales resistentes a los tratamientos convencionales.

La regulación, cada vez más estricta, ha impulsado, en la última década, el desarrollo de estas nuevas o poco conocidas tecnologías de purificación (AOP's).

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades físico – químicas de las aguas o efluentes a tratar [35]. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activo u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por la ley o para el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de los AOP's, muy poco aplicados y poco difundidos. La mayoría de los AOP's pueden aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala y mas aun cuando se trata de aguas contaminadas con compuestos orgánicos, como son en general las de la industria alimentaria y en concreto las de la industria oleícola que ahora nos concierne. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales,

pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por desactivación de bacterias y virus.

Los AOP's [35]-[39], se basan en procesos físico – químicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze *et al.* [36], [40] y [41], quienes definieron los AOP's como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias con alto poder oxidativo, principalmente el radical hidroxilo (HO[·]). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunos AOP's, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

Los AOP's, se pueden clasificar en aquellas que implican procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

Tabla I.17. Clasificación de procesos o tecnologías de oxidación avanzada.

Procesos de Oxidación Avanzada	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
* Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	* Oxidación en agua sub/ y supercrítica
* Ozonización con peróxido de Hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	* Procesos fotoquímicos
* Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) y relacionados	* Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
* Oxidación electroquímica	* UV/peróxido de hidrógeno
* Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	* UV/O ₃
* Plasma no térmico	* Foto-Fenton y relacionadas
* Descarga eléctrica – Ultrasonido	* Fotocatalisis heterogénea

Existen otras tecnologías que pueden incluirse también entre los AOP's, como el tratamiento con barreras permeables reactivas de hierro metálico [42] y [43], y la oxidación con K₂FeO₄ (Fe(VI)) [44]. Sin embargo, sólo nos referiremos a aquellas

tecnologías que involucran principalmente al radical HO[•]. A continuación se resumen las ventajas de estas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales.

Ventajas de los Procesos de Oxidación Avanzada.

- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies altamente oxidantes, no llegan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Normalmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o gestión.
- Son muy útiles para contaminantes recalcitrantes que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Permiten transformar contaminantes recalcitrantes en productos tratables, luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activo), sino que lo transforman químicamente.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, $\mu\text{g/L}$).
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Los AOP's son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores [45].

La eficiencia de estas técnicas se explica ya que los procesos involucrados poseen una mayor facilidad desde un punto de vista termodinámico y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical

hidroxilo, HO \cdot . Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar entre $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos como el O $_3$.

Desde el punto de vista de los potenciales de oxidación de distintas especies, después del flúor, el radical hidroxilo es el oxidante más energético. También hay gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono. De todos modos, se debe destacar que, para ser eficientes, los AOP's deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

Tabla I.18. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes [35].

Oxidante	Potencial de oxidación estándar (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo (HO \cdot)	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,77
Permanganato	1,67
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,50
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoyodoso	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

I.4.4. Procesos de oxidación avanzada.

Investigaciones han demostrado que las limitaciones en cuanto a velocidad de reacción pueden eliminarse y los costes pueden reducirse, utilizando combinaciones de oxidantes o de oxidantes con luz ultravioleta UV, añadiendo los catalizadores adecuados y también trabajando en condiciones extremas de presión y temperatura. A estos procesos se les denomina actualmente procesos de oxidación avanzada.

Utilizando aguas procedentes de almazaras con DQO ($2.906 - 7.691 \text{ mg O}_2/\text{L}$), y fenoles ($132 - 310 \text{ mg/L}$), y operando en unas condiciones de $25,0 \text{ MPa}$, pH inicial de 4,9, en continuo, Rivas *et al.* [46], emplean como proceso de tratamiento Oxidación en Agua Supercrítica, proceso de oxidación que tiene lugar en presencia de agua a temperaturas superiores a 374°C y presión total de $22,1 \text{ MPa}$, empleando oxígeno, aire u otra fuente de oxígeno (como es el caso de H_2O_2). Con un tiempo de residencia del orden de segundos, obtuvieron unas aguas de salida de entorno DQO ($433 - 1.313 \text{ mg O}_2/\text{L}$), y fenoles ($0,9-6,1 \text{ mg/L}$).

Carola *et al.* [33], trataron con un proceso combinado de membranas, ultrafiltración y osmosis inversa, con adsorción sobre polímeros, aguas de DQO ($100.000 - 150.000 \text{ mg O}_2/\text{L}$) y fenoles totales ($10.000 - 15.000 \text{ mg/L}$). Sus resultados mostraron un rechazo del 93 por 100 de la DQO y del 99 por 100 de los sólidos disueltos con un factor de reducción de volumen alrededor de 6. El proceso propuesto sin añadir compuestos químicos o tratamientos térmicos permite el tratamiento de las aguas de vegetación, regenerando el 70 por 100 del agua a agua fresca con características adecuadas para riego agrícola. El concentrado el 30 por 100 del volumen inicial, contiene toda la materia orgánica.

Israilides *et al.* [47], proponen un método electroquímico, empleando Ti/Pt como ánodo y acero grado 304 como cátodo. En esta técnica el cloruro sódico 4% (w/v) como electrolito se añade al agua de vegetación y la mezcla se hace pasar a través de la célula electrolítica. Generan un alto potencial de oxidación por los compuestos del medio (cloro, oxígeno, radicales hidroxilos y otros oxidantes), tanto en discontinuo, escala laboratorio y planta piloto. Teniendo que después de 1 y 10 horas la DQO fue reducida el 41 y 93 por 100 respectivamente, el COT 20 y 80,4 por 100, VSS 1 y 98,7 por 100, compuestos fenólicos totales 50 y 99,4 por 100, mientras que la eficiencia del ánodo fue

de $1960 \text{ g h}^{-1} \text{ A}^{-1} \text{ sq.m}^{-1}$ y $340 \text{ g h}^{-1} \text{ A}^{-1} \text{ sq.m}^{-1}$. Además el consumo energético fue de 1.273 kWh por kg de DQO eliminado y $12,3 \text{ kWh}$, después de 1 y 10 horas. Estos resultados muestran que el método electrolítico para la oxidación de las aguas de vegetación no es apropiado. Aunque si puede ser empleado como etapa previa de tratamiento de oxidación para la detoxificación de las aguas.

Utilizando ozono como oxidante químico, Beltrán *et al.* [48], tratan aguas con una carga de DQO $95.000 \text{ mg O}_2/\text{L}$ y polifenoles totales 1.500 mg/L . Alcanzando una eliminación de DQO (entre 3 y 26 por 100), polifenoles totales (entre 20 y 45 por 100), y la aromaticidad (entre 5 y 20 por 100). Al ser el alpechín un agua residual con un alto contenido en materia orgánica, la eliminación de las tres variables no fue elevada, empleando tiempos de hasta 8,7 horas. Este agente oxidante puede ser valido en una etapa de pretratamiento, para una posterior depuración por vía biológica.

Hay diversa bibliografía que compara la eficiencia de distintos procesos de oxidación avanzada para la degradación de materia orgánica y de compuestos fenólicos en especial. Así, Esplugas *et al.* [49] han comparado una amplia gama de procesos de oxidación avanzada para la degradación de fenol, que son (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV, UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y foto catálisis). Eligiendo las mejores condiciones de operación para cada proceso propuesto en términos de eliminación de fenol. Comparando la constante cinética y el tiempo de vida medio de los distintos procesos, se obtuvo que el tratamiento Fenton presenta la mayor de la constante cinética, 40 veces mayor que en los procesos UV y foto catálisis, y 5 veces mayor que la ozonización.

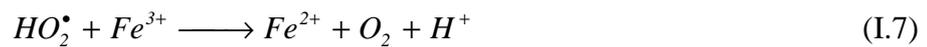
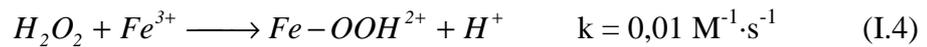
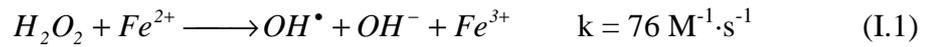
De los distintos procesos de oxidación avanzada existentes son el reactivo Fenton y su variante pseudo-Fenton los más idóneos para la depuración de aguas, al generar especies con elevado poder reductor y velocidad de reacción.

I.5. Proceso de oxidación pseudo-Fenton.

I.5.1. Oxidación química con el reactivo de Fenton.

De los procesos de oxidación avanzada, el reactivo Fenton constituye uno de los más efectivos. Siendo empleado como oxidante de compuestos orgánicos desde la década de los años 60 [50].

La denominación de reactivo Fenton es en honor al primer investigador Henry John Horstman Fenton (1854-1929), un ingeniero químico que a finales del siglo XIX demostró que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos [51]. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba HO^\bullet [36] y [52] en la reacción (I.1). Dichos radicales podían reaccionar por dos vías, la oxidación de iones ferroso (una reacción improductiva) y el ataque de la materia orgánica:



El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo en la generación de radicales hidroxilos, pero un exceso de iones ferroso, pueden atraparlos (reacción (I.2)), al igual que los halógenos, el mismo peróxido de hidrógeno o el radical perhidroxilo [53]:



Además de las rutas clásicas de generación de radicales hidroxilos a partir de sales de ion ferroso reacción (I.1) [54], en la bibliografía se pueden encontrar otras especies de hierro implicadas en el proceso, Fe(IV) ó Fe(V) (como FeO^{3+} y complejos de ferrilo), son en realidad los agentes activos del proceso [54]-[59]. En presencia de ligandos orgánicos y/o inorgánicos (L), el ion ferroso forma acuocomplejos que pueden interaccionar con el peróxido de hidrógeno:



Este complejo, en el que el hierro se encuentra en estado de oxidación (+2) y en el que el peróxido de hidrógeno actúa como quelato, sufre una reacción de esfera interna, transfiriéndose dos electrones del ion ferroso a los grupos OH, pasando a estado de oxidación (+4).

El valor de la constante de velocidad es función de la naturaleza de los quelatos de hierro. Este complejo de hierro (+4) puede generar radicales hidroxilos según la siguiente reacción:



En presencia de exceso de peróxido, la concentración de ion ferroso es pequeña con relación a la de ferrico, ya que la reacción (I.5) es más lenta que la (I.1) [55]. Ambos radicales (el HO^\bullet y el HO_2^\bullet), reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, siendo el segundo menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con el peróxido de hidrógeno es elevada ($k = 76 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), y el ion ferroso se oxida a ferrico en segundos o en unos pocos minutos con exceso de peróxido de hidrógeno. Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por $(\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2)$, y que el reactivo de Fenton con exceso de peróxido de hidrógeno, es esencialmente un proceso $(\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2)$. Por ello, estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el ion férrico o el ion cúprico, y se las conoce como reacciones tipo Fenton:



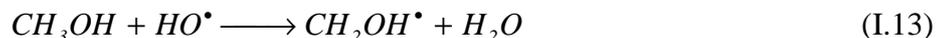
El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del hierro. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de ion ferroso; como contrapartida, las sales de ion férrico producen una concentración estacionaria de iones ferrosos.

Por lo que se refiere a la cinética del proceso, puede suponerse en principio que la velocidad de desaparición de la materia orgánica es de primer orden respecto a la misma [60] y [61].

Dado que la medida experimental de la concentración de radicales en el medio de reacción es muy difícil y, de acuerdo con la reacción (I.1), esta concentración depende directamente de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno y de sal de hierro, puede admitirse una ecuación cinética de pseudo-primer orden.

Los radicales hidroxilos generados pueden oxidar la materia orgánica por dos vías:

- Eliminación de un átomo de hidrógeno, produciendo radicales libres orgánicos y agua:



- Adición de los radicales hidroxilos que se unen a un compuesto insaturado, alifático o aromático, dando origen también a especies radicalarias:



Valores típicos de la velocidad de reacción de los radicales hidroxilos con la materia orgánica se sitúan entre 10^7 - $10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$ [62] y [63]. En cualquiera de los dos casos, los radicales formados (R[•]) son altamente reactivos y pueden seguir reaccionando, bien con el ion ferroso:



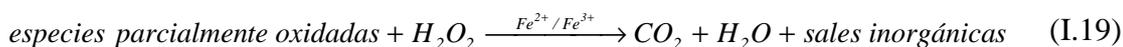
Entre sí, formándose dímeros o productos de reacciones de desproporción:



Incluso con Fe^{3+} , con lo que se regenera el catalizador:



Si las concentraciones de reactivos ion ferroso y peróxido de hidrógeno no son limitantes, la materia orgánica puede ser totalmente oxidada hasta dióxido de carbono y agua, y en el caso de tratarse de compuestos orgánicos sustituidos, sales inorgánicas. De forma general, el proceso se puede expresar de la siguiente forma [64]:



El proceso Fenton es efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCB's, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados [65]. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO [66]. También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de la DQO de aguas municipales y subterráneas, y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables [57].

El mecanismo de reacción de la oxidación de compuestos fenólicos ha sido estudiado por diversos autores [67]-[72]. El número de reacciones de oxidación es elevado, por lo que el esquema de reacción es complejo. Debido a ello, los diferentes estudios recogidos en la bibliografía se centran en un análisis en profundidad de alguna

de las partes del proceso, en función de los fines que se persigan. Para algunos autores, el objetivo consistió en detectar intermedios de reacción [67], [69]-[70], mientras que otros pretenden estudiar la influencia de los intermedios de reacción en la evolución del proceso. Chen y Pignatello [68], analizaron el papel de las quinonas en el ciclo redox Fe^{3+}/Fe^{2+} , en la oxidación de fenol. Por su parte, Kang *et al.* [72], intentan explicar el efecto de los intermedios, tanto en la regeneración de iones férrico, como en su eliminación del sistema. Analizando en su conjunto la información aparecida en la bibliografía, se concluye en todos los casos que la primera etapa es la hidroxilación del anillo aromático. Los radicales hidroxilos activan el anillo a través de un efecto dador electrónico [73], que se dirige, principalmente, hacia las posiciones orto y para. Las condiciones experimentales empleadas para establecer los esquemas de reacción descritos en la bibliografía difieren mucho entre sí, y están encaminadas a describir las primeras fases del proceso de oxidación que el proceso global.

I.5.2. Pseudo-Fenton variante del reactivo Fenton.

El proceso pseudo-Fenton es una variante del proceso visto en el apartado anterior. En este caso se emplea como catalizador Fe^{3+} .

Tanto en el proceso Fenton como el pseudo-Fenton, se distinguen las dos etapas reacción: una primera donde se consume gran parte del H_2O_2 , y donde consigue la mayor degradación de materia orgánica, en un tiempo reducido del orden de 3 minutos. Y una segunda etapa, estacionaria o de equilibrio, en la que la velocidad de reacción es inferior a la de la etapa anterior. La duración de esta etapa es del orden de horas, obteniendo una menor degradación de la materia orgánica. En esta etapa las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} están en equilibrio, al ser baja la variación de las concentraciones de ambas especies.

Al comenzar la reacción en ambos procesos, la concentración de iones ferroso disminuye de forma prácticamente instantánea, siendo inferior al límite de detección. El hecho de emplear iones ferrico como catalizador evita la reacción improductiva de los radicales hidroxilos en la oxidación de los iones ferroso.

Rivas *et al.* [74], en su intento de optimizar un pretratamiento de depuración de aguas de salmuera procedentes del tratamiento de aceitunas de mesa, mediante el uso del reactivo Fenton, concluyen que tanto empleando iones ferroso como iones ferrico como catalizador en la reacción de oxidación, ofrecen resultados semejantes, y el hecho de emplear la forma oxidada Fe^{3+} , contribuye a la mejora de la economía del proceso.

Además la utilización de Fe^{3+} en forma de cloruro férrico como catalizador, permite aprovecharse de las propiedades de este como coagulante, ya que, el cloruro férrico forma un coágulo más pesado y con mayor velocidad de sedimentación que el del aluminio, y puede trabajar en un intervalo de pH más amplio [75].

II. MATERIALES Y MÉTODOS.

II.1. Materiales.

II.1.1. Aparatos.

Se han utilizado los siguientes equipos para el análisis de las muestras de reacción:

- Espectrofotómetro UV-Visible, modelo Helios Gamma y Delta con lámpara de Tungsteno.
- pH-metro de sobremesa, modelo CyberScan 510, con medidor de pH y temperatura. Sensor Hamilton.
- Conductímetro modelo GLP 31 Crison, medidor de la conductividad a 25°C UNE EN 27888:1994.
- Bloque calefactor DINKO Instruments modelo D-65.

II.1.2. Reactivos y disoluciones.

A continuación se relacionan los diferentes productos empleados para la realización de este trabajo.

- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , 30% *w/w* estabilizado PRS Panreac.
- Oxisulfato de titanio (IV) $TiOSO_4$, Riedel-deHaën.
- Hidróxido sódico, $Na(OH)$, 98%, PRS-Panreac.
- Ácido clorhídrico, HCl , 37%, Panreac.
- Fenol (hidroxibenceno), C_6H_5OH , 99%, Sigma-Aldrich.
- Solución tampón marca Crison de pH 4,01 y pH 7,00 (25°C).
- Patrón de conductividad marca Crison de 12,88 *mS/cm* y 1.413 $\mu S/cm$ (25°C).
- Electrolito de referencia marca Crison KCl 3 *M* + $AgCl$.
- Tricloruro de hierro, $FeCl_3$, 30%, QP- Panreac.
- Test fenol intervalo de medida 0,025 – 5,00 *mg/L* de fenol, 1.00856.0001, Merck.

- Test hierro intervalo de medida de 0,005 – 1,000 *mg/L* de iones hierro (II), 1.14761.0001, Merck.
- Ácido sulfúrico, H₂SO₄, 96%, PA-ISO Panreac.
- Sulfato de plata 99%, Ag₂SO₄, PRS- Panreac.
- Sulfato de mercurio 99%, HgSO₄, para análisis ACS- Panreac.
- Hidrógeno-ftalato potásico, C₆H₄COOHCOOK, 99,8%, PA-ISO Panreac.
- Dicromato potasico, 99,5%, K₂Cr₂O₇, para análisis Panreac.
- Las disoluciones de trabajo se obtuvieron por dilución de las anteriores, empleando siempre agua tratada con un sistema Milli-Q. (Millipore, Bedford, MA).
- Floculantes para el tratamiento de aguas residuales, QG 2001, QG 2002, DQGALFLOC 130H, QG DF 9500 HH, QG DF T 8050, QG DF 100 suministrados por la empresa GEDAR, Gestión de Aguas y Residuos.
- Floculante para el tratamiento de aguas residuales, 77171, suministrado por la empresa Nalco.

II.1.3. Muestras.

Para realizar los experimentos de este trabajo, se han empleado muestras simples de aguas residuales de lavado de aceitunas y lavado de aceite procedentes de la almazara S.A.T. Oleo Andaluza de Baeza (Jaén) campaña 2005-2006 y de Oleosalar Cosecheros S.L., de Salar (Granada), campañas 2006-2007 y 2007-2008. Las muestras han sido tomadas in situ y transportadas al laboratorio para su caracterización. Los experimentos se han iniciado con las aguas procedente de S.A.T. Oleo Andaluza balsa (2005-2006) cuyas características se recogen en la *tabla II.1.*, si bien estas presentan un valor para el parámetro DQO inferior a 4.000 *mg de O₂/L* determinado como valor medio para las residuales generadas en las almazaras que emplean el sistema de dos fases [7].

Los experimentos posteriores se realizaron con muestras de aguas procedentes directamente de los equipos, lavadora de aceituna y centrifuga vertical, *tablas II.2.* y *II.3.*. Al generarse cantidades desiguales de aguas residuales en ambos equipos y presentar características distintas, se han mezclado en igual cantidad *v/v*, y se ha añadido la cantidad de agua necesaria hasta alcanzar una DQO de partida próxima a la

determinada como valor medio [7]. Esta mezcla se realiza con objeto de tener un agua de trabajo de partida, con unos valores de los parámetros iniciales comparables de unos experimentos a otros. En los demás experimentos se emplearon aguas procedentes de las balsas.

Todas las muestras se han conservado en congelador hasta su utilización, en recipientes de plástico, permitiendo un aumentando el período de almacenamiento.

Tabla II.1. S.A.T. Oleo Andaluza (2005-2006).

Agua balsa	Valor medio
DQO (<i>mg/L de O₂</i>)	1.672,9
[Fenol] (<i>mg/L</i>)	44,0
[Fe ³⁺] (<i>mg/L</i>)	126,4
pH	7,24
Conductividad (<i>dS/m</i>)	2,08

Tabla II.2. Oleosalar Cosecheros S.L. (2006-2007).

Aguas de Lavadora	Valor medio
DQO (<i>mg de O₂/L</i>)	5.118,8
[Fenol] (<i>mg/L</i>)	69,7
[Fe ³⁺] (<i>mg/L</i>)	8,1
pH	6,35
Conductividad (<i>dS/m</i>)	2,95

Tabla II.3. Oleosalar Cosecheros S.L. (2006-2007).

Aguas de Centrifuga	Valor medio
DQO (<i>mg de O₂/L</i>)	11.517,1
[Fenol] (<i>mg/L</i>)	123,0
[Fe ³⁺] (<i>mg/L</i>)	n.d.
pH	6,07
Conductividad (<i>μS/cm</i>)	1.186

Tabla II.4. Oleosalar Cosecheros S.L. (2006-2007).

Agua balsa	Valor medio
DQO (<i>mg de O₂/L</i>)	4.137,2
[Fenol] (<i>mg/L</i>)	50,6
[Fe ³⁺] (<i>mg/L</i>)	7,7
pH	6,32
Conductividad (<i>μS/cm</i>)	1.170

Tabla II.5. Oleosalar Cosecheros S.L. (2006-2007).

Agua balsa	Valor medio
DQO (<i>mg de O₂/L</i>)	4.277
[Fenol] (<i>mg/L</i>)	50,2
[Fe ³⁺] (<i>mg/L</i>)	7,9
pH	6,11
Conductividad (<i>μS/cm</i>)	1.410

Tabla II.6. Oleosalar Cosecheros S.L. (2007-2008).

Agua balsa	Valor medio
DQO (<i>mg de O₂/L</i>)	4.566
[Fenol] (<i>mg/L</i>)	73
[Fe ³⁺] (<i>mg/L</i>)	10
pH	6,66
Conductividad (<i>μS/cm</i>)	1.890

Tabla II.7. Oleosalar Cosecheros S.L. (2007-2008).

Agua balsa	Valor medio
DQO (<i>mg de O₂/L</i>)	3.787
[Fenol] (<i>mg/L</i>)	39
[Fe ³⁺] (<i>mg/L</i>)	6
pH	6,21
Conductividad (<i>μS/cm</i>)	1.332

II.2. Determinaciones analíticas.

La evolución de los experimentos se siguió mediante el análisis de las muestras a intervalos determinados de tiempos de reacción. En el caso del peróxido de hidrógeno, los análisis se realizaron inmediatamente. De esta manera se evita el empleo de reactivos como NaOH, que si bien detienen la reacción, provoca la precipitación del Fe como Fe(OH)₃ y acelera la descomposición del H₂O₂ [76]. Para la determinación de la demanda química de oxígeno y fenoles, las muestras fueron sumergidas rápidamente en un baño termostático a 50°C durante 2 minutos, añadiéndosele también 2 gotas de disolución saturada de NaOH [77], de esta forma se detiene la reacción de oxidación al pasar el hierro en disolución a estado sólido y por la descomposición del peróxido de hidrógeno al incrementarse el pH del medio y la temperatura de este.

II.2.1. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO).

La demanda química de oxígeno (DQO) es la cantidad equivalente de oxígeno que consumirían las materias (orgánicas e inorgánicas) reductoras en un agua al ser oxidadas a su mayor estado de oxidación [78] y [79]. Para ello se utiliza como oxidante dicromato potásico en exceso, en medio ácido sulfúrico fuerte, en caliente, y en presencia de sulfato de plata, que actúa de catalizador, y de sulfato de mercurio para eliminar la interferencia del ion cloruro [80].



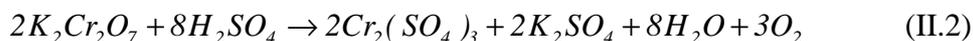
La DQO es un parámetro utilizado para medir el grado de contaminación de un agua residual. Es el consumo de oxígeno, *mg/L*, en la oxidación total por vía húmeda de la materia reductora, presente en la muestra problema.

Desde hace unos años, se viene utilizando este análisis a escala semimicro, tomando muestras de 2 a 3 *mL* de agua problema, realizándose la reacción en tubos de ensayo provistos de tapón roscado, de modo que la digestión se pueda realizar bajo presión a 150°C durante dos horas [81]. Este método ha sido aprobado por la Agencia de Protección Ambiental Americana, Environmental Protection Agency, EPA o USEPA.

En este método, el oxígeno se mide por medio del consumo del oxidante utilizado, ya por valoración directa del dicromato remanente o por espectrofotometría, midiendo la extinción de su color amarillo naranja, o por la generación de color verde azulado, debido al Cr^{+3} formado.

Las condiciones de la oxidación se deben a la acción combinada de un oxidante fuerte, dicromato, en medio sulfúrico y a temperatura elevada, durante un tiempo suficiente para completar la oxidación.

En presencia de un reductor, que utilice el oxígeno liberado por el dicromato, la reacción completa del dicromato en medio sulfúrico se representa por:



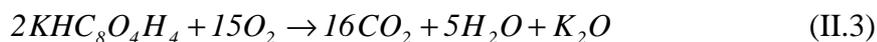
Reacción que indica que por cada 2 moles de dicromato que se reducen se generan 3 moles de oxígeno, para oxidar materia orgánica.

Patrón para la medida de la DQO

Las sustancias químicamente puras, que únicamente se contaminan con agua o anhídrido carbónico del aire, y que por calentamiento lo desprenden sin descomponerse, obteniéndose así de nuevo el producto químicamente puro tal como indique su fórmula, reciben la denominación de patrones primarios, siendo estas sustancias las adecuadas para preparar disoluciones de concentración conocida.

El patrón primario para la determinación de la DQO es el hidrógeno-ftalato potásico, $\text{KHC}_8\text{O}_4\text{H}_4$, porque calentando a 120°C el producto analítico responde a su fórmula, estando exento de impurezas.

La reacción de oxidación del hidrógeno-ftalato potásico se expresa como:



Esta reacción establece la base para el cálculo de disoluciones de DQO patrón. El problema es calcular la cantidad de hidrógeno-ftalato potásico necesario para preparar, por ejemplo, un litro de disolución que contenga *mg de O₂/L* (DQO). El peso molecular del hidrógeno-ftalato potásico es 204,2 y el del oxígeno 32; la cantidad necesaria es:

$$\frac{2 \cdot 204,2}{15 \cdot 32} \cdot 500 = 425,4 \text{ mg}$$

Una disolución de 425,4 *mg/L* de hidrógeno-ftalato potásico tiene una DQO de 500 *mg/L*.

Procedimiento

Para el rango de medida de 150 a 1.500 *mg/L*, la preparación del reactivo de dicromato es como sigue:

- K₂Cr₂O₇. En un vaso de precipitados de 1 L, se disuelven 8,166 g de dicromato en 200 mL de agua destilada.
- Ag₂SO₄. En un vaso de precipitados de 2 L, se disuelven 10,0 g de sulfato de plata en 600 mL de ácido sulfúrico concentrado.
- En un vaso de precipitados de 2 L, se mezclan cuidadosamente las dos disoluciones preparadas anteriormente, añadiendo la disolución ácida sobre la disolución de dicromato. Como la dilución del sulfúrico es fuertemente exotérmica, se dejará enfriar la disolución entre adiciones, para evitar ebullición con proyección del contenido.
- La mezcla obtenida se lleva a un matraz aforado de 1 L y se enrasa con agua. En esta operación se vuelve a generar calor, por lo que se procederá a enfriar el matraz, y el enrase final se realizará con la disolución a 25°C.

La técnica operatoria para la determinación de la DQO, se lleva a cabo en tubos preparados con los reactivos, a los que se les añade el problema o patrones, según el siguiente procedimiento:

1. Se ponen 3 mL de reactivo de dicromato en tubos especiales para esta determinación.
2. Se añade una dosis de HgSO₄ en cada tubo, obteniéndose los tubos preparados.

3. A un tubo preparado se le añaden 2 mL de agua destilada, será el blanco de la determinación.
4. En los tubos preparados, se añaden 2 mL de disoluciones patrones, para la calibración.
5. En otros tubos preparados, se ponen 2 mL de las aguas a examinar.
6. Los tubos perfectamente cerrados y homogeneizados, se llevan al que digestor a 150°C durante dos horas.
7. Los tubos se dejan enfriar en nevera diez minutos.
8. Los tubos se llevan a un espectrofotómetro, donde se lee su absorbancia a 620 nm.

Tabla II.8. Recta de calibrado DQO.

DQO (mg O ₂ /L)	0	150	250	500	750	1.000	1.250	1.500
Abs (620 nm)	0,071	0,109	0,134	0,211	0,267	0,331	0,398	0,459

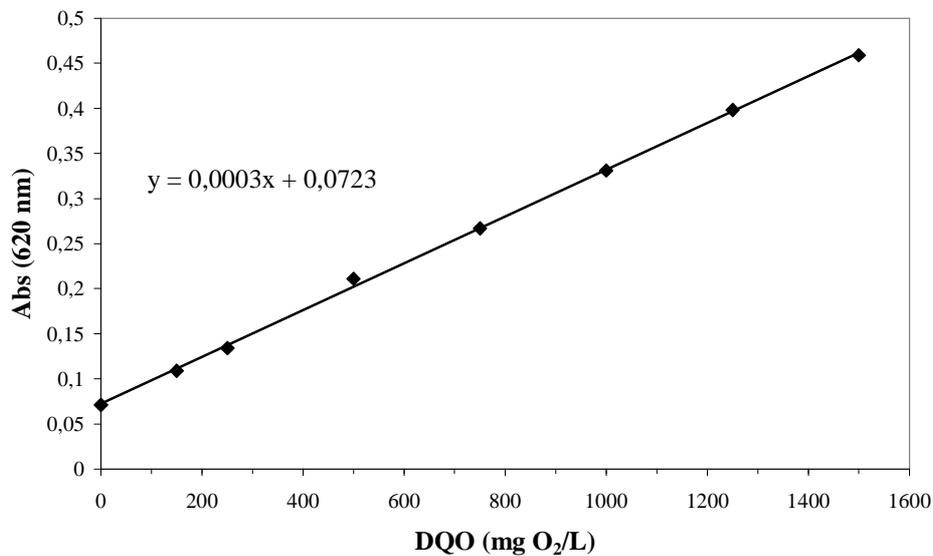


Figura II.1. Recta de calibrado de DQO ($r^2 = 0,9995$).

$$y = b \cdot x + a; \text{ nivel de confianza } 95\%, n = 8$$

$$b = 0,0003 \pm t \cdot s_b = 0,0003 \pm 0,00007$$

$$a = 0,0723 \pm t \cdot s_a = 0,0723 \pm 0,05712$$

II.2.2. Determinación de peróxido de hidrógeno (H₂O₂).

En este trabajo se ha empleado el método colorimétrico propuesto por Eisenberg [82], debido a su sencillez y exactitud en la medida. Este método emplea sulfato de titanio que reacciona con el peróxido de hidrógeno presente en disolución formándose un peroxocomplejo de color naranja, debido al Ti (IV).



La coloración de la muestra presenta un máximo de absorbancia entorno a 410 nm. La medida puede verse alterada en el caso de muestras con un alto color anaranjado de fondo, en cuyo caso es preciso realizar un blanco. La linealidad del método llega hasta los 1.000 mg/L de [H₂O₂].

Procedimiento

El procedimiento seguido para determinar la concentración de H₂O₂ ha sido el siguiente:

4,5 mL de agua destilada + 0,5 mL de muestra + 0,5 mL de disolución de Ti(SO₄)₂.

Lectura de la absorbancia a 410 nm.

Tabla II.9. Recta de calibrado de H₂O₂.

[H ₂ O ₂] (mg/L)	0	100	200	400	500	600	700	800	900	1.000
Abs (410 nm)	0,072	0,260	0,428	0,766	0,921	1,147	1,279	1,482	1,646	1,797

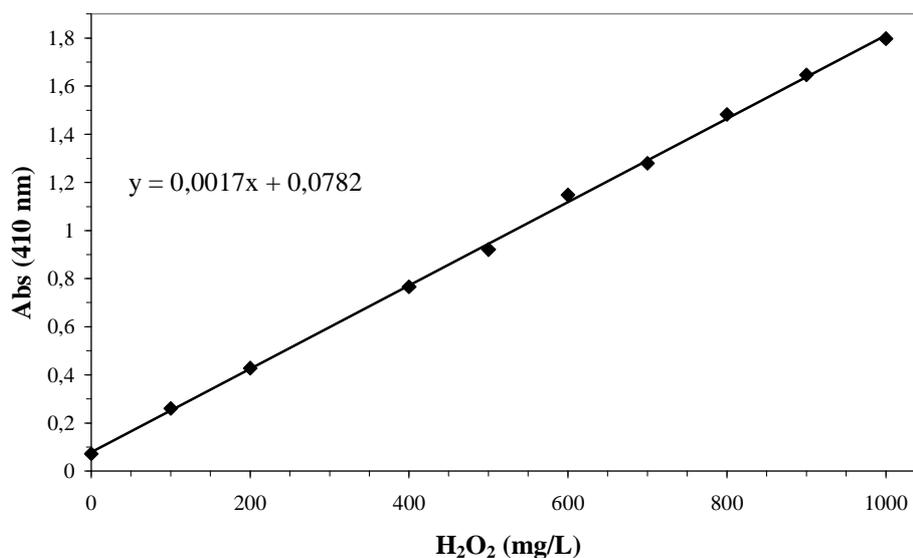


Figura II.2. Recta de calibrado de H₂O₂ ($r^2 = 0,9996$).

$y = b \cdot x + a$; nivel de confianza 95%, $n = 8$

$b = 0,0017 \pm t \cdot s_b = 0,0017 \pm 0,00006$

$a = 0,0782 \pm t \cdot s_a = 0,0782 \pm 0,03955$

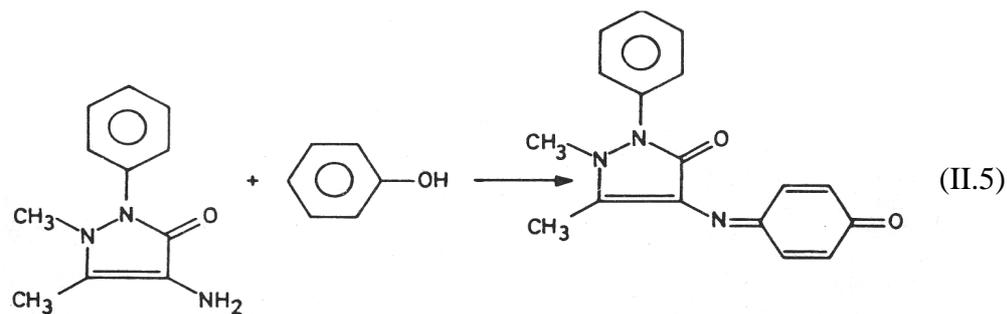
II.2.3. Determinación de compuestos fenólicos.

Para la determinación de los compuestos fenólicos se ha empleado el método para análisis de agua de vertidos industriales, UNE 77-053-83. El procedimiento es análogo los siguientes: EPA 420.1, US Standard Methods 5530 e ISO 6439.

El procedimiento analítico se basa en el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina, que reacciona con el fenol y sus compuestos orto y meta sustituidos y en condiciones adecuadas de pH los sustituidos en posición para por un grupo carboxido, halógeno, metoxilo ó ácido nitroso ó aldehído; un ejemplo típico de estos últimos grupos es el paracresol, que puede encontrarse en algunas aguas residuales y en aguas superficiales contaminadas.

En el método fotométrico directo, como no se conocen las cantidades relativas de los diferentes compuestos fenólicos que existen en la muestra, no es posible preparar una solución patrón que contenga una mezcla de estos fenoles. Por esta razón, se ha seleccionado el fenol C_6H_5OH como patrón para los métodos colorimétricos, y cualquier color producido por otras reacciones de otros compuestos fenólicos se expresan como fenol. Este valor representa la concentración mínima de los compuestos fenólicos, pues generalmente la sustitución reduce la respuesta.

Los compuestos fenólicos reaccionan con la 4-aminoantipirina a $pH = 7,9 \pm 0,1$ en presencia de ferricianuro potásico para formar un compuesto coloreado de antipirina. Este colorante es estable en solución acuosa y susceptible de medida fotométrica a una longitud de onda de 475 nm . Pueden usarse pequeños volúmenes, pues no se requiere una extremada sensibilidad en este método.



Reacción de 4-aminoantipirina con fenol generando un compuesto coloreado de antipirina

Procedimiento

Se ha empleado el Test Fenol intervalo de medida 0,025 – 5,00 mg/L de fenol, 1.00856.0001, Merck. Para el cual se emplean 10 mL de muestra. Tras la adición de los reactivos y 10 minutos en reposo (tiempo de reacción), la muestra presenta un color rojo cuya absorbancia se lee (longitud de onda de 475 nm).

Tabla II.10. Recta de calibrado de Fenol.

[Fenol] (mg/L)	0	0,025	0,05	0,5	1	2	3	4	5
Abs (475 nm)	0,085	0,088	0,09	0,143	0,193	0,289	0,387	0,471	0,568

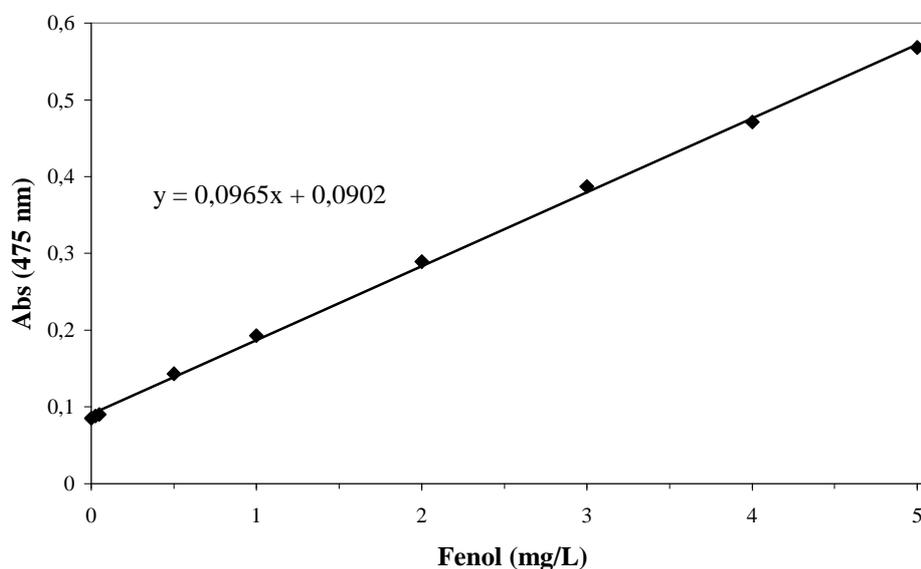


Figura II.3. Recta de calibrado de Fenol ($r^2 = 0,9994$).

$y = b \cdot x + a$; nivel de confianza 95%, $n = 9$

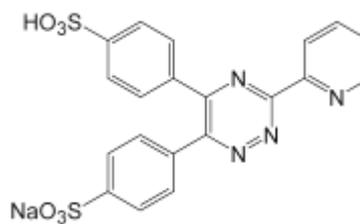
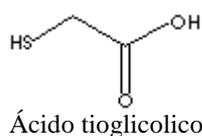
$b = 0,0965 \pm t \cdot s_b = 0,00276$

$a = 0,0902 \pm t \cdot s_a = 0,0902 \pm 0,00683$

II.2.4. Determinación de hierro.

La determinación de la concentración total de iones de hierro se realiza añadiendo a la muestra ácido 2-mercaptoetanoico (ácido tioglicólico) y amonio tioglicolato, como agentes reductores. Todos los iones de hierro se reducirán a hierro (II).

Seguidamente con la presencia de PDT disulfonato (sal sódica del ácido 3-[2-piridil]-5,6-difenil-1,2,3-triazina-4,4'-disulfónico), se consigue que la coloración del medio pase a ser azul muy pálido (púrpura), al haberse formado un complejo dinuclear de hierro (II). Siendo posible medirlo fotométricamente.



PDT disulfonato

Procedimiento

Para la determinación de hierro total se ha empleado el Test Hierro intervalo de medida de 0,005 – 1,000 *mg/L* de iones hierro (II), 1.14761.0001, Merck. Se requiere 5 *mL* de muestra. Tras la adición de 3 gotas de reactivo y 3 minutos de reposo (tiempo de reacción), la muestra presenta color azul procediéndose a la lectura de su absorbancia a 565 *nm*.

Tabla II.11. Recta de calibrado de hierro.

[Fe] (<i>mg/L</i>)	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1
Abs (565 <i>nm</i>)	0,078	0,224	0,387	0,454	0,541	0,686	0,841

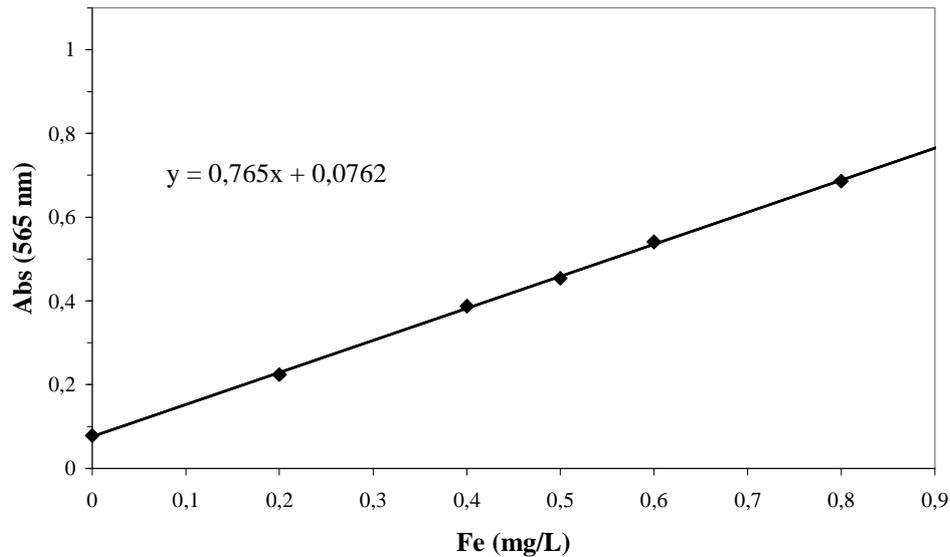


Figura II.4. Recta de calibrado de hierro ($r^2 = 0,9998$).

$y = b \cdot x + a$; nivel de confianza 95%, $n = 7$

$b = 0,765 \pm t \cdot s_b = 0,765 \pm 0,0147$

$a = 0,0762 \pm t \cdot s_a = 0,0762 \pm 0,00867$

II.2.5. Determinación del pH.

La medida del pH es una de las determinaciones más importantes en el análisis químico de aguas, ya que prácticamente todas las fases del tratamiento de agua para suministro o residual dependen del pH. Asimismo, es un parámetro fundamental para el uso del agua con fines agrícolas, donde determina la influencia en el sistema suelo planta.

El principio básico de la determinación electroquímica del pH es la medida de la actividad de los iones H^+ por mediciones potenciométricas, usando para la medida experimental del pH un potenciómetro equipado con un electrodo de referencia (Ag / AgCl) y un electrodo indicador de membrana de vidrio.

Su medida se basa en la medida del potencial eléctrico que se crea en la membrana de un electrodo de vidrio, y que es función de la actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de la membrana.

La fuerza electromotriz producida en el sistema del electrodo de vidrio varía linealmente con el pH, y comparando la f.e.m. medida con el pH de diferentes disoluciones tampones, se determina por interpolación el valor del pH de la muestra.

Las características del pH-metro empleado en los experimentos de este trabajo, están recogidas en el apartado anterior *II.1.1. Aparatos*. El equipo permite medir simultáneamente la temperatura.

II.2.6. Determinación de la conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones y de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura a que se realice la medición.

Mediante un puente de Wheatstone y una célula de conductividad apropiada (platino platinado) se determina la conductividad eléctrica de la muestra por comparación, a la misma temperatura, de la resistencia eléctrica frente a una solución estándar de cloruro de potasio.

Las características del conductímetro utilizado en los experimentos de este trabajo, están recogidas en el apartado anterior *II.1.1. Aparatos*.

II.3. Procedimiento experimental.

II.3.1. Experimentación en discontinuo, etapa de reacción.

Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor de 0,5 L de capacidad, proporcionándole agitación mediante un agitador magnético con un imán en su interior para la homogenización del agua. Como catalizador del proceso pseudo-Fenton se ha utilizado (FeCl₃), ya que del estudio de Martínez *et al.* [83], donde comparo tres compuestos que se podrían utilizar como catalizador, perclorato ferrico, sal de Mohr's y cloruro ferrico, llega a la conclusión de que esta última forma es la mejor para introducir en el medio el catalizador, al mejor el rendimiento del oxidante.

Una vez introducida el agua residual en el reactor, se agrega la cantidad de cloruro férrico establecida y a continuación la de peróxido de hidrogeno, manteniéndose una agitación del orden de 60 *r.p.m.* y tomándose este momento como tiempo cero.

Durante el transcurso del experimento se tomaron muestras a intervalos regulares y durante las tres horas aproximadamente de operación.



Figura II.5. Durante una experimentación en discontinuo, etapa de reacción.

En todos los ensayos se ha utilizado H_2O_2 del 5% (*p/v*), ya que según lo deducido del estudio bibliográfico [7] ofrece un mayor porcentaje de reducción del parámetro DQO.

Tabla II.12. Reducción de la DQO ($DQO_{inicial} = 7,2 \text{ mg de } O_2/L$) [7].

H_2O_2	DQO_F (g O_2/L)	Reducción en la DQO (%)	Sedimento (<i>v/v</i>)	Observación
5 % <i>p/v</i> (16 <i>v</i>)	0,784	89,1	0,078	Se genera calor
7,5 % <i>p/v</i> (27 <i>v</i>)	0,959	86,7	0,053	Se genera calor
10 % <i>p/v</i> (33 <i>v</i>)	1,1	84,7	0,036	Se genera calor
10 % <i>p/v</i> (33 <i>v</i>)*	4,1	24,4	----	Se genera calor

Tabla II.13. Determinación del grado de conversión del H_2O_2 [7].

H_2O_2	$[H_2O_2]$ residual (mg/L)	Grado de conversión
5 % <i>p/v</i> (16 <i>v</i>)	117,6	0,99
7,5 % <i>p/v</i> (27 <i>v</i>)	85,0	0,99
10 % <i>p/v</i> (33 <i>v</i>)	76,9	0,99
10 % <i>p/v</i> (33 <i>v</i>)*	2.271,2	0,83

Para evaluar la capacidad del proceso pseudo-Fenton de depuración de las aguas caracterizadas en el apartado anterior, hace falta conocer la influencia de las variables básicas de operación del mismo, que son: pH, relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2]$, y temperatura.

La instalación en la que se llevaron a cabo los experimentos para estudiar la influencia de la temperatura se esquematiza en la *figura II.6.* y consta básicamente de las siguientes unidades:

- Reactor (erlenmeyer de 1 litro de capacidad), con agitación suministrada por un agitador de paletas planas.
- Sistema de termostatación.

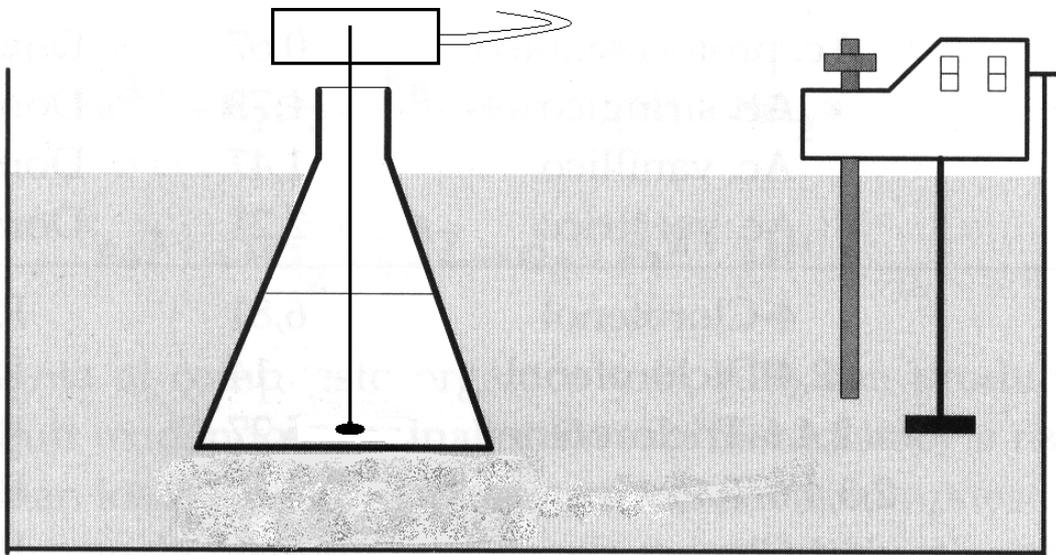


Figura II.6. Esquema de la instalación experimental.

II.3.2. Experimentación en discontinuo, etapa de sedimentación.

Los experimentos de sedimentación en discontinuo se han realizado tras la determinación de las condiciones óptimas de operación de la etapa de reacción. Una vez conocidas estas, se desarrollo la experimentación con las aguas resultantes de la reacción.

En cada experimentación se empleo un volumen de 1 litro de agua. Esta agua fue agitada de forma suave y continúa durante la dosificación del floculante a ensayar, y hasta una hora después de haber añadido el mismo al medio. Tras esto se siguió el

descenso de nivel de los sólidos del medio con respecto al tiempo transcurrido, sin agitación y en el interior de un cono Imhoff.



Figura II.7. Durante una experimentación en discontinuo, etapa de sedimentación.

Durante el desarrollo de estas experimentaciones se evaluó la eficacia de distintos floculantes para aumentar la velocidad de sedimentación, sin con ello modificar las propiedades del agua clarificada. Las variables empleadas fueron tipo de floculante y concentración dosificada.

II.3.3. Experimentación en discontinuo, etapa de pretratamiento.

Los experimentos de pretratamiento consistieron en determinar la capacidad de eliminación de materia orgánica del medio por parte de los distintos floculantes ensayados, y en particular la disminución de la concentración de compuestos fenólicos.

El montaje experimental consistió en un tanque de 3 litros con agitación mecánica y suave. Allí se introducía el agua a depurar y se dosificaba el floculante de estudio, manteniendo la agitación durante una hora. Las variables del sistema fueron: el tipo de floculante y la concentración empleada.

II.3.4. Experimentación en continuo, planta piloto.

Los experimentos en continuo se realizaron en una instalación planta piloto tipo bancada, construida para la depuración de aguas residuales.

La instalación consta de las siguientes etapas:

- Tanque de oxidación de 7 litros.
- Tanque de neutralización de 7 litros.
- Decantador lamelar de 22 litros.
- Tanque de almacenamiento de 32 litros.
- Cuatro depósitos para el almacenamiento de agua a tratar, oxidante, catalizador y agente neutralizador.
- Depósito para la preparación y almacenamiento del floculante, con agitación intensa.
- Nueve bombas peristálticas.
- Medidores de nivel por presión neumática.
- Dos agitadores mecánicos.
- Controlador lógico programable.

La alimentación de los tanques de oxidación y neutralización con las aguas a tratar, los reactivos (oxidante y catalizador), neutralizador (hidróxido sódico) y floculante, según corresponda, se hace mediante bombeo con bombas peristálticas.

La instalación tiene un controlador lógico programable, mediante el cual se regula la dosificación en los tanques así como la agitación y el nivel de líquido en los mismos.

El agua pasa de la unidad de reacción a la de neutralización-floculación por rebose, y lo mismo ocurre desde ésta a la de sedimentación y posteriormente al tanque de almacenamiento.

Los experimentos se realizaron durante periodos de 10 horas, tomando muestras regularmente para evaluar la capacidad del proceso de depuración operando en continuo. Las variables básicas de operación de la planta piloto son: pH, relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2]$, y temperatura.

III. RESULTADOS y DISCUSIÓN.

III.1. Etapa de reacción del proceso pseudo-Fenton para el tratamiento de aguas residuales de almazaras.

La combinación de sales de ion férrico con peróxido de hidrógeno (Reactivo pseudo-Fenton) aumenta considerablemente la eficiencia del proceso de oxidación respecto al empleo del peróxido de hidrógeno como único oxidante, ya que mediante este tratamiento se generan radicales hidroxilos, especie con mayor poder oxidante que el peróxido de hidrógeno (2,8 V para HO[·] frente a 1,8 V para H₂O₂). El hecho de emplear sales de ion férrico en lugar de sales ferrosas, no supone ningún tipo de inconveniente, ya que la reacción en ambos casos es instantánea, y el mecanismo de la misma hace que haya en el medio sales de ion ferroso para catalizar la reacción.

La instalación y el procedimiento experimental han sido descritos en el apartado II. *Materiales y Métodos*. Las características del agua empleada se recogen en el apartado II.1.3. *Muestras*. El seguimiento de la reacción y determinación de las distintas variables del proceso ([H₂O₂], [Fe³⁺], pH, temperatura, conductividad, [Fenol]), se han medido mediante las técnicas analíticas descritas con anterioridad.

Son numerosos los trabajos encontrados en bibliografía relacionados con el Reactivo Fenton que tratan acerca de la optimización de las concentraciones de [Fe²⁺] y de [H₂O₂], que deben ponerse en el medio de reacción para conseguir unos resultados de descontaminación aceptables, concluyendo que las proporciones de ambos depende en un mayor grado de las aguas a tratar.

Así Rivas *et al.* [74] hacen ensayos con concentraciones de [H₂O₂] entre 6.800 y 34.000 mg/L y de catalizador entre 558 y 2.790 mg/L, en su estudio con reactivo Fenton como operación de pretratamiento. Por otra parte, Rivas *et al.* [84] trabajan en el rango de concentraciones de [H₂O₂] 34.000–136.000 mg/L, y catalizador 28–558 mg/L, en un estudio de oxidación de compuestos aromáticos.

Brigda [65], propone que la relación óptima catalizador / oxidante es de 0,20.

En la *tabla III.1.*, se encuentran los valores del experimento realizado en ausencia de catalizador. Con esto se determina el poder oxidante del peróxido de hidrógeno, para después compararlo con los experimentos en el que haya presencia de catalizador.

Tabla III.1. Valores de los parámetros medidos en el experimento 1.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (30.000 mg/L), pH₀ sin ajustar, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	30.000	7,10	9,6	1,89	44	1.672
3	24.227	6,90	16,5	0,91	17	809
20	21.215	6,83	17,3	0,97	17	795
40	21.590	7,02	19,2	0,92	16	788
60	19.112	7,45	22,0	0,99	16	785
80	15.870	7,68	23,5	1,08	16	785
100	11.778	7,54	25,4	1,09	16	781
120	7.110	7,62	27,2	1,17	15	778
140	3.422	7,95	28,5	1,21	15	778
160	1.034	8,09	28,5	1,23	15	767
180	241	8,19	27,7	1,23	15	757
Eliminación de: DQO 54,7%; [Fenol] 65,9%						

En la *tabla III.2.*, se encuentran los valores de los parámetros determinados en el *experimento 2*, en el que se añadió una concentración de 40 mg/L de [Fe³⁺], observándose que la presencia de catalizador mejora los resultados del experimento anterior en términos de eliminación de materia orgánica.

Tabla III.2. Valores de los parámetros medidos en el experimento 2.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (30.000 mg/L), [Fe³⁺] (40 mg/L), pH₀ sin ajustar, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	30.000	7,11	7,4	2,12	44	1.672
3	21.259	6,84	10,0	2,25	16	750
20	17.397	6,86	17,1	1,35	15	743
40	15.020	7,08	19,2	1,46	15	739
60	12.643	7,30	21,4	1,48	14	736
80	7.816	7,61	23,7	1,31	14	732
100	3.507	7,72	25,7	1,53	14	728
120	948	7,84	27,0	1,56	14	725
140	215	7,94	26,9	1,60	13	718
160	25	7,99	26,4	1,61	13	711
180	0	7,98	25,7	1,59	13	701
Eliminación de: DQO 58,1%; [Fenol] 70,5%						

III.1.1. Influencia del pH.

A continuación se muestran los resultados obtenidos del estudio de la influencia del pH del medio sobre la degradación de la materia orgánica. En la siguiente tabla se resumen las condiciones iniciales empleadas en cada experimento.

Tabla III.3. Condiciones de operación empleadas en la etapa de reacción del proceso pseudo-Fenton. Estudio de la influencia del pH.

Experimento	[H ₂ O ₂] (mg/L)	[Fe ³⁺] (mg/L)	pH ₀	Temperatura (°C)
2	30.000	40	Sin ajustar	Ambiente
3	30.000	40	3	Ambiente
4	30.000	40	6	Ambiente

Tabla III.4. Valores de los parámetros medidos en el experimento 3.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (30.000 mg/L), [Fe³⁺] (40 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	30.000	3,02	6,9	2,16	44	1.672
3	22.670	3,02	9,1	2,29	4	689
20	21.042	3,06	11,2	1,95	3	671
40	20.408	3,0	15,9	2,36	2	665
60	19.832	3,02	17,0	2,57	2	648
80	19.558	2,97	17,9	2,34	2	642
100	19.458	2,97	19,0	2,51	2	639
120	19.256	2,94	19,8	2,64	2	635
140	19.025	2,93	20,5	2,65	2	627
160	18.478	2,92	21,2	2,68	2	624
180	18.391	2,92	22,0	2,73	1	624
Eliminación de: DQO 62,7%; [Fenol] 97,7%						

Tabla III.5. Valores de los parámetros medidos en el experimento 4.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (30.000 mg/L), [Fe³⁺] (40 mg/L), pH₀ 6, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	30.000	6,0	8,2	2,13	44	1.672
3	19.904	6,07	10,4	2,03	14	799
20	18.146	6,36	11,8	1,95	14	725
40	18.752	6,56	16,4	1,61	14	708
60	16.230	6,76	18,0	1,75	13	690
80	14.458	6,99	19,3	1,76	13	687
100	11.504	7,18	20,7	1,78	13	666
120	8.047	7,34	22,4	1,73	13	659
140	3.801	7,47	24,4	1,75	13	652
160	908	7,53	26,5	1,79	13	641
180	236	7,61	28,1	1,81	13	637
Eliminación de: DQO 61,9%; [Fenol] 70,5%						

En las *figuras III.1.-III.3.*, se han representado los valores determinados en los experimentos de estudio de la influencia de pH. El pH inicial del medio de reacción influye en la forma en la que se encuentran los distintos iones presentes en la disolución, así como en la concentración de peróxido de hidrógeno residual, lo que confirma como se puede observar en la *figura III.1.* Chou y Huang [85], han comprobado que la descomposición del peróxido de hidrógeno en ausencia de compuestos orgánicos depende del pH inicial, y cuando el valor de este es básico la concentración de peróxido de hidrógeno es mínimo.

Rivas *et al.* [74], en un intento de utilizar el reactivo de Fenton para el pretatamiento de aguas empleadas en el procesado de aceitunas de mesa (salmueras), y Vlyssides *et al.* [86] aplicando el proceso Fenton para la detoxificación de aguas procedentes de almazaras, concluyen que el pH del medio influye sobre los distintos valores finales tomados por las distintas variables de estudio, DQO, DBO₅, [Fenol], [H₂O₂] residual, al igual que en el caso que se estudia en este documento. En las *figuras III.1., III.2. y III.3.* que se muestran a continuación, se ha representado la evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno, la concentración de fenol y la concentración de DQO en función del pH inicial.

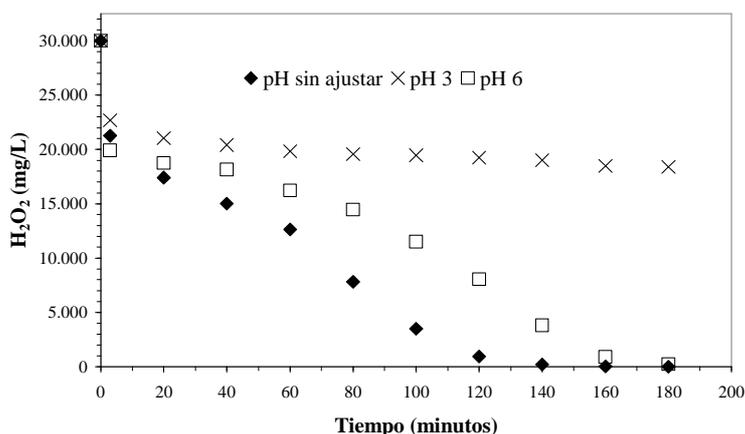


Figura III.1. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el reactor con respecto al pH₀ del medio, siendo las condiciones de operación [H₂O₂] (30.000 mg/L), [Fe³⁺] (40 mg/L), temperatura ambiente.

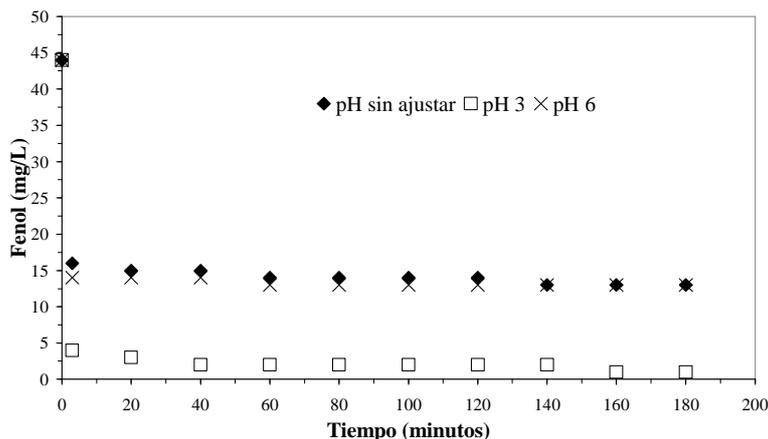


Figura III.2. Comparación de la evolución de la concentración de [Fenol] en el reactor con respecto al pH_0 del medio, siendo las condiciones de operación $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (30.000 mg/L), $[\text{Fe}^{3+}]$ (40 mg/L), temperatura ambiente.

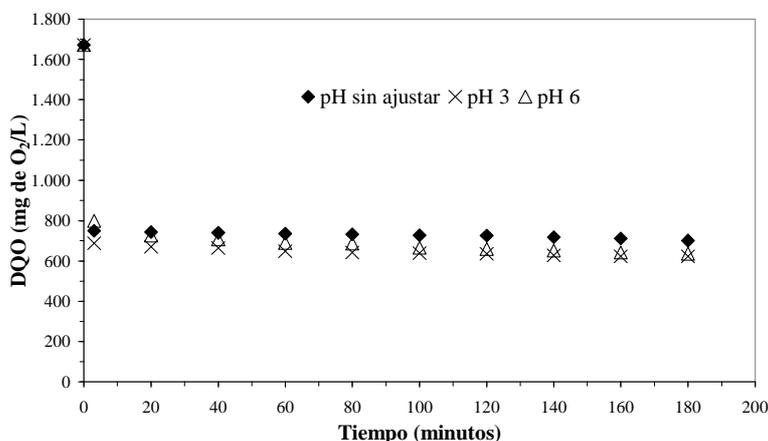


Figura III.3. Comparación de la evolución de la concentración de [DQO] en el reactor con respecto al pH_0 del medio, siendo las condiciones de operación $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (30.000 mg/L), $[\text{Fe}^{3+}]$ (40 mg/L), temperatura ambiente.

Cuando se trabaja a un pH inicial de 3, la concentración de fenol disminuye rápidamente, alcanzándose porcentajes de degradación superiores al 90 por 100 en los primeros 3 minutos de reacción, como se muestra en la *figura III.2.*, en cambio cuando el pH del medio es básico o sin ajustar, no se llega a superar el 71 por 100 de degradación. Tras los primeros minutos de operación, el pH del medio desciende ligeramente, como consecuencia de la formación de ácidos productos de la descomposición de los compuestos aromáticos. En los experimentos cuyo pH inicial no se ajusto o este tuvo un valor de 6, se observo un consumo de la totalidad del peróxido de hidrógeno residual del medio, *figura III.1.* Con respecto a la disminución de la DQO, ésta fue instantánea con independencia del pH, *figura III.3.* El efecto del pH sobre la marcha del proceso está relacionado con los equilibrios que se establecen entre las

distintas formas en la que se encuentran los iones de hierro, que a su vez influye sobre la formación de los radicales hidroxilos.

De los *experimentos 2-4* se desprende que el pH influye considerablemente tanto en la presencia de oxidante en el medio, como en la eliminación de compuestos fenólicos. El valor de pH que ofrece mejores condiciones para la reacción es 3.

Los siguientes experimentos se han realizado a un pH inicial de 3. El valor del pH a lo largo de la reacción no se ha regulado, por lo que conforme evoluciona el proceso, la aparición de ácidos orgánicos provoca un ligero descenso en el pH, no siendo este muy acusado y, en cualquier caso, el pH se mantiene dentro del intervalo considerado como óptimo en la bibliografía.

III.1.2. Influencia de la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2]$.

El siguiente parámetro de estudio es la relación entre catalizador y oxidante. Se ha hecho un barrido de concentraciones de $[\text{Fe}^{3+}]$ desde 40 a 4.000 *mg/L*, y de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ desde 15.000 a 200.000 *mg/L*. En la siguiente tabla se muestran los experimentos realizados con objeto del estudio de la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Tabla III.6. Condiciones de operación empleadas en la etapa de reacción del proceso pseudo-Fenton. Influencia de la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Experimento	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (<i>mg/L</i>)	$[\text{Fe}^{3+}]$ (<i>mg/L</i>)	pH ₀	Temperatura (°C)
5	20.000	40	Sin ajustar	Ambiente
6	20.000	40	3	Ambiente
7	15.000	40	3	Ambiente
8	15.000	200	3	Ambiente
9	20.000	200	3	Ambiente
10	20.000	400	3	Ambiente
11	45.000	400	3	Ambiente
12	20.000	4.000	Sin ajustar	Ambiente
13	20.000	4.000	3	Ambiente
14	45.000	4.000	3	Ambiente
15	100.000	4.000	3	Ambiente
16	200.000	4.000	3	Ambiente

A continuación se muestran las tablas con los resultados obtenidos para los experimentos indicados en la anterior *tabla III.6*.

Tabla III.7. Valores de los parámetros medidos en el experimento 5.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (40 mg/L), pH₀ sin ajustar, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	20.000	6,75	8,6	2,06	44	1.672
3	14.861	6,75	11,2	2,19	16	853
20	13.334	6,96	16,1	1,60	16	845
40	10.193	7,25	18,0	1,60	15	840
60	7.643	7,45	20,2	1,19	15	837
80	4.389	7,67	22,4	1,66	15	828
100	1.663	7,80	24,9	1,71	15	817
120	462	7,90	26,1	1,72	15	815
140	0	7,97	25,7	1,75	15	811
160	0	7,98	24,0	1,75	14	809
180	0	7,99	23,9	1,75	14	809
Eliminación de: DQO 51,6%; [Fenol] 68,2%						

Tabla III.8. Valores de los parámetros medidos en el experimento 6.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (40 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	20.000	3,02	8,5	2,07	44	1.672
3	14.804	2,91	11,0	2,12	5	842
20	14.789	2,88	13,4	3,81	1	828
40	13.997	2,87	17,3	2,89	1	817
60	13.781	2,84	18,8	2,85	1	811
80	13.147	2,82	20,0	2,89	1	802
100	12.916	2,8	21,3	2,64	1	794
120	11.821	2,79	22,2	2,96	1	793
140	11.562	2,78	22,9	2,97	1	785
160	11.375	2,77	23,5	2,97	1	776
180	11.087	2,77	23,9	2,99	1	771
Eliminación de: DQO 53,9%; Fenol 97,7%						

Tabla III.9. Valores de los parámetros medidos en el experimento 7.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (15.000 mg/L), [Fe³⁺] (40 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	15.000	3,00	9,6	1,85	44	1.672
3	12.499	2,93	11,3	1,96	5	1.068
20	11.994	2,89	13,5	2,46	2	1.043
40	11.706	2,86	16,7	2,89	2	1.035
60	11.159	2,82	18,0	2,63	1	1.022
80	10.683	2,81	19,4	2,41	1	1.013
100	10.467	2,78	20,7	2,68	1	1.008
120	10.265	2,77	21,7	2,72	0	989
140	10.150	2,76	22,8	2,80	0	984
160	9.372	2,75	23,4	2,81	0	979
180	9.142	2,75	23,8	2,83	0	973
Eliminación de: DQO 41,8%; [Fenol] 99,8%						

Tabla III.10. Valores de los parámetros medidos en el experimento 8.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (15.000 mg/L), [Fe³⁺] (200 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	15.000	3,00	12,0	3,25	44	1.672
3	11.821	2,79	13,2	3,21	3	573
20	11.821	2,75	15,4	3,26	3	533
40	10.337	2,67	18,4	3,46	2	501
60	9.170	2,64	19,8	3,52	2	492
80	7.917	2,59	21,5	3,31	1	468
100	6.894	2,59	23,0	3,72	1	427
120	5.674	2,60	24,3	3,74	1	402
140	4.855	2,60	25,2	3,75	1	395
160	3.795	2,68	25,5	3,74	1	387
180	2.873	2,60	25,6	3,75	1	380
Eliminación de: DQO 77,3%; [Fenol] 97,7%						

Tabla III.11. Valores de los parámetros medidos en el experimento 9.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (200 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	20.000	3,02	12	3,21	44	1.672
3	14.170	2,8	13,2	4,34	2	442
20	13.824	2,79	15,4	3,15	2	426
40	12.427	2,68	18,4	3,18	2	409
60	12.210	2,64	19,8	3,36	1	400
80	9.992	2,61	21,5	3,20	1	391
100	8.248	2,59	23,0	3,53	0	387
120	7.225	2,62	24,3	3,54	0	366
140	6.001	2,59	25,2	3,57	0	351
160	5.194	2,6	25,5	3,63	0	347
180	4.027	2,59	25,6	3,58	0	333
Eliminación de: DQO 80,1%; [Fenol] 99%						

Tabla III.12. Valores de los parámetros medidos en el experimento 10.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (400 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	20.000	3,0	8,7	5,59	44	1.672
3	13.997	2,67	11,2	5,78	3	413
20	11.634	2,56	11,3	4,44	2	367
40	8.248	2,48	16,7	4,66	1	341
60	3.609	2,45	19,5	4,84	0	325
80	1.132	2,43	22,7	5,04	0	311
100	382	2,42	24,9	4,74	0	305
120	151	2,42	25,4	5,24	0	297
140	0	2,41	25,2	5,29	0	289
160	0	2,42	25,0	5,33	0	288
180	0	2,40	24,4	5,36	0	280
Eliminación de: DQO 83,3%; [Fenol] 99,8%						

Tabla III.13. Valores de los parámetros medidos en el experimento 11.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (45.000 mg/L), [Fe³⁺] (400 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	45.000	3,04	10,5	5,59	44	1.672
3	24.392	2,98	12,9	5,71	1	399
20	21.110	2,46	13,1	4,27	1	378
40	19.248	2,45	20,6	4,50	1	326
60	15.151	2,49	24,0	4,80	1	277
80	13.909	2,40	27,5	4,96	1	260
100	11.614	2,48	29,5	4,78	0	245
120	10.253	2,46	29,1	4,23	0	239
140	9.919	2,39	27,8	4,26	0	230
160	9.803	2,40	26,7	4,20	0	230
180	9.642	2,36	25,8	4,31	0	227
Eliminación de: DQO 86,4%; [Fenol] 99,8%						

Tabla III.14. Valores de los parámetros medidos en el experimento 12.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (4.000 mg/L), pH₀ sin ajustar, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	20.000	6,97	10,4	28,8	50	4.137
3	7.975	1,48	12,9	29,2	19	1.870
20	470	1,64	23,6	26,5	15	1.543
40	0	1,61	25,0	30,0	14	1.439
60	0	1,62	24,2	30,1	14	1.401
80	0	1,63	23,4	30,1	14	1.381
100	0	1,63	22,7	30,1	14	1.370
120	0	1,62	22,3	29,8	14	1.327
140	0	1,63	22,2	30,0	14	1.320
160	0	1,62	22,2	30,1	14	1.316
180	0	1,62	22,4	29,9	14	1.297
Eliminación de: DQO 68,6%; [Fenol] 72,0%						

Tabla III.15. Valores de los parámetros medidos en el experimento 13.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (4.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO] (mg de O ₂ /L)
0	20.000	3,02	8,9	25,7	50	4.137
3	9.487	2,40	11,9	25,2	4	981
20	5.496	2,32	17,8	25,1	2	889
40	2.752	2,29	21,8	25,3	1	866
60	1.219	2,27	23,9	26,0	1	843
80	281	2,26	25,1	26,1	1	827
100	0	2,26	25,2	26,4	1	804
120	0	2,26	24,9	26,6	1	777
140	0	2,27	24,6	26,6	1	765
160	0	2,26	24,1	26,6	1	750
180	0	2,26	23,9	26,6	1	731
Eliminación de: DQO 82,3%; [Fenol] 98,0%						

Tabla III.16. Valores de los parámetros medidos en el experimento 14.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (45.000 mg/L), [Fe³⁺] (4.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	45.000	3,00	11,0	20,80	50	4.137
3	19.205	2,45	16,5	19,20	3	1.004
20	16.504	2,32	21,2	19,10	2	885
40	13.392	2,32	24,3	20,60	2	769
60	12.124	2,29	26,0	19,46	2	615
80	10.251	2,30	26,2	21,80	2	569
100	9.041	2,30	25,5	21,90	1	527
120	8.191	2,30	24,5	21,90	1	491
140	6.894	2,30	23,8	22,30	1	473
160	5.669	2,32	22,6	21,80	1	448
180	5.309	2,30	21,9	22,10	1	402
Eliminación de: DQO 90,3%; [Fenol] 98,0%						

Tabla III.17. Valores de los parámetros medidos en el experimento 15.

Condiciones de operación: [H₂O₂] (100.000 mg/L), [Fe³⁺] (4.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	100.000	3,01	10,1	30,8	50	4.137
3	32.705	2,38	12,8	12,58	1	735
20	28.962	2,44	17	11,37	1	585
40	26.836	2,12	21,9	13,96	0	565
60	23.154	2,01	25,5	14,69	0	477
80	21.875	2,00	30,0	16,15	0	431
100	19.327	2,42	31,4	16,24	0	381
120	17.380	2,30	31,1	16,18	0	369
140	14.722	2,30	30,0	16,3	0	361
160	13.434	2,34	28,7	16,3	0	327
180	12.308	2,34	27,6	16,21	0	307
Eliminación de: DQO 92,6%; [Fenol] 99,8%						

Tabla III.18. Valores de los parámetros medidos en el experimento 16.

Condiciones de operación: [H₂O₂] (200.000 mg/L), [Fe³⁺] (4.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	200.000	3,00	8,4	30,8	50	4.137
3	53.741	2,78	11,1	12,58	2	654
20	49.533	2,64	18,4	11,37	2	546
40	47.055	2,65	21,4	13,96	1	519
60	41.753	2,57	23,5	14,69	1	486
80	39.059	2,59	25,0	16,15	1	440
100	34.506	2,61	26,2	16,24	1	402
120	33.613	2,59	26,8	16,18	1	365
140	30.155	2,55	27,2	16,30	1	354
160	29.406	2,58	27,4	16,30	1	333
180	26.294	2,57	27,4	16,21	1	316
Eliminación de: DQO 92,4%; [Fenol] 98,0%						

En las *figuras III.4.-III.17.*, que se muestran a continuación, indican la variación de las variables de estudio con respecto a la relación [FeCl₃]/[H₂O₂].

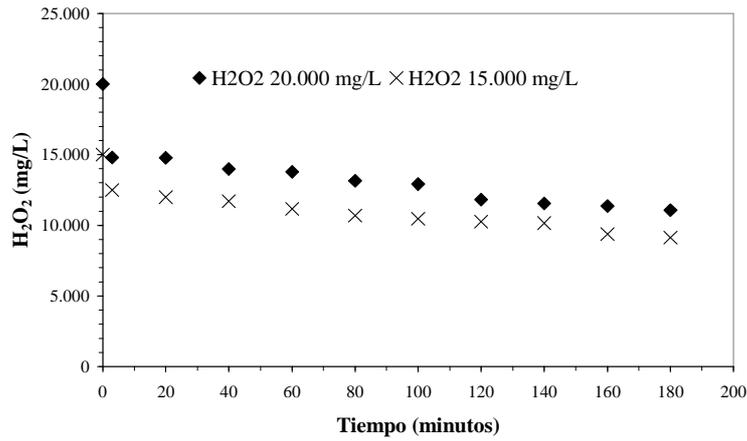


Figura III.4. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el reactor, siendo las condiciones de operación [Fe³⁺] (40 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

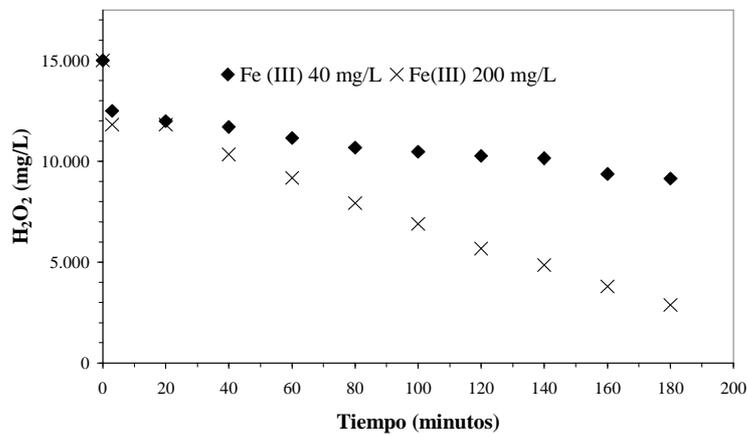


Figura III.5. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el reactor con respecto a la concentración de [Fe³⁺], siendo las condiciones de operación [H₂O₂] (15.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

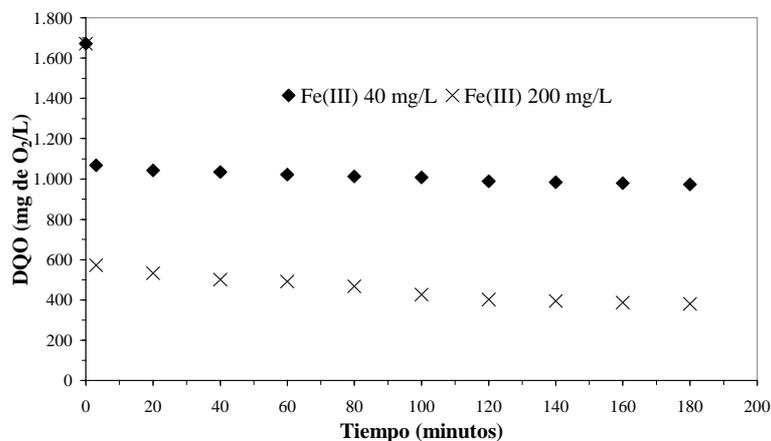


Figura III.6. Comparación de la evolución de la concentración de [DQO] en el reactor con respecto a la concentración de [Fe³⁺], siendo las condiciones de operación [H₂O₂] (15.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

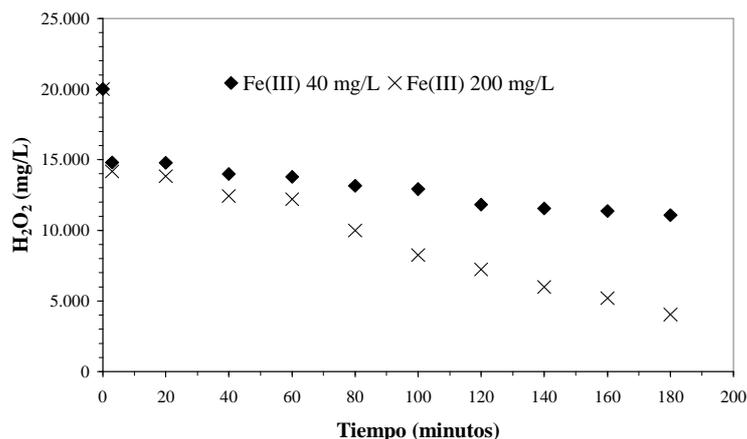


Figura III.7. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el reactor con respecto a la concentración de [Fe³⁺], siendo las condiciones de operación [H₂O₂] (20.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

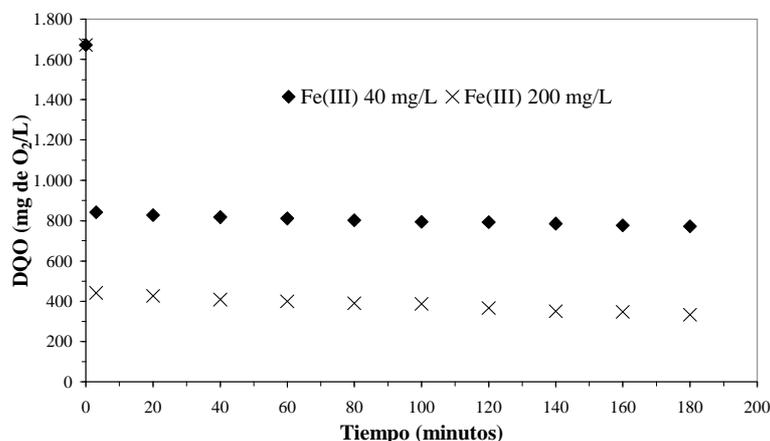


Figura III.8. Comparación de la evolución de la concentración de [DQO] en el reactor con respecto a la concentración de [Fe³⁺], siendo las condiciones de operación [H₂O₂] (20.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

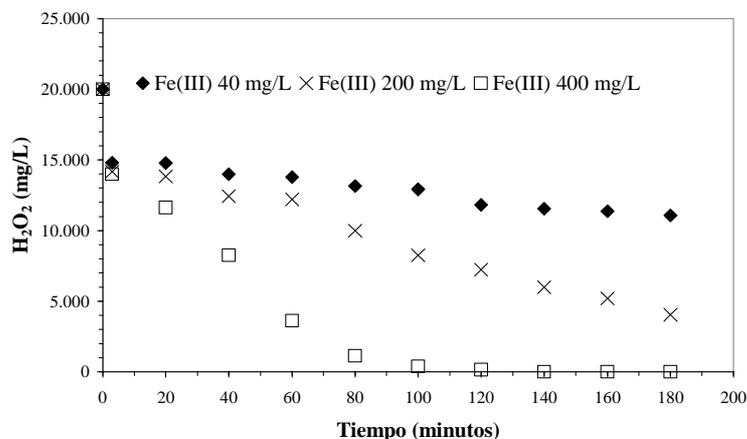


Figura III.9. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el reactor con respecto a la concentración de [Fe³⁺] en el medio, siendo las condiciones de operación [H₂O₂] (20.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

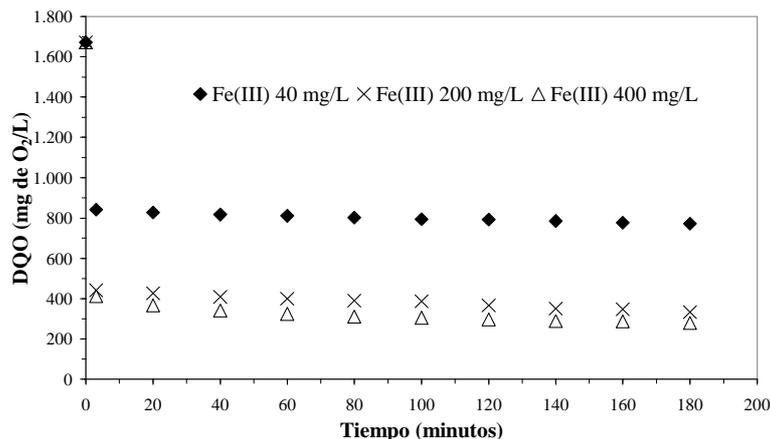


Figura III.10. Comparación de la evolución de la concentración de [DQO] en el reactor con respecto a la concentración de $[Fe^{3+}]$ en el medio, siendo las condiciones de operación $[H_2O_2]$ (20.000 mg/L), pH_0 3, temperatura ambiente.

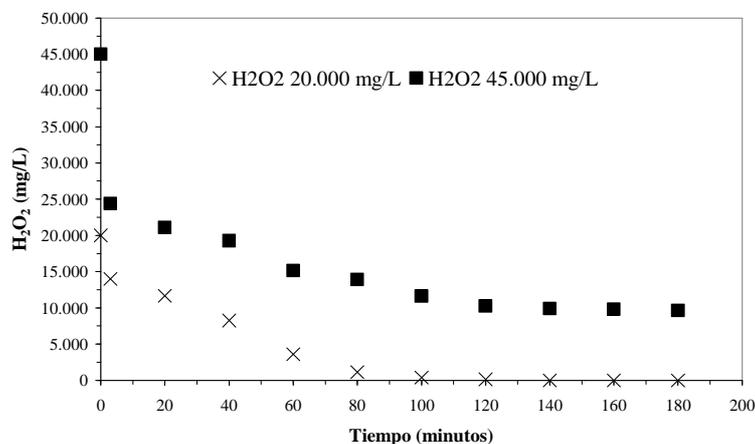


Figura III.11. Comparación de la evolución de la concentración de $[H_2O_2]$ en el reactor, siendo las condiciones de operación $[Fe^{3+}]$ (400 mg/L), pH_0 3, temperatura ambiente.

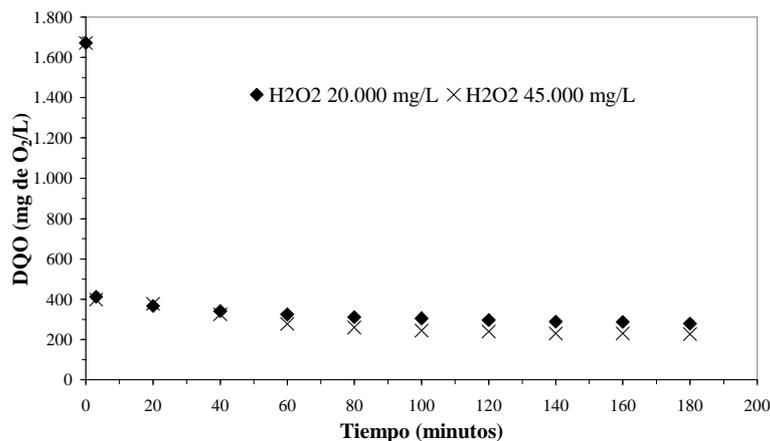


Figura III.12. Comparación de la evolución de la concentración de [DQO] en el reactor, siendo las condiciones de operación $[Fe^{3+}]$ (400 mg/L), pH_0 3, temperatura ambiente.

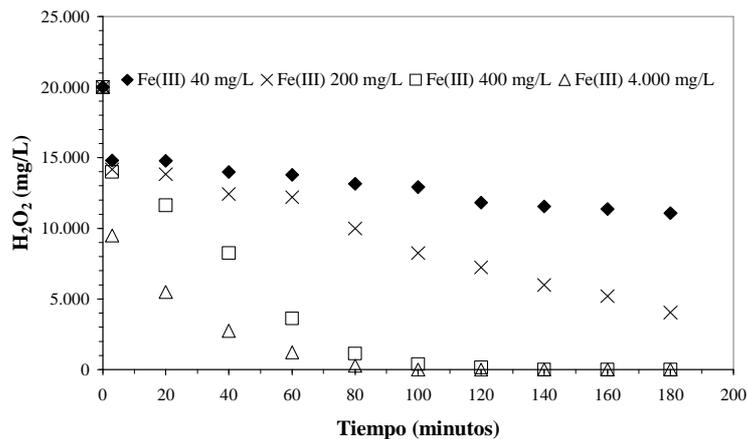


Figura III.13. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el reactor con respecto a la concentración de [Fe³⁺], siendo las condiciones de operación [H₂O₂] (20.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

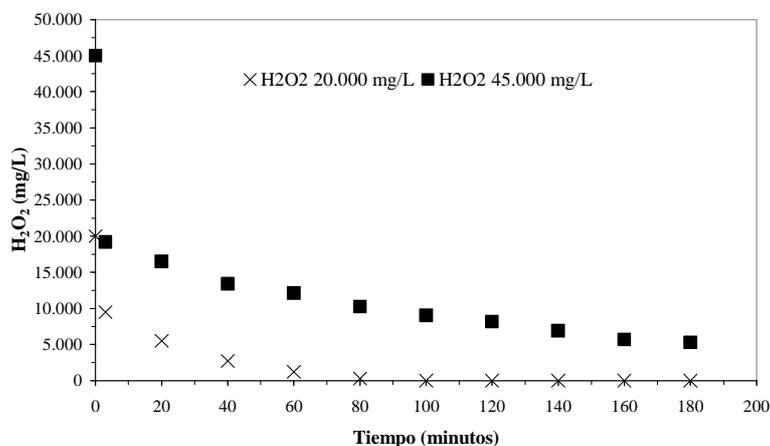


Figura III.14. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el reactor, siendo las condiciones de operación [Fe³⁺] (4.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

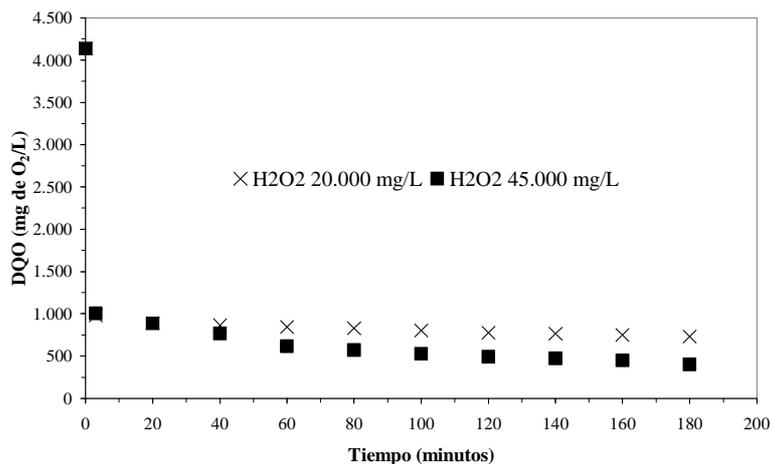


Figura III.15. Comparación de la evolución de la concentración de [DQO] en el reactor con respecto a la concentración de [H₂O₂], siendo las condiciones de operación, [Fe³⁺] (4.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

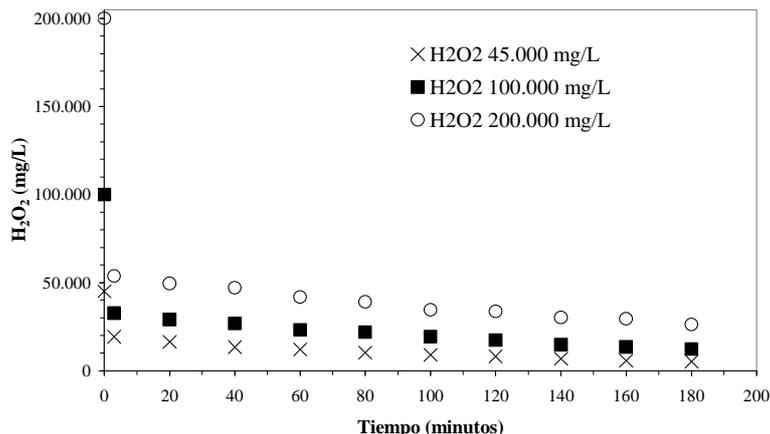


Figura III.16. Comparación de la evolución de la concentración de $[H_2O_2]$ en el reactor, siendo las condiciones de operación $[Fe^{3+}]$ (4.000 mg/L), pH_0 3, temperatura ambiente.

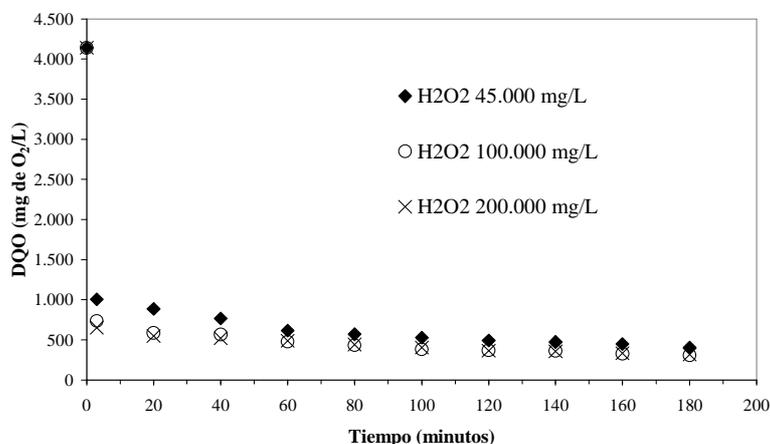


Figura III.17. Comparación de la evolución de la concentración de $[DQO]$ en el reactor con respecto a la concentración inicial de $[H_2O_2]$, siendo las condiciones de operación $[Fe^{3+}]$ (4.000 mg/L), pH_0 3, temperatura ambiente.

El grado de degradación y la concentración de peróxido de hidrógeno residual está condicionada por la concentración inicial de catalizador, como se aprecia en las figuras III.10. y III.13.

Conforme se incrementa la cantidad de ion férrico, la eliminación de la DQO inicial aumenta, así como la descomposición del peróxido de hidrógeno, siendo la concentración residual del medio baja, llegando incluso a ser menor del límite de detección. Con respecto a la concentración de compuestos fenólicos, ésta es independiente de la relación $[FeCl_3]/[H_2O_2]$ empleada, alcanzando en todos los casos un grado de eliminación superior al 95 por 100.

En la *tabla III.19.*, se hace un resumen de los experimentos realizados, en la misma se recogen los incrementos en la reducción de compuestos contaminantes se corresponden con el aumento de la concentración de peróxido de hidrógeno y de catalizador en los ensayos, si bien a partir de la concentración de 45.000 mg/L de [H₂O₂] (*experimentos 11 y 14*), este incremento es poco significativo con respecto a duplicar o cuadruplicar la concentración del mismo (*experimentos 15 y 16*). Y con respecto a la concentración del catalizador se puede afirmar lo mismo, teniendo que la concentración de 4.000 mg/L ofrece los mejores resultados. Por lo que en una primera aproximación, las condiciones concentraciones óptimas son 45.000 mg/L de [H₂O₂] y 4.000 mg/L de [Fe³⁺], [Fe³⁺]/[H₂O₂] = 0,26, *experimento 14*.

Tabla III.19. Comparación de los distintos experimentos realizados, en términos de degradación de la contaminación.

Experimento	Eliminación DQO (%)	Eliminación [Fenol] (%)
1	54,7	65,9
2	58,1	70,5
3	62,7	97,7
4	61,9	70,5
5	51,6	68,2
6	53,9	97,7
7	41,8	99,8
8	77,3	97,7
9	80,1	97,7
10	83,3	99,8
11	86,4	99,8
12	68,6	72,0
13	82,3	98,0
14	90,3	98,0
15	92,6	99,8
16	92,4	98,0

A continuación, se hizo un experimento empleando la misma relación de reactivos de 0,26 pero con concentraciones menores a las del *experimento 14*, para comprobar si manteniendo la misma relación de reactivos a concentraciones menores se obtenía un grado de depuración semejante.

Tabla III.20. Valores de los parámetros medidos en el *experimento 17*.

Condiciones de operación: [H₂O₂] (10.000 mg/L), [Fe³⁺] (890 mg/L), pH₀ 3, temperatura ambiente.

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	10.000	3,01	8,4	8,38	50	4.137
3	7.672	2,88	11,1	8,28	2	1.578
20	7.125	2,82	18,4	8,32	1	1.558
40	6.894	2,75	21,4	8,40	1	1.547
60	6.318	2,72	23,5	8,48	1	1.354
80	5.381	2,68	25,0	8,54	1	1.304
100	5.237	2,63	26,2	8,57	1	1.277
120	3.753	2,6	26,8	8,59	1	1.247
140	3.508	2,64	27,2	8,64	1	1.243
160	2.948	2,66	27,4	8,64	1	1.200
180	2.717	2,64	27,4	8,63	1	1.173
Eliminación de: DQO 71,6%; [Fenol] 98,0%						

El grado de degradación conseguido en el *experimento 17* (DQO 71,6 por 100), es muy inferior al obtenido en el *experimento 14* (DQO 90,3 por 100). Por lo que para el estudio de la influencia de la temperatura del medio respecto a la eliminación de la contaminación, se emplean los valores de catalizador, oxidante y pH inicial correspondientes al *experimento 14*.

III.1.3. Influencia de la temperatura.

La influencia de la temperatura sobre el medio de reacción ha sido considerada en distintos trabajos, Lee y Yoon [87] en el efecto que tiene esta sobre la formación de radicales hidroxilos en el proceso pseudo-Fenton, y López *et al.* [88] en su estudio de la influencia de la temperatura sobre la mineralización de contaminantes mediante oxidación Fenton.

Las temperaturas seleccionadas para los *experimentos 18-21*, son 5, 10, 15 y 20°C, y se han elegido para reproducir las condiciones climáticas en las que se encontraría una instalación real durante la campaña de recogida de la aceituna en la almazara. Ya que esto se produce durante el periodo noviembre – marzo. Los otros valores, ambiente, 30 y 40°C, fueron elegidos para poder determinar si operando con altas temperaturas se favorecen la descomposición de la materia orgánica.

En la *tabla III.21*. se recogen los experimentos realizados para el estudio de la influencia de la temperatura sobre la reacción. La concentración de reactivos empleada es la que se determinó como óptima en el apartado anterior.

Tabla III.21. Condiciones experimentales para el estudio de la variable temperatura.

Experimento	[H ₂ O ₂] (mg/L)	[Fe ³⁺] (mg/L)	pH ₀	Temperatura (°C)
18	45.000	4.000	3	5
19	45.000	4.000	3	10
20	45.000	4.000	3	15
21	45.000	4.000	3	20
22	45.000	4.000	3	30
23	45.000	4.000	3	40

Tabla III.22. Valores de los parámetros medidos en el experimento 18.

Condiciones de operación: [H₂O₂] (45.000 mg/L), [Fe³⁺] (4.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura (5°C).

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	45.000	3,08	5,0	16,32	50	4.137
3	20.819	2,78	5,9	16,59	1	1.520
20	18.571	2,78	8,2	17,21	1	1.135
40	17.383	2,81	7,1	17,46	1	1.085
60	17.159	2,70	6,8	17,24	1	1.073
80	17.008	2,80	6,9	17,33	1	1.043
100	16.129	2,8	7,2	17,57	1	1.008
120	15.971	2,77	7,3	17,54	1	993
140	14.761	2,78	7,4	17,82	1	989
160	14.703	2,94	7,5	17,88	1	962
180	14.588	3,0	7,5	17,37	0	950
Eliminación de: DQO 77,0%; [Fenol] 99,0%						

Tabla III.23. Valores de los parámetros medidos en el experimento 19.

Condiciones de operación: [H₂O₂] (45.000 mg/L), [Fe³⁺] (4.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura (10°C).

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	45.000	3,02	10,0	16,01	50	4.137
3	19.955	2,96	12,8	16,83	1	1.081
20	19.234	3,04	12,0	16,95	1	1.039
40	17.563	2,95	11,9	17,30	1	1.000
60	17.181	2,98	12,0	17,57	1	996
80	16.000	2,94	12,1	17,53	1	984
100	15.251	2,94	12,0	17,54	1	973
120	14.631	2,82	12,0	17,60	1	908
140	13.680	2,83	12,2	17,82	1	877
160	13.248	2,80	12,4	17,87	0	852
180	12.960	2,77	12,2	16,01	0	832
Eliminación de: DQO 79,9%; [Fenol] 99,0%						

Tabla III.24. Valores de los parámetros medidos en el experimento 20.

Condiciones de operación: [H₂O₂] (45.000 mg/L), [Fe³⁺] (4.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura (15°C).

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	45.000	3,01	15,0	17,31	50	4.137
3	18.888	2,96	16,3	17,20	2	1.046
20	17.822	2,86	15,9	17,34	1	1.035
40	16.842	2,88	16,0	17,35	1	993
60	15.668	2,84	16,3	17,63	1	985
80	14.372	2,88	16,3	17,72	1	973
100	13.363	2,85	17,5	17,94	1	954
120	13.219	2,78	16,2	17,69	1	900
140	12.744	2,77	16,4	17,81	1	885
160	11.519	2,76	16,4	17,78	1	827
180	11.476	2,85	16,5	17,56	1	823
Eliminación de: DQO 80,1%; [Fenol] 98,0%						

Tabla III.25. Valores de los parámetros medidos en el experimento 21.

Condiciones de operación: [H₂O₂] (45.000 mg/L), [Fe³⁺] (4.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura (20°C).

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	45.000	3,08	20,0	11,20	50	4.137
3	19.234	2,91	21,6	11,05	1	1.077
20	18.283	2,89	21,5	12,58	1	1.016
40	15.488	2,87	21,2	13,80	1	953
60	14.184	2,88	21,0	17,33	1	912
80	13.378	2,78	21,0	17,39	1	892
100	12.124	2,77	20,9	16,53	1	881
120	11.087	2,77	20,8	17,58	1	869
140	11.072	2,76	20,8	17,66	1	854
160	10.799	2,76	20,7	15,50	1	827
180	10.078	2,76	20,6	11,20	1	819
Eliminación de: DQO 80,2%; [Fenol] 98,0%						

Tabla III.26. Valores de los parámetros medidos en el experimento 22.

Condiciones de operación: [H₂O₂] (45.000 mg/L), [Fe³⁺] (4.000 mg/L), pH₀ 3, temperatura (30°C).

Tiempo (minutos)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	45.000	3,06	29,7	14,04	50	4.137
3	19.926	2,75	29,7	16,82	1	1.050
20	15.150	2,72	30,8	17,69	1	796
40	11.389	2,70	30,9	17,78	1	681
60	9.127	2,69	30,9	17,91	1	623
80	6.591	2,70	30,5	17,96	1	594
100	5.151	2,68	30,4	18,01	1	568
120	4.099	2,68	30,3	18,15	0	559
140	2.792	2,68	30,2	18,12	0	550
160	2.389	2,69	30,0	18,26	0	545
180	1.570	2,70	29,9	14,04	0	540
Eliminación de: DQO 88,9%; [Fenol] 99,0%						

Tabla III.27. Valores de los parámetros medidos en el experimento 23.
Condiciones de operación: $[H_2O_2]$ (45.000 mg/L), $[Fe^{3+}]$ (4.000 mg/L), pH_0 3, temperatura (40°C).

Tiempo (minutos)	$[H_2O_2]$ (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O_2/L)
0	45.000	3,03	38,7	16,52	50	4.137
3	20.127	2,58	38,6	16,19	2	885
20	14.184	2,58	40,4	16,81	1	732
40	8.464	2,50	40,2	18,15	1	681
60	5.035	2,56	39,9	18,45	1	617
80	2.384	2,63	39,8	18,27	0	575
100	1.645	2,63	39,5	18,85	0	567
120	952	2,62	39,3	18,84	0	551
140	612	2,66	39,4	18,91	0	548
160	296	2,65	39,3	19,07	0	544
180	0	2,65	38,5	16,52	0	537

Eliminación de: DQO 87,6%; [Fenol] 99,0%

A continuación en las *figuras III.18.* y *III.19.*, se puede ver la influencia de la temperatura sobre la concentración de $[H_2O_2]$ y DQO en el medio de reacción.

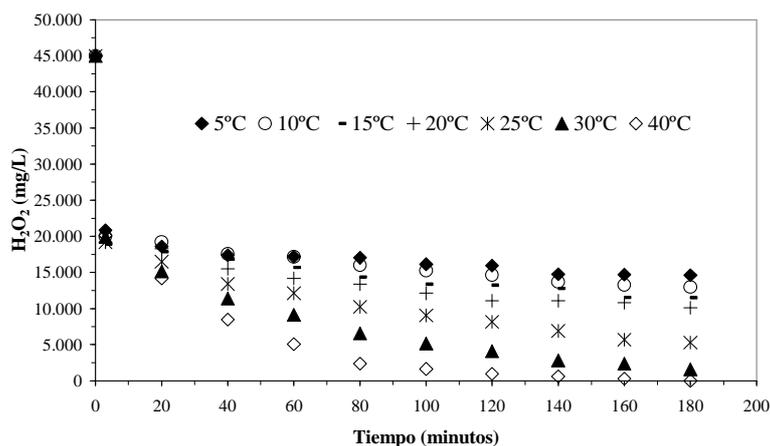


Figura III.18. Comparación de la evolución de la concentración de $[H_2O_2]$ en el reactor con respecto a la temperatura, siendo las condiciones de operación $[H_2O_2]$ (45.000 mg/L), $[Fe^{3+}]$ (4.000 mg/L), pH_0 3.

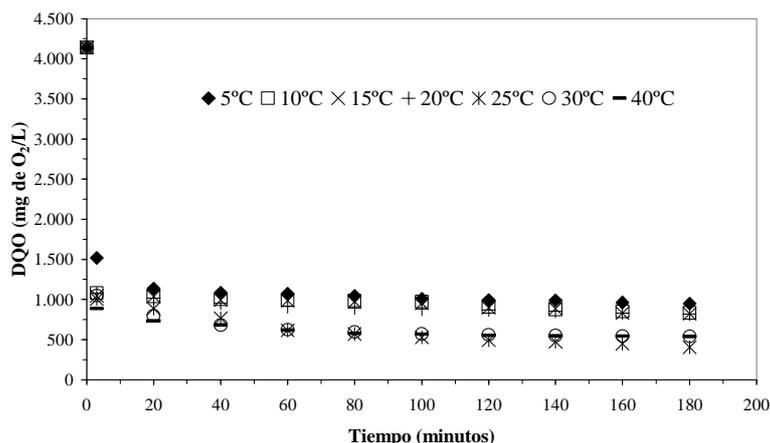


Figura III.19. Comparación de la evolución de la concentración de DQO en el reactor con respecto a la temperatura, siendo las condiciones de operación $[H_2O_2]$ (45.000 mg/L), $[Fe^{3+}]$ (4.000 mg/L), pH_0 3.

Se observa que la temperatura influye tanto en la concentración residual de oxidante, como en la reducción de la DQO del medio. A bajas temperaturas se tienen mayores concentraciones de $[H_2O_2]$ residual, *figura III.18.*, y menor porcentaje de reducción de la DQO, *figura III.19.*, y a medida que se aumenta la temperatura se consigue incrementar la eliminación de la materia orgánica, si bien a partir de 25°C la temperatura influye más en la descomposición del oxidante que en la depuración del agua. De esto se desprende que 25°C es la temperatura óptima de trabajo.

Tabla III.28. Influencia de la temperatura en la depuración de las aguas en discontinuo. Condiciones de operación $[H_2O_2]$ 45.000 mg/L, $[Fe^{3+}]$ 4.000 mg/L, pH_0 3.

Experimento	Temperatura (°C)	Eliminación DQO (%)	Eliminación [Fenol] (%)
18	5	77,0	99,0
19	10	79,9	99,0
20	15	80,1	98,0
21	20	80,2	98,0
14	25	90,3	98,0
22	30	88,9	99,0
23	40	87,6	99,0

El conjunto de reacciones que tienen lugar en el interior del reactor son exotérmicas. Esto se muestra en las tablas de resultados de los experimentos realizados

a bajas temperaturas, donde en el medio de reacción la temperatura se elevó unos 2-3°C por encima de la temperatura fijada con el termostato.

III.1.4. Estudio cinético.

A continuación se va a determinar la constante cinética empleando los resultados experimentales mostrados en el apartado anterior *III.1.3. Influencia de la temperatura* y mediante la ecuación de Arrhenius. Ésta es una expresión matemática que se utiliza para comprobar la dependencia de la constante de velocidad (o cinética) de una reacción con la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, de acuerdo con la expresión:

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad (\text{III.1})$$

$k(T)$: constante cinética (dependiente de la temperatura)

A : factor preexponencial

E_a : energía de activación

R : constante universal de los gases

T : temperatura absoluta K

De acuerdo con el modelo de reacciones expuesto en la *introducción*, puede considerarse la siguiente expresión para la reducción de la DQO:

$$-\frac{dDQO}{dt} = k'' \cdot [H_2O_2]^m \cdot [Fe^{3+}]^n \cdot DQO \quad (\text{III.2})$$

Dada la enorme complejidad que implica la expresión anterior y las características del mecanismo Fenton, se realizarán las siguientes simplificaciones [89] y [90]:

- Se supondrá un orden unidad tanto para el peróxido de hidrógeno como para el catalizador.
- Se considerará constante la concentración de catalizador, e igual a la concentración inicial de tricloruro de hierro.
- Los datos empleados corresponden a la segunda etapa de reacción, minuto 3 y siguientes, ya que la primera es prácticamente instantánea.

Por tanto, la ecuación anterior se transforma en:

$$-\frac{dDQO}{dt} = k'' \cdot [Fe^{3+}]_0 \cdot [H_2O_2] \cdot DQO = k_R \cdot [H_2O_2] \cdot DQO \quad (III.3)$$

Separando variables e integrando con la condición límite:

$$t = 0 \quad DQO = DQO_0 \quad \text{Ln} \left(\frac{DQO_0}{DQO} \right) = k_R \cdot \int_0^t [H_2O_2] \cdot dt \quad (III.4)$$

Ahora bien, dado que no se conoce la función que relaciona la concentración de peróxido de hidrógeno con el tiempo, la integral anterior se resolverá de forma numérica. Para ello, en primer lugar se ajustarán los datos experimentales ($[H_2O_2], t$) a una función, tipo polinómica de tercer orden:

$$[H_2O_2] = a + b \cdot t + c \cdot t^2 + d \cdot t^3 \quad (III.5)$$

Por tanto, para cada tiempo de reacción se calculará la integral sin más que sustituir el tiempo en la expresión siguiente:

$$\int [H_2O_2] \cdot dt = a \cdot t + \frac{b}{2} \cdot t^2 + \frac{c}{3} \cdot t^3 + \frac{d}{4} \cdot t^4 \quad (III.6)$$

Una vez que se conoce el valor numérico de la integral a cada tiempo, puede realizarse la representación gráfica de $\text{Ln}(DQO_0/DQO)$ frente a la integral de la concentración de peróxido de hidrógeno.

Los puntos deberían situarse sobre una línea recta de pendiente positiva y ordenada en el origen prácticamente nula.

El ajuste por regresión de mínimos cuadrados proporcionará el valor de k_R y, conocida la concentración de tricloruro de hierro, se podrá determinar la constante k'' .

Este procedimiento se ha seguido con los resultados experimentales obtenidos anteriormente, temperaturas 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 40°C.

Tabla III.29. Ajuste de los datos experimentales a 5°C a una función polinómica de tercer orden.

Tiempo (minutos)	3	20	40	60	80	100	120	140	160	180
[H ₂ O ₂] (mol/L)	0,612	0,546	0,511	0,505	0,500	0,474	0,470	0,434	0,432	0,429

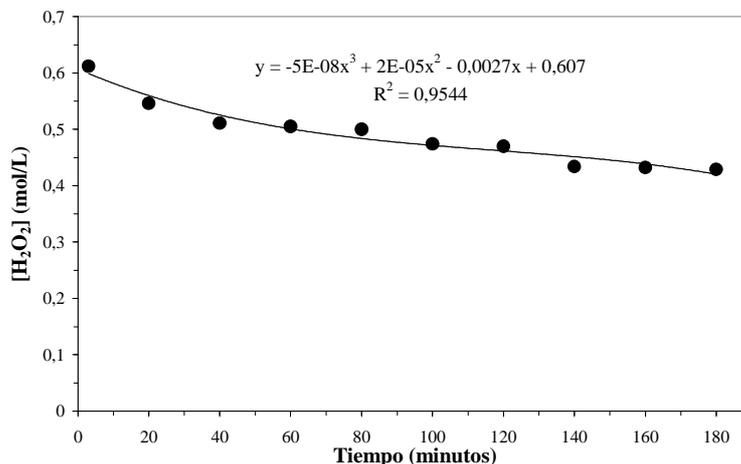


Figura III.20. Ajuste de los datos experimentales a 5°C, de [H₂O₂] (mol/L) con el tiempo (minutos).

Tabla III.30. Datos de la representación de $\ln(DQO_0/DQO)$ frente a la integral de la concentración de peróxido de hidrógeno a 5°C.

Integral	1,72	11,29	22,34	32,26	42,45	52,60	62,97	71,04	79,49	88,37
$\ln(DQO_0/DQO)$	1,001	1,293	1,338	1,350	1,378	1,412	1,427	1,431	1,459	1,471

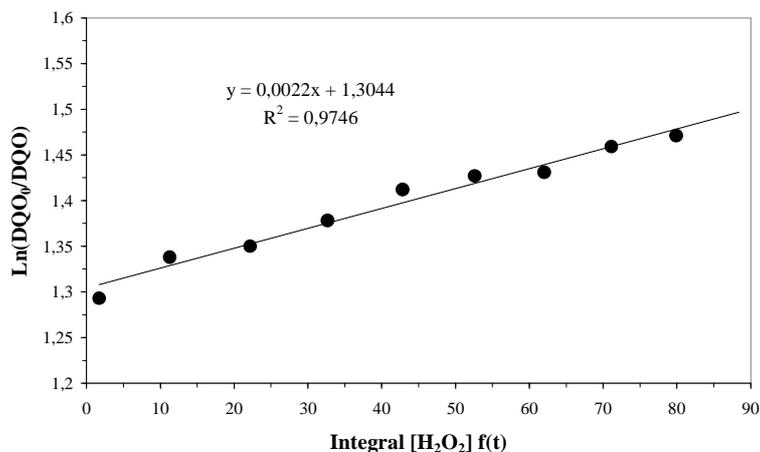


Figura III.21. Determinación de la constante cinética aparente k_R , para la experimentación a 5°C.

Tabla III.31. Ajuste de los datos experimentales a 10°C a una función polinómica de tercer orden.

Tiempo (minutos)	3	20	40	60	80	100	120	140	160	180
[H ₂ O ₂] (mol/L)	0,587	0,566	0,517	0,505	0,471	0,449	0,430	0,402	0,390	0,381

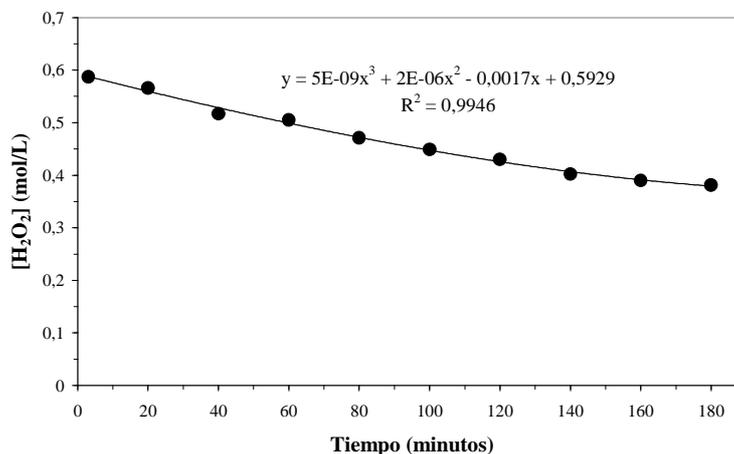


Figura III.22. Ajuste de los datos experimentales a 10°C, de [H₂O₂] (mol/L) con el tiempo (minutos).

Tabla III.32. Datos de la representación de $\ln(DQO_0/DQO)$ frente a la integral de la concentración de peróxido de hidrógeno a 10°C.

Integral	1,74	11,39	22,60	32,31	42,08	51,98	60,09	69,46	77,15	84,23
$\ln(DQO_0/DQO)$	1,342	1,382	1,420	1,424	1,436	1,447	1,516	1,551	1,580	1,604

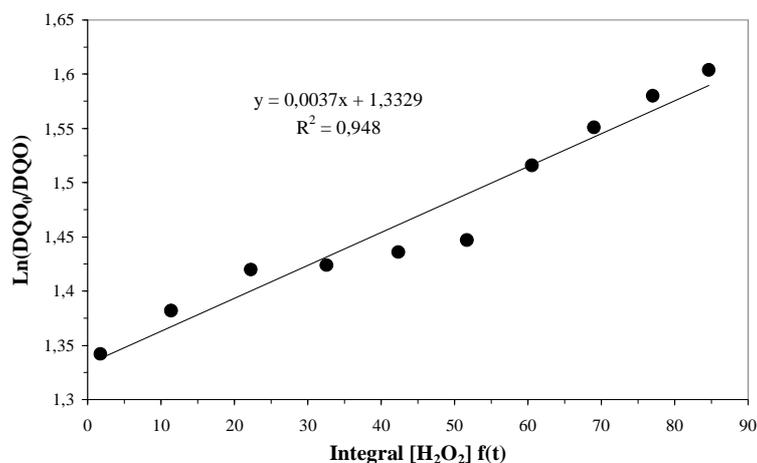


Figura III.23. Determinación de la constante cinética aparente k_R , para la experimentación a 10°C.

Tabla III.33. Ajuste de los datos experimentales a 15°C a una función polinómica de tercer orden.

Tiempo (minutos)	3	20	40	60	80	100	120	140	160	180
[H ₂ O ₂] (mol/L)	0,556	0,524	0,495	0,461	0,423	0,393	0,389	0,375	0,339	0,338

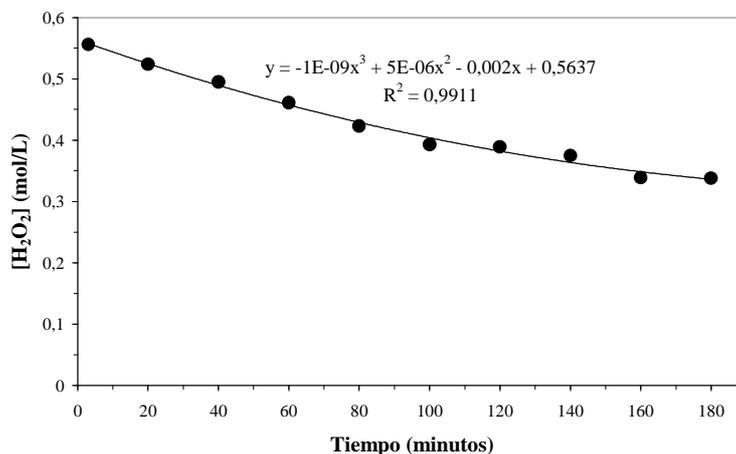


Figura III.24. Ajuste de los datos experimentales a 15°C, de [H₂O₂] (mol/L) con el tiempo (minutos).

Tabla III.34. Datos de la representación de $\ln(DQO_0/DQO)$ frente a la integral de la concentración de peróxido de hidrógeno a 15°C.

Integral	1,64	10,19	20,77	30,29	39,27	47,74	55,74	63,89	70,72	77,94
$\ln(DQO_0/DQO)$	1,375	1,386	1,427	1,435	1,447	1,467	1,525	1,542	1,610	1,615

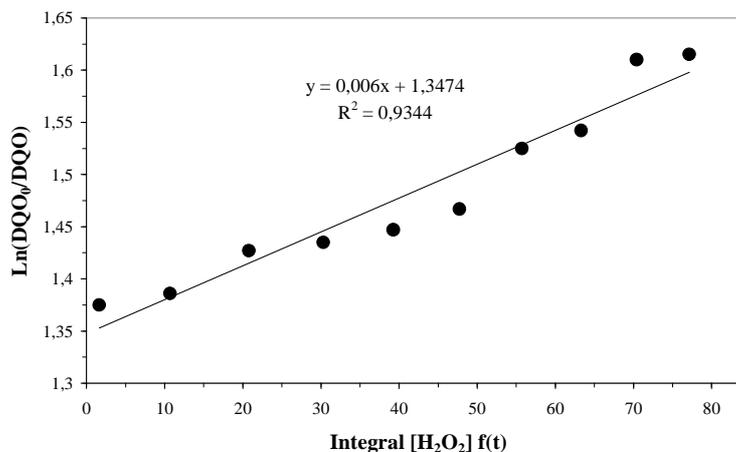


Figura III.25. Determinación de la constante cinética aparente k_R , para la experimentación a 15°C.

Tabla III.35. Ajuste de los datos experimentales a 20°C a una función polinómica de tercer orden.

Tiempo (minutos)	3	20	40	60	80	100	120	140	160	180
[H ₂ O ₂] (mol/L)	0,566	0,538	0,456	0,417	0,393	0,357	0,326	0,326	0,318	0,296

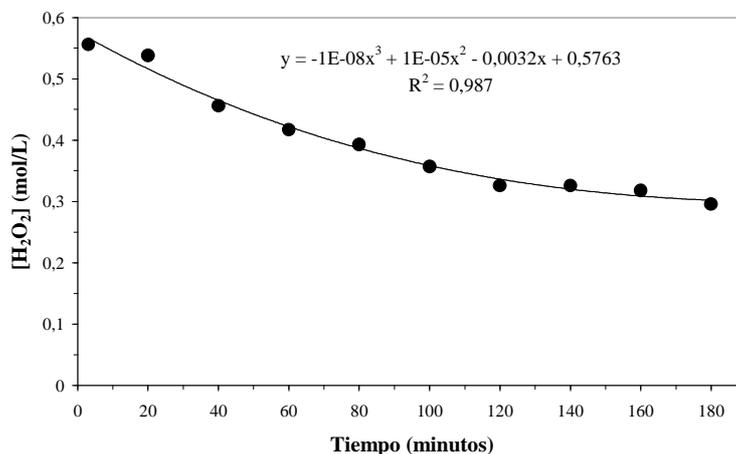


Figura III.26. Ajuste de los datos experimentales a 20°C, de [H₂O₂] (mol/L) con el tiempo (minutos).

Tabla III.36. Datos de la representación de $\ln(DQO_0/DQO)$ frente a la integral de la concentración de peróxido de hidrógeno a 20°C.

Integral	1,61	10,96	20,57	29,98	37,30	45,64	52,12	59,82	65,82	71,20
$\ln(DQO_0/DQO)$	1,346	1,404	1,468	1,512	1,534	1,547	1,560	1,578	1,610	1,620

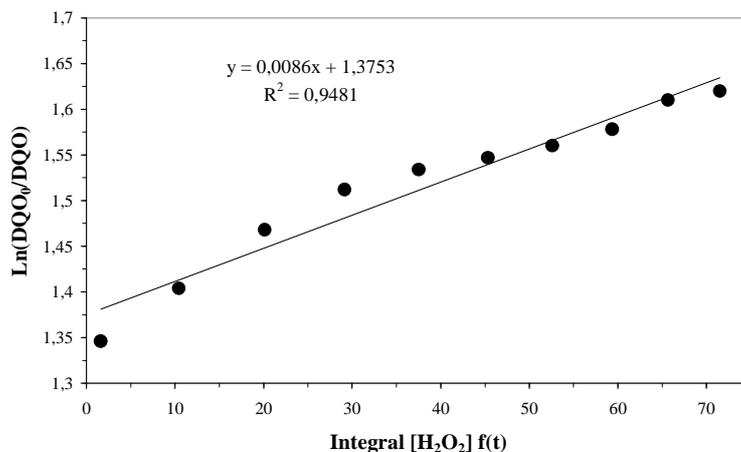


Figura III.27. Determinación de la constante cinética aparente k_R , para la experimentación a 20°C.

Tabla III.37. Ajuste de los datos experimentales a 25°C a una función polinómica de tercer orden.

Tiempo (minutos)	3	20	40	60	80	100	120	140	160	180
[H ₂ O ₂] (mol/L)	0,565	0,485	0,394	0,357	0,302	0,266	0,241	0,203	0,167	0,156

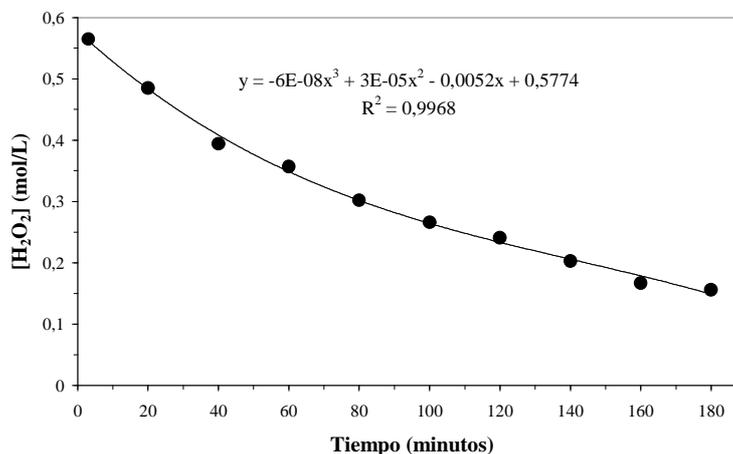


Figura III.28. Ajuste de los datos experimentales a 25°C, de [H₂O₂] (mol/L) con el tiempo (minutos).

Tabla III.38. Datos de la representación de $\ln(DQO_0/DQO)$ frente a la integral de la concentración de peróxido de hidrógeno a 25°C.

Integral	1,64	10,70	19,31	26,17	33,58	39,76	44,92	48,24	52,84	55,85
$\ln(DQO_0/DQO)$	1,416	1,542	1,683	1,906	1,984	2,061	2,131	2,169	2,223	2,331

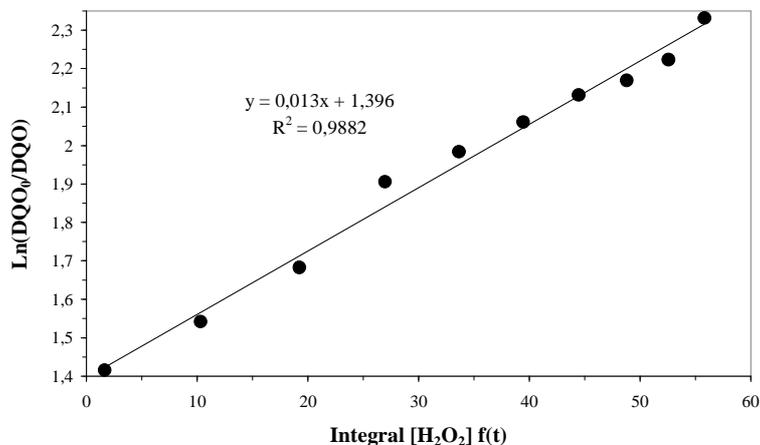


Figura III.29. Determinación de la constante cinética aparente k_R , para la experimentación a 25°C.

Tabla III.39. Ajuste de los datos experimentales a 30°C a una función polinómica de tercer orden.

Tiempo (minutos)	3	20	40	60	80	100	120	140	160	180
[H ₂ O ₂] (mol/L)	0,586	0,446	0,335	0,268	0,194	0,152	0,121	0,082	0,070	0,046

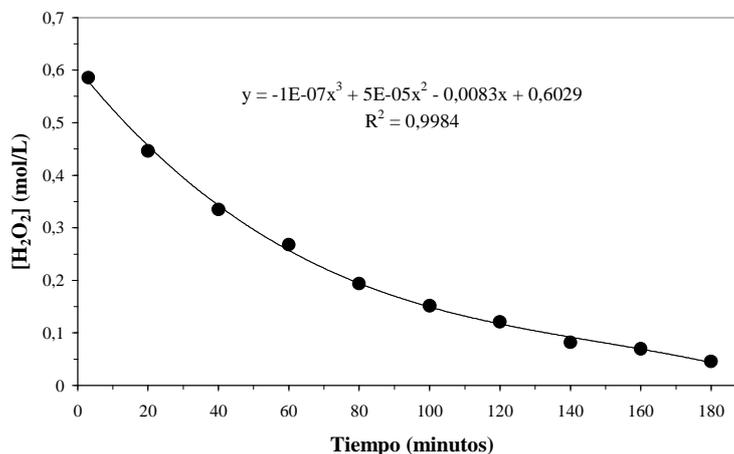


Figura III.30. Ajuste de los datos experimentales a 30°C, de [H₂O₂] (mol/L) con el tiempo (minutos).

Tabla III.40. Datos de la representación de $\ln(DQO_0/DQO)$ frente a la integral de la concentración de peróxido de hidrógeno a 30°C.

Integral	1,77	10,70	18,02	24,85	29,86	32,54	35,23	37,21	38,66	39,72
$\ln(DQO_0/DQO)$	1,371	1,648	1,804	1,893	1,941	1,986	2,002	2,018	2,027	2,036

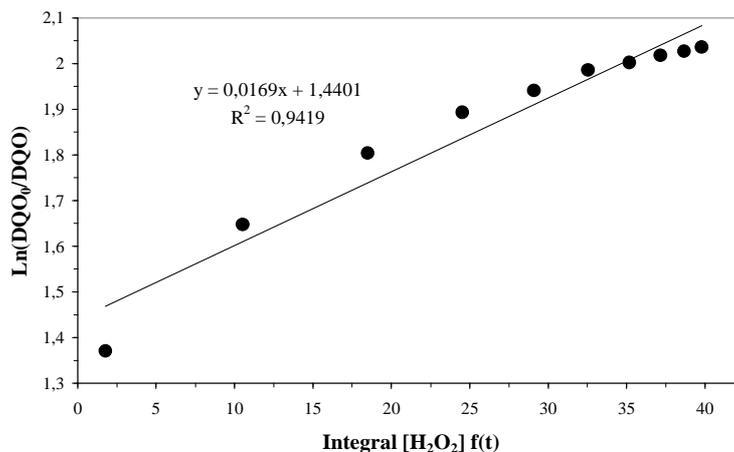


Figura III.31. Determinación de la constante cinética aparente k_R , para la experimentación a 30°C.

Tabla III.41. Ajuste de los datos experimentales a 40°C a una función polinómica de tercer orden.

Tiempo (minutos)	3	20	40	60	80	100	120	140	160	180
[H ₂ O ₂] (mol/L)	0,592	0,417	0,249	0,148	0,070	0,048	0,028	0,018	0,009	0,0

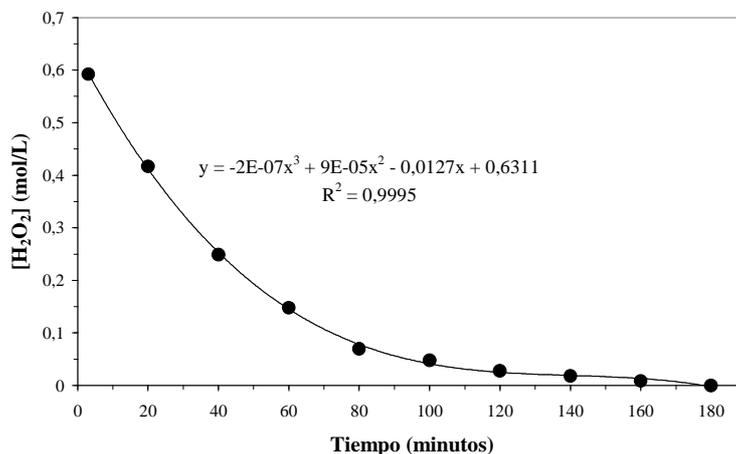


Figura III.32. Ajuste de los datos experimentales a 40°C, de [H₂O₂] (mol/L) con el tiempo (minutos).

Tabla III.42. Datos de la representación de $\ln(DQO_0/DQO)$ frente a la integral de la concentración de peróxido de hidrógeno a 40°C.

Integral	1,97	10,59	16,73	20,77	22,06	23,36	24,10	25,00	25,25	25,40
$\ln(DQO_0/DQO)$	1,542	1,732	1,804	1,903	1,973	1,987	2,016	2,021	2,029	2,042

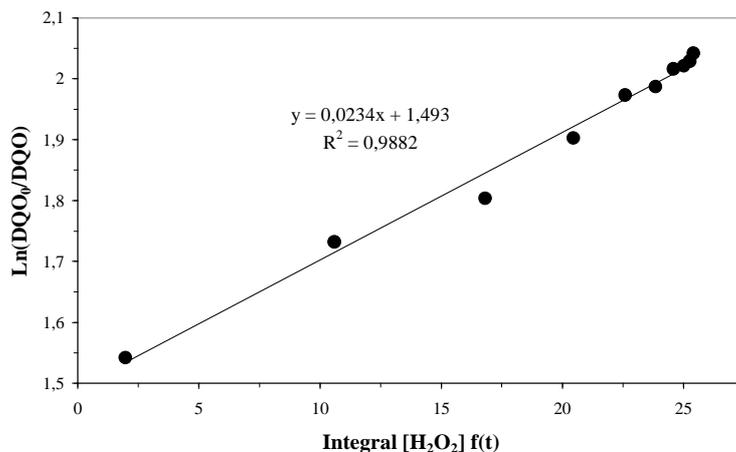


Figura III.33. Determinación de la constante cinética aparente k_R , para la experimentación a 40°C.

En la *tabla III.43.*, se muestran los valores de las constantes cinéticas para cada experimento y seguidamente en la *figura III.34.* se realiza la representación de Arrhenius, de dicha tabla.

Tabla III.43. Resumen de las constantes cinéticas calculadas.

T (°C)	k_R (L/mol·min)	k'' (L ² /mol ² ·min)	Ln(k'')	$1/T \cdot 10^3$ (K ⁻¹)
5	0,0022	0,0310	-3,474	3,597
10	0,0037	0,0510	-2,976	3,534
15	0,0060	0,0840	-2,477	3,472
20	0,0086	0,1200	-2,120	3,413
25	0,0130	0,1810	-1,709	3,356
30	0,0169	0,2350	-1,448	3,300
40	0,0234	0,3257	-1,122	3,195

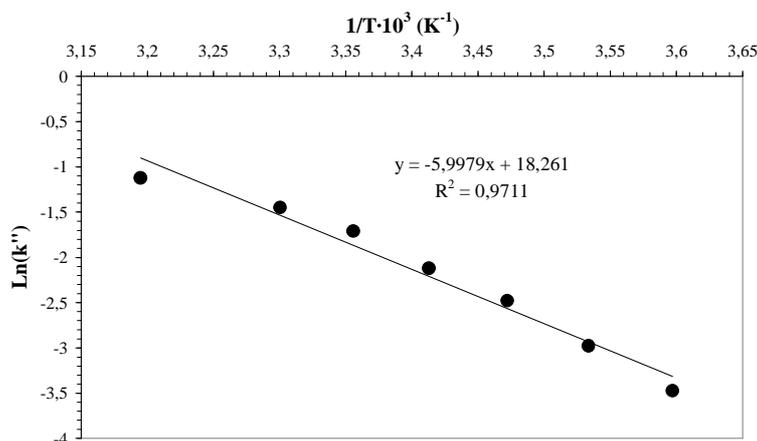


Figura III.34. Influencia de la temperatura sobre la constante cinética aparente. Representación de Arrhenius.

De la pendiente obtenida en la anterior representación gráfica, *figura III.34.*, se determina la energía de activación: 49.866 J/mol , y de su ordenada en el origen el factor preexponencial $A = 85 \cdot 10^6 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{min}$, para el intervalo de temperaturas ensayado 5-40 °C.

Las reacciones con baja energía de activación, como es el caso de estudio que no supera los 50 kJ/mol , son relativamente poco sensibles a la temperatura. Como cualquier otra reacción, es mucho más sensible a la temperatura cuando las mismas son bajas que cuando son altas.

III.2. Etapa de floculación-sedimentación del proceso pseudo-Fenton para el tratamiento de aguas residuales de almazaras.

En esta sección se desarrolla la etapa de floculación-sedimentación para las aguas residuales de almazaras tras haber sido tratadas en discontinuo, mediante el proceso pseudo-Fenton y posteriormente neutralizadas. Las condiciones de operación fueron deducidas de los diferentes ensayos realizados con anterioridad, y se fijaron en base a los resultados obtenidos, siendo constantes para todos los experimentos de este apartado: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 45.000 (mg/L), $[\text{Fe}^{3+}]$ 4.000 (mg/L), temperatura ambiente, pH_0 3, en un tanque de reacción de 3 litros, agitación mecánica; tras tres horas de reacción el pH del medio se ajustó a 7 con $[\text{NaOH}]$ 1 (M).

Al agua tratada y neutralizada se le dosificó la cantidad de floculante propuesta para cada experimento, dentro del rango de concentraciones que marcan las especificaciones técnicas dadas por el fabricante. El medio fue agitado suavemente por un agitador mecánico. Se analizaron las variables que afectan a la optimización del proceso, como son: la elección de floculante y dosis óptima, velocidad de sedimentación.

Los ensayos se realizaron en un cono Imhoff de 1 litro, donde se siguió la sedimentación del agua residual tratada y perfectamente agitada. Esto consistió en seguir a lo largo del tiempo el volumen ocupado por los sólidos. Los parámetros que se van a utilizar para comparar los distintos ensayos de sedimentación son: -velocidad de sedimentación: definida como la pendiente de la representación gráfica de volumen del nivel de sólidos frente al tiempo, para tiempos próximos a cero, expresada en mL/minuto; -porcentaje sedimentado en el cono Imhoff a los 30 minutos.

En esta etapa de sedimentación se pretende conseguir una clarificación de las aguas, eliminando los sólidos en suspensión, turbidez y color. Cada uno de los floculantes empleados ofrece una dosis óptima de trabajo. Para todos ellos, el pH del medio recomendado para su uso es entre 6 y 7.

Tabla III.44. Características de los floculantes propuestos para la sedimentación del proceso.

Floculante	Aspecto físico	Densidad de carga
QG 2001*	Polvo blanco	Media
QG 2002*	Polvo blanco	Media
DQGALFLOC 130H**	Polvo blanco	Media
Nalco 77171	Líquido - emulsionante	-----
* Polímero orgánico de carácter aniónico y alto peso molecular, soluble en agua y basado en poliacrilamida.		
** Polímero orgánico de carácter aniónico y muy alto peso molecular, soluble en agua y basado en poliacrilamida.		

Los floculantes propuestos han sido elegidos tras una revisión de los que ofrece el mercado, siendo seleccionados debido a que son muy eficaces a bajas concentraciones y temperaturas, incrementan la velocidad de sedimentación y no añaden sustancias insolubles ni modifican las propiedades del agua clarificada.

La mezcla de los reactivos se suele realizar en dos etapas. En la primera, la mezcla es intensa (fuerte agitación) pero breve (corto espacio de tiempo). De esta manera, se facilita la dispersión uniforme del floculante y se favorece las colisiones de las partículas. En una segunda etapa, la agitación se reduce en gran medida, pero manteniendo los floculos en suspensión y movimiento, evitando su disgregación y favoreciendo el crecimiento de los mismos [91].

En cada experimento, una vez que este se dio por concluido, se midieron en el agua clarificada los siguientes parámetros: DQO, [Fenol], conductividad, pH, no teniendo variación de los mismos con respecto a los valores medidos antes de la sedimentación. Las concentraciones de hierro total en el agua clarificada alcanzaron valores entre 5 y 10 mg/L.



Figura III.35. Experimento de sedimentación.



Figura III.36. Durante un experimento de sedimentación.

III.2.1. Sedimentación sin floculante.

Se realizó un primer experimento para determinar la velocidad de sedimentación de la suspensión por si sola, sin la adición de ningún floculante.

Tabla III.45. Valores de los parámetros medidos en el experimento 24.
Condiciones de operación: sin floculante.

Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)	Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)
0	1000	23	755
1	995	24	750
2	980	25	740
3	960	26	735
4	950	27	725
5	940	28	715
6	925	29	710
7	910	30	705
8	900	31	700
9	890	32	695
10	885	33	685
11	865	34	680
12	855	35	675
13	850	36	670
14	835	37	665
15	825	38	655
16	815	39	650
17	805	40	645
18	800	41	640
19	790	42	630
20	780	43	625
21	770	44	620
22	760	45	615
Velocidad de sedimentación: 6 <i>mL/minuto</i> ; Sedimentado (30 <i>minutos</i>): 29,5%			

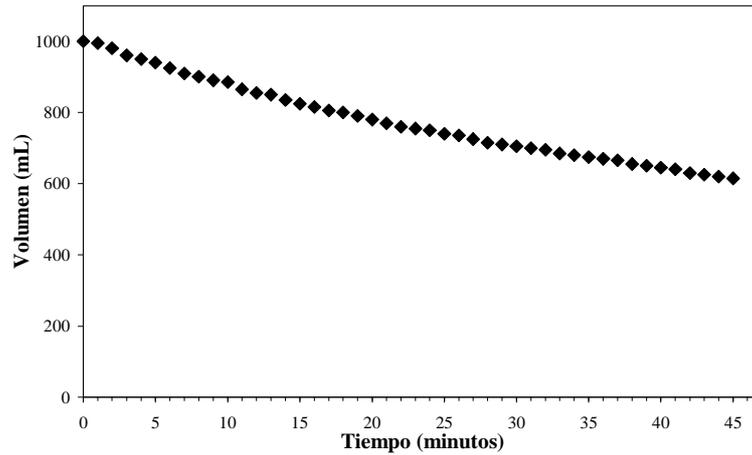


Figura III.37. Determinación de la velocidad de sedimentación sin adición de floculante.

La suspensión sin la adición de un floculante, presenta una velocidad de sedimentación de $6 \text{ mL}/\text{minuto}$, y un porcentaje sedimentado a los 30 minutos de 29,5 por 100.

III.2.2. Experimentación con el floculante QG 2001.

El floculante QG 2001 es un polímero orgánico de alto peso molecular, soluble en agua y basado en poliacrilamida. Carácter aniónico y densidad de carga media.

Tabla III.46. Ensayos propuestos con el floculante QG 2001.

Concentración (mg/L)	Experimento
0	24
4,3	25
75	26
150	27
225	28

Tabla III.47. Valores de los parámetros medidos en el experimento 25.
Condiciones de operación: concentración de 4,3 (mg/L) de QG 2001.

Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)	Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)
0	1000	4,67	620
0,17	980	4,83	615
0,33	950	5	610
0,5	930	6	585
0,67	905	7	555
0,83	885	8	545
1,00	860	9	525
1,17	845	10	510
1,33	820	11	500
1,50	800	12	490
1,67	790	13	475
1,83	775	14	470
2,00	755	15	460
2,17	750	16	450
2,33	740	17	445
2,50	725	18	440
2,67	710	19	435
2,83	700	20	425
3,00	695	21	420
3,17	685	22	415
3,33	675	23	410
3,50	670	24	405
3,67	660	25	400
3,83	650	26	395
4,00	650	27	390
4,17	640	28	390
4,33	635	29	385
4,50	625	30	380
Velocidad de sedimentación: 124 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 62%			

Tabla III.48. Valores de los parámetros medidos en el experimento 26.
Condiciones de operación: concentración de 75 (mg/L) de QG 2001.

Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)	Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)
0	1000	4,67	355
0,17	900	4,83	350
0,33	800	5	340
0,5	750	6	330
0,67	700	7	315
0,83	650	8	305
1,00	615	9	300
1,17	575	10	295
1,33	550	11	295
1,50	525	12	290
1,67	515	13	290
1,83	500	14	285
2,00	480	15	285
2,17	470	16	280
2,33	455	17	275
2,50	450	18	275
2,67	435	19	275
2,83	420	20	275
3,00	415	21	270
3,17	405	22	270
3,33	400	23	270
3,50	390	24	270
3,67	385	25	270
3,83	380	26	270
4,00	375	27	270
4,17	370	28	270
4,33	365	29	270
4,50	360	30	270
Velocidad de sedimentación: 206 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 73%			

Tabla III.49. Valores de los parámetros medidos en el experimento 27.
Condiciones de operación: concentración de 150 (mg/L) de QG 2001.

Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)	Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)
0	1000	4,67	320
0,17	950	4,83	320
0,33	850	5	300
0,5	790	6	280
0,67	725	7	270
0,83	660	8	260
1,00	615	9	250
1,17	570	10	245
1,33	535	11	240
1,50	510	12	235
1,67	480	13	230
1,83	470	14	225
2,00	450	15	225
2,17	440	16	225
2,33	425	17	220
2,50	415	18	220
2,67	400	19	220
2,83	395	20	220
3,00	385	21	220
3,17	380	22	220
3,33	370	23	215
3,50	365	24	215
3,67	355	25	215
3,83	350	26	215
4,00	345	27	215
4,17	335	28	210
4,33	330	29	210
4,50	325	30	210
Velocidad de sedimentación: 210 mL/minutos; sedimentado (30 minutos): 79%			

Tabla III.50. Valores de los parámetros medidos en el experimento 28.
Condiciones de operación: concentración de 225 (mg/L) de QG 2001.

Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)	Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)
0	1000	4,67	510
0,17	975	4,83	500
0,33	925	5	500
0,5	900	6	470
0,67	860	7	445
0,83	830	8	420
1,00	800	9	400
1,17	770	10	395
1,33	750	11	380
1,50	725	12	370
1,67	700	13	360
1,83	690	14	350
2,00	675	15	345
2,17	650	16	345
2,33	640	17	335
2,50	625	18	330
2,67	615	19	325
2,83	600	20	320
3,00	595	21	320
3,17	585	22	320
3,33	575	23	315
3,50	560	24	315
3,67	550	25	310
3,83	545	26	305
4,00	540	27	305
4,17	530	28	300
4,33	525	29	300
4,50	515	30	300
Velocidad de sedimentación: 187 mL/minutos; sedimentado (30 minutos): 70%			

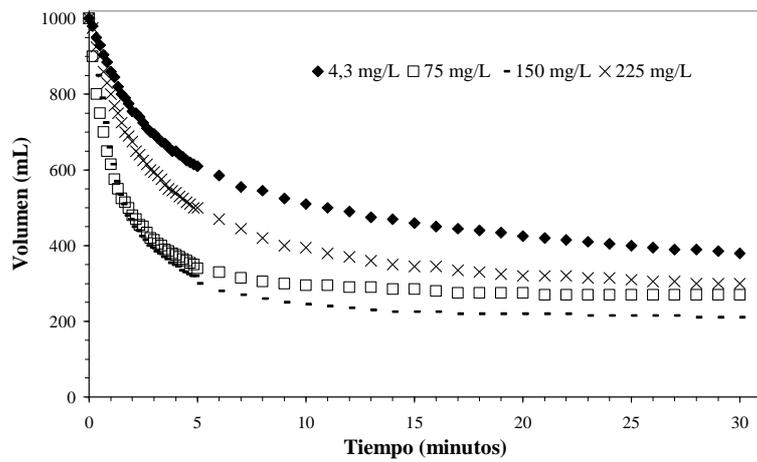


Figura III.38. Curvas de sedimentación en conos Imhoff para distintas concentraciones de QG 2001.

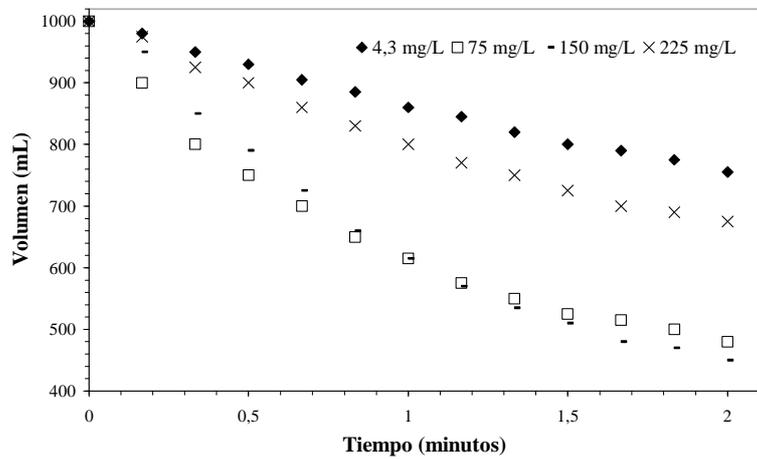


Figura III.39. Determinación de la velocidad de sedimentación para distintas concentraciones de QG 2001.

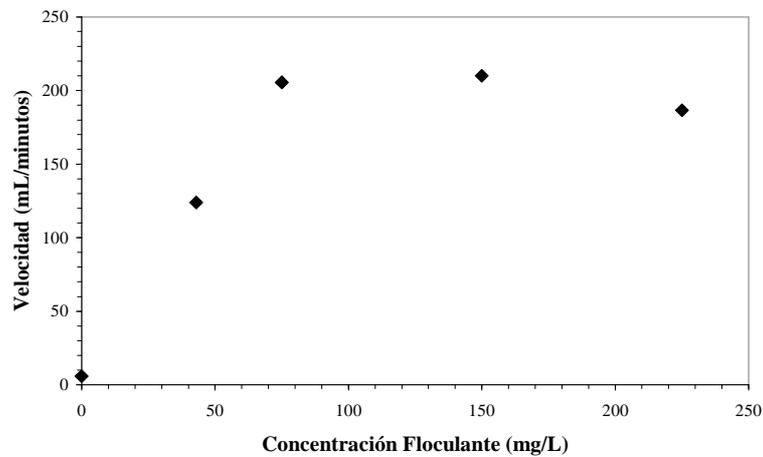


Figura III.40. Resumen velocidad de sedimentación en cono Imhoff con respecto a la concentración de QG 2001.

Tabla III.51. Resumen velocidad de sedimentación en cono Imhoff con respecto a la concentración de QG 2001

Concentración (mg/L)	Velocidad (mL/minutos)	Sedimentado ($t=30$ minutos) (%)
0	6	29,5
4,3	124	62,0
75	206	73,0
150	210	79,0
225	187	70,0

Las mejores condiciones de velocidad de sedimentación y porcentaje sedimentado que ofrece el floculante QG 2001, se obtienen para una concentración de 150 mg/L, recogidas en la *tabla III.49*.

III.2.3. Experimentación con el floculante QG 2002.

El floculante QG 2002 es un polímero orgánico de alto peso molecular, soluble en agua y basado en poliacrilamida. Carácter aniónico y densidad de carga media.

Tabla III.52. Ensayos propuestos con el floculante QG 2002.

Concentración (mg/L)	Experimento
0	24
1,0	29
1,7	30
2,5	31
3,3	32
4,2	33

Tabla III.53. Valores de los parámetros medidos en el experimento 29.
Condiciones de operación: concentración de 1 (mg/L) de QG 2002.

Tiempo (minutos)	Volumen (mL)	Tiempo (minutos)	Volumen (mL)
0	1000	4,83	525
0,17	985	5	515
0,33	980	6	480
0,5	965	7	450
0,67	950	8	430
0,83	940	9	405
1,00	915	10	395
1,17	895	11	380
1,33	865	12	370
1,50	845	13	355
1,67	825	14	350
1,83	800	15	345
2,00	770	16	335
2,17	755	17	330
2,33	740	18	325
2,50	710	19	320
2,67	695	20	310
2,83	675	21	305
3,00	650	22	300
3,17	640	23	300
3,33	625	24	298
3,50	605	25	295
3,67	595	26	290
3,83	585	27	285
4,00	570	28	285
4,17	555	29	280
4,33	545	30	280
4,50	540	45	250
4,67	530	60	235
Velocidad de sedimentación: 112 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 72%			

Tabla III.54. Valores de los parámetros medidos en el experimento 30.
Condiciones de operación: concentración de 1,7 (mg/L) de QG 2002.

Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)	Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)
0	1000	4,83	470
0,17	990	5	460
0,33	975	6	435
0,5	950	7	410
0,67	940	8	395
0,83	900	9	380
1,00	890	10	370
1,17	850	11	355
1,33	830	12	350
1,50	790	13	340
1,67	755	14	330
1,83	740	15	325
2,00	700	16	320
2,17	675	17	315
2,33	650	18	310
2,50	635	19	305
2,67	610	20	300
2,83	590	21	297
3,00	575	22	295
3,17	550	23	290
3,33	545	24	287
3,50	535	25	285
3,67	520	26	283
3,83	510	27	280
4,00	500	28	275
4,17	495	29	273
4,33	485	30	270
4,50	480	45	245
4,67	475	60	220
Velocidad de sedimentación: 138 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 73%			

Tabla III.55. Valores de los parámetros medidos en el experimento 31.
Condiciones de operación: concentración de 2,5 (mg/L) de QG 2002.

Tiempo (minutos)	Volumen (mL)	Tiempo (minutos)	Volumen (mL)
0	1005	4,83	450
0,17	990	5	445
0,33	955	6	425
0,5	940	7	400
0,67	900	8	390
0,83	855	9	375
1,00	840	10	365
1,17	790	11	350
1,33	755	12	345
1,50	730	13	340
1,67	700	14	330
1,83	675	15	325
2,00	650	16	320
2,17	625	17	315
2,33	600	18	305
2,50	590	19	300
2,67	570	20	298
2,83	550	21	296
3,00	530	22	294
3,17	520	23	290
3,33	510	24	287
3,50	500	25	282
3,67	495	26	277
3,83	490	27	275
4,00	485	28	272
4,17	475	29	270
4,33	470	30	267
4,50	465	45	240
4,67	455	60	215
Velocidad de sedimentación: 163 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 73,3%			

Tabla III.56. Valores de los parámetros medidos en el experimento 32.
Condiciones de operación: concentración de 3,3 (mg/L) de QG 2002.

Tiempo (minutos)	Volumen (mL)	Tiempo (minutos)	Volumen (mL)
0	1000	4,83	565
0,17	990	5	555
0,33	980	6	530
0,5	960	7	505
0,67	945	8	490
0,83	925	9	470
1,00	900	10	455
1,17	875	11	445
1,33	850	12	435
1,50	825	13	420
1,67	800	14	410
1,83	790	15	400
2,00	760	16	395
2,17	740	17	390
2,33	720	18	385
2,50	705	19	375
2,67	690	20	375
2,83	675	21	370
3,00	660	22	365
3,17	650	23	360
3,33	640	24	355
3,50	630	25	350
3,67	620	26	350
3,83	610	27	345
4,00	600	28	342
4,17	595	29	340
4,33	590	30	337
4,50	580	45	300
4,67	570	60	285
Velocidad de sedimentación: 147 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 66,3%			

Tabla III.57. Valores de los parámetros medidos en el experimento 33.
Condiciones de operación: concentración de 4,2 (mg/L) de QG 2002.

Tiempo (minutos)	Volumen (mL)	Tiempo (minutos)	Volumen (mL)
0	1000	4,83	555
0,17	980	5	550
0,33	955	6	525
0,5	940	7	500
0,67	905	8	485
0,83	880	9	470
1,00	850	10	450
1,17	825	11	445
1,33	800	12	435
1,50	785	13	425
1,67	760	14	410
1,83	740	15	400
2,00	720	16	400
2,17	700	17	395
2,33	690	18	390
2,50	680	19	385
2,67	665	20	380
2,83	650	21	370
3,00	645	22	365
3,17	635	23	360
3,33	620	24	355
3,50	615	25	352
3,67	605	26	350
3,83	600	27	349
4,00	595	28	347
4,17	590	29	345
4,33	580	30	340
4,50	570	45	300
4,67	560	60	285
Velocidad de sedimentación: 122 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 66%			

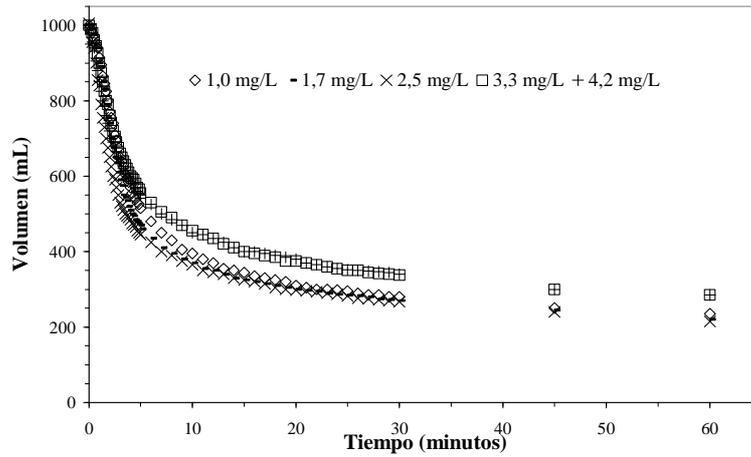


Figura III.41. Curvas de sedimentación en conos Imhoff para distintas concentraciones de QG 2002.

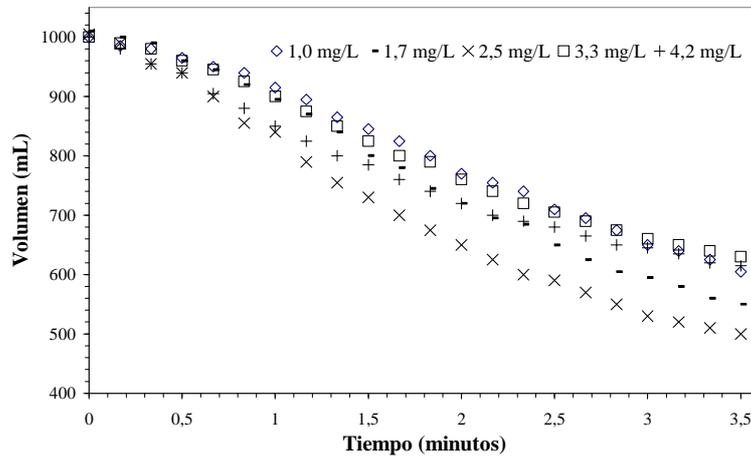


Figura III.42. Determinación de la velocidad de sedimentación para distintas concentraciones de QG 2002.

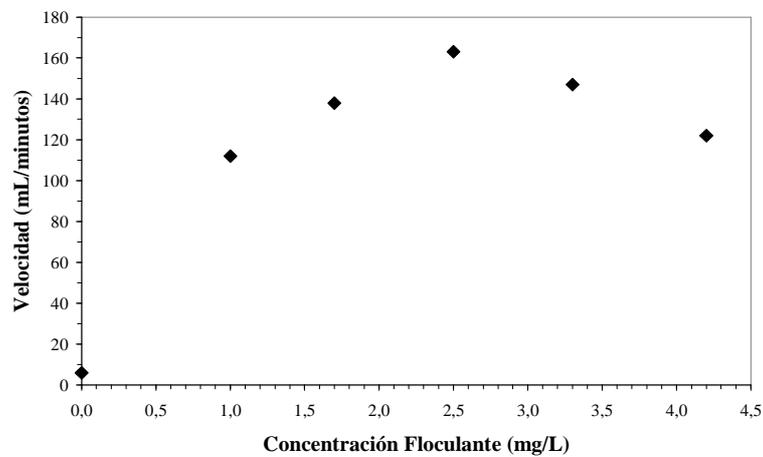


Figura III.43. Resumen velocidad de sedimentación en cono Imhoff con respecto a la concentración de QG 2002.

Tabla III.58. Resumen velocidad de sedimentación en cono Imhoff con respecto a la concentración de QG 2002.

Concentración (mg/L)	Velocidad (mL/minutos)	Sedimentación (t=30 minutos) (%)
0	6	29,5
1,0	112	72,0
1,7	138	73,0
2,5	163	73,3
3,3	147	66,3
4,2	122	66,0

Las mejores condiciones de velocidad de sedimentación y porcentaje sedimentado que ofrece el floculante QG 2002, las ofrece para una concentración de 2,5 mg/L, recogidas en la *tabla III.55*.

III.2.4. Experimentación con el floculante DQGALFLOC 130H.

El floculante DQGALFLOC 130H es un polímero orgánico de muy alto peso molecular, soluble en agua y basado en poliacrilamida. Carácter aniónico y densidad de carga media.

Tabla III.59. Ensayos propuestos con el floculante DQGALFLOC 130H.

Concentración (mg/L)	Experimento
0	24
14	34
26	35
46	36
66	37
106	38

Tabla III.60. Valores de los parámetros medidos en el experimento 34.
 Condiciones de operación: concentración de 14 (mg/L) de DQGALFLOC 130H.

Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)	Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)
0	1000	17	850
1	990	18	850
2	975	19	845
3	965	20	840
4	955	21	830
5	945	22	825
6	940	23	815
7	930	24	810
8	920	25	805
9	910	26	800
10	900	27	800
11	895	28	795
12	890	29	790
13	885	30	785
14	875	45	720
15	865	60	670
16	855		
Velocidad de sedimentación: 9,73 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 13%			

Tabla III.61. Valores de los parámetros medidos en el experimento 35.
Condiciones de operación: concentración de 26 (mg/L) de DQGALFLOC 130H.

Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)	Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)
0	1000	12	815
0,5	985	13	800
1	975	14	795
1,5	960	15	785
2	950	16	775
2,5	945	17	765
3	940	18	755
3,5	930	19	750
4	915	20	745
4,5	905	21	735
5	900	22	725
5,5	895	23	720
6	890	24	710
6,5	885	25	700
7	875	26	700
7,5	870	27	695
8	860	28	690
8,5	850	29	680
9	850	30	675
10	840	45	600
11	825	60	545
Velocidad de sedimentación: 19,46 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 33%			

Tabla III.62. Valores de los parámetros medidos en el experimento 36.
Condiciones de operación: concentración de 46 (mg/L) de DQGALFLOC 130H.

Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)	Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)
0	1000	9	735
0,25	995	10	705
0,5	985	11	695
0,75	965	12	685
1	955	13	665
1,25	950	14	650
1,5	940	15	645
1,75	930	16	625
2	915	17	610
2,25	900	18	600
2,5	900	19	595
2,75	895	20	585
3	885	21	575
3,25	875	22	565
3,5	865	23	555
3,75	855	24	550
4	850	25	545
4,25	845	26	535
4,5	840	27	525
4,75	830	28	520
5	820	29	515
6	800	30	510
7	775	45	450
8	750	60	400
Velocidad de sedimentación: 36,2 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 49%			

Tabla III.63. Valores de los parámetros medidos en el experimento 37.
Condiciones de operación: concentración de 66 (mg/L) de DQGALFLOC 130H.

Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)	Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)
0	1000	9	675
0,25	965	10	655
0,5	955	11	640
0,75	945	12	625
1	935	13	605
1,25	915	14	600
1,5	900	15	590
1,75	895	16	575
2	885	17	560
2,25	870	18	550
2,5	855	19	545
2,75	850	20	535
3	840	21	520
3,25	830	22	515
3,5	820	23	505
3,75	810	24	500
4	800	25	495
4,25	795	26	490
4,5	790	27	485
4,75	775	28	480
5	765	29	475
6	745	30	470
7	715	45	405
8	695	60	375
Velocidad de sedimentación: 43,6 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 53%			

Tabla III.64. Valores de los parámetros medidos en el experimento 38.
Condiciones de operación: concentración de 106 (mg/L) de DQGALFLOC 130H.

Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)	Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)
0	1000	9	705
0,25	990	10	695
0,5	975	11	675
0,75	960	12	655
1	950	13	645
1,25	945	14	630
1,5	930	15	615
1,75	915	16	605
2	900	17	595
2,25	895	18	585
2,5	890	19	570
2,75	880	20	560
3	865	21	550
3,25	855	22	545
3,5	850	23	535
3,75	845	24	525
4	840	25	515
4,25	830	26	510
4,5	815	27	505
4,75	810	28	500
5	800	29	495
6	780	30	490
7	750	45	430
8	730	60	400
Velocidad de sedimentación: 39,2 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 51%			

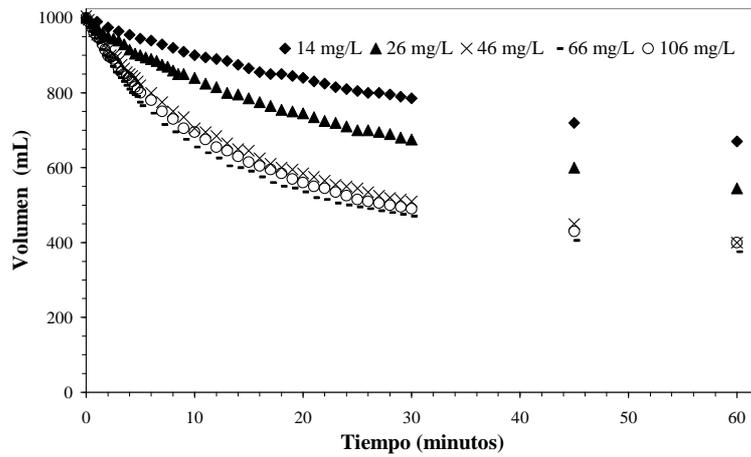


Figura III.44. Curvas de sedimentación en conos Imhoff para distintas concentraciones de DQGALFLOC 130H.

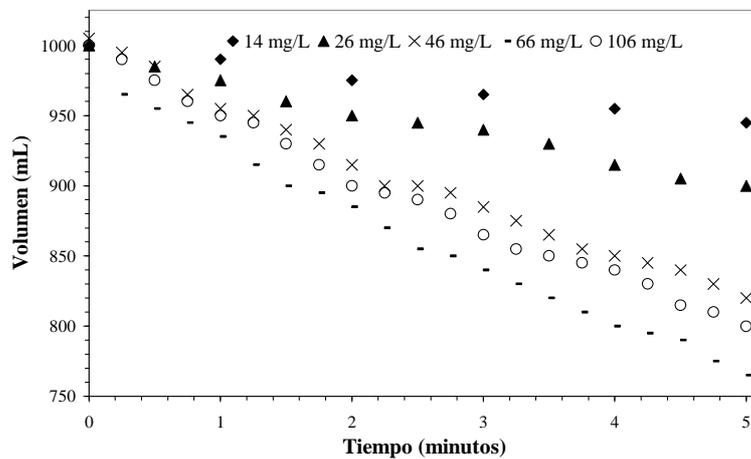


Figura III.45. Determinación de la velocidad de sedimentación para distintas concentraciones de DQGALFLOC 130H.

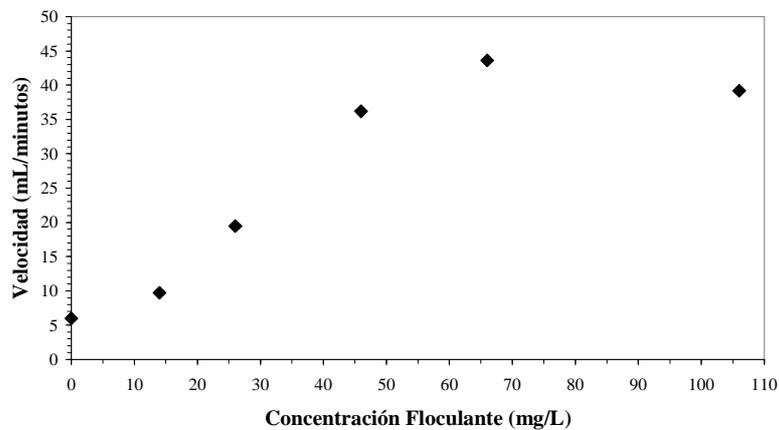


Figura III.46. Resumen velocidad de sedimentación en cono Imhoff con respecto a la concentración de DQGALFLOC 130H.

Tabla III.65. Resumen velocidad de sedimentación en cono Imhoff con respecto a la concentración de DQGALFLOC 130H

Concentración (mg/L)	Velocidad (mL/minutos)	Sedimentación (t=30 minutos) (%)
0	6	29,5
14	9,73	13,0
26	19,46	33,0
46	36,2	49,0
66	43,6	53,0
106	39,2	51,0

Las mejores condiciones de velocidad de sedimentación y porcentaje sedimentado que ofrece el floculante DQGALFLOC 130H, las ofrece para una concentración de 66 mg/L, recogidas en la *tabla III.63*.

III.2.5. Experimentación con el floculante Nalco 77171.

El floculante Nalco 77171 se presenta en forma de líquido emulsionante.

Tabla III.66. Ensayos propuestos con el floculante Nalco 77171.

Concentración (mg/L)	Experimento
0	24
1	39
3	40
6	41

Tabla III.67. Valores de los parámetros medidos en el experimento 39.
Condiciones de operación: concentración de 1 (mg/L) de Nalco 77171.

Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)	Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)
0	1000	31	200
1	950	32	197
2	900	33	195
3	850	34	190
4	800	35	185
5	700	36	180
6	600	37	177
7	525	38	175
8	475	39	170
9	425	40	167
10	400	41	165
11	375	42	165
12	350	43	162
13	330	44	160
14	320	45	155
15	300	46	152
16	295	47	150
17	285	48	147
18	275	49	145
19	265	50	145
20	255	51	145
21	250	52	145
22	245	53	140
23	240	54	140
24	235	55	140
25	230	56	135
26	225	57	135
27	220	58	135
28	215	59	135
29	210	60	135
30	200		

Velocidad de sedimentación: 65 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 80%

Tabla III.68. Valores de los parámetros medidos en el experimento 40.
Condiciones de operación: concentración de 3 (mg/L) de Nalco 77171.

Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)	Tiempo (<i>minutos</i>)	Volumen (<i>mL</i>)
0	1000	10	275
0,17	990	11	260
0,33	985	12	255
0,5	965	13	13
0,67	955	13	250
0,83	950	14	240
1,00	900	15	235
1,17	890	16	230
1,33	870	17	225
1,50	850	18	220
1,67	840	19	215
1,83	800	20	210
2,00	750	21	205
2,17	700	22	200
2,33	650	23	200
2,50	600	24	197
3	550	25	195
3,5	500	26	192
4	450	27	190
5	390	28	187
6	350	29	185
7	320	30	185
8	300	45	145
9	290	60	135
Velocidad de sedimentación: 138 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 81,5%			

Tabla III.69. Valores de los parámetros medidos en el experimento 41.
Condiciones de operación: concentración de 6 (mg/L) de Nalco 77171.

Tiempo (minutos)	Volumen (mL)	Tiempo (minutos)	Volumen (mL)
0	1000	7,75	260
0,25	950	8,00	258
0,50	900	8,25	255
0,75	840	8,50	252
1,00	750	8,75	250
1,25	675	9,00	250
1,50	600	9,25	248
1,75	525	9,50	245
2,00	475	9,75	242
2,25	440	10,00	240
2,50	410	11	235
2,75	390	12	230
3,00	370	13	225
3,25	355	14	225
3,50	345	15	220
3,75	335	16	220
4,00	330	17	215
4,25	320	18	210
4,50	315	19	208
4,75	305	20	205
5,00	300	21	202
5,25	295	22	200
5,50	290	23	198
5,75	287	24	195
6,00	285	25	192
6,25	280	26	190
6,50	275	27	190
6,75	270	28	190
7,00	268	29	187
7,25	265	30	185
7,50	263	45	155
7,75	260	60	135
Velocidad de sedimentación: 273 mL/minuto; sedimentado (30 minutos): 81,5%			

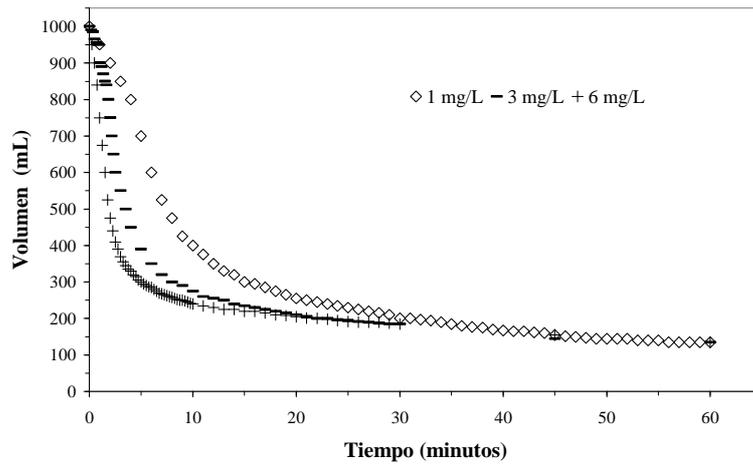


Figura III.47. Curvas de sedimentación en conos Imhoff para distintas concentraciones de Nalco 77171.

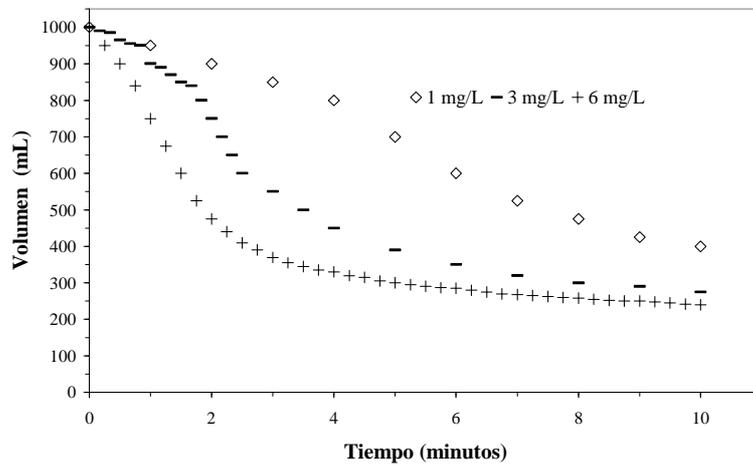


Figura III.48. Determinación de la velocidad de sedimentación para distintas concentraciones de Nalco 77171.

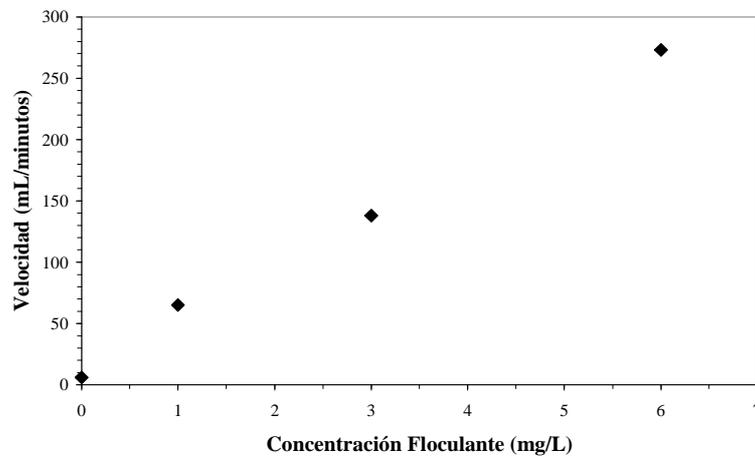


Figura III.49. Resumen velocidad de sedimentación en cono Imhoff con respecto a la concentración de Nalco 77171.

Tabla III.70. Resumen velocidad de sedimentación en cono Imhoff con respecto a la concentración de Nalco 77171.

Concentración (mg/L)	Velocidad (mL/minutos)	Sedimentación (t=30 minutos) (%)
0	6	29,5
1	65	80,0
3	138	81,5
6	273	81,5

Las mejores condiciones de velocidad de sedimentación y porcentaje sedimentado que ofrece el floculante Nalco 77171, las ofrece para una concentración de 6 mg/L, recogidas en la *tabla III.69*. Si bien se observa un aumento lineal de la velocidad de sedimentación con respecto a la concentración de floculante, el porcentaje sedimentado a los 30 minutos no varía su valor al aumentar la dosis de floculante 81,5 por 100. Siendo de horas el orden de magnitud del tiempo de residencia en el sedimentador lamelar, no se obtiene mejora para esta operación el incrementar la concentración de floculante, si además de incrementarse la velocidad de sedimentación para los primeros minutos de la misma, no aumenta el porcentaje sedimentado a los 30 minutos y con ello el volumen de agua clarificada.

III.2.6. Comparación de floculantes.

En las siguientes figuras se comparan las distintas velocidades de sedimentación, dosis empleadas y sedimentación conseguida a los 30 minutos, para los distintos floculantes en sus condiciones óptimas de operación.

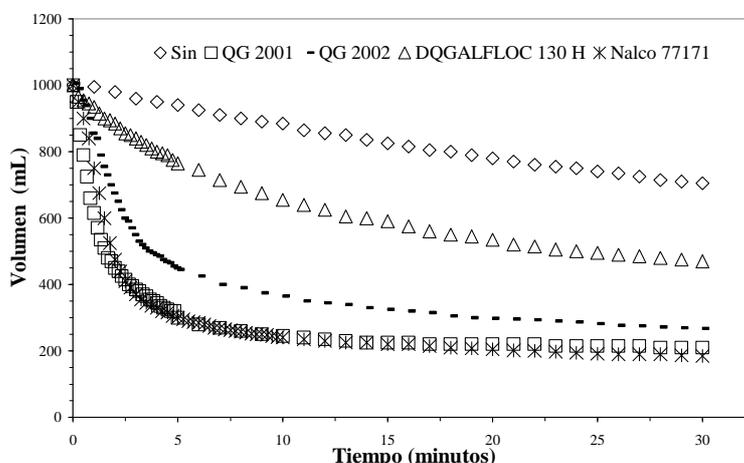


Figura III.50. Comparación de la evolución de la sedimentación de los distintos floculantes empleados en sus condiciones óptimas.

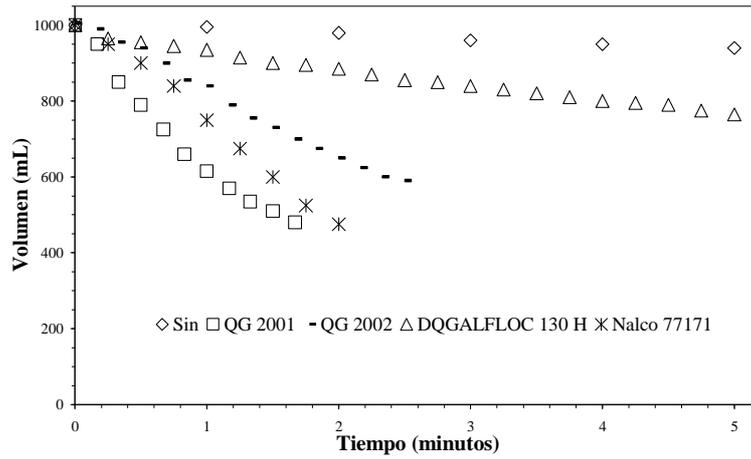


Figura III.51. Comparación de las velocidades de sedimentación de los distintos floculantes empleados en sus condiciones óptimas.

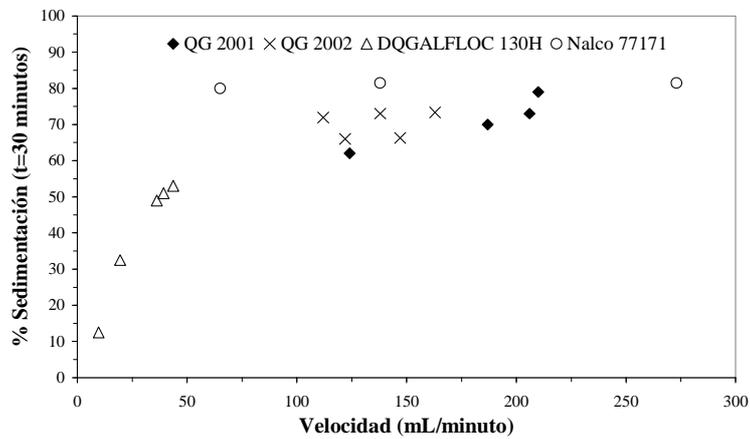


Figura III.52. Comparación del porcentaje sedimentado a los 30 minutos con respecto a las velocidades de sedimentación que ofrecen los distintos floculantes ensayados.

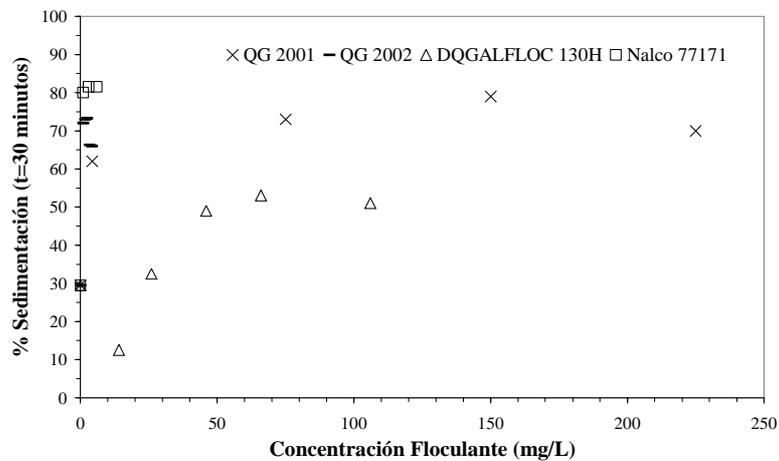


Figura III.53. Comparación del porcentaje sedimentado a los 30 minutos con respecto a las concentraciones de los distintos floculantes ensayados.

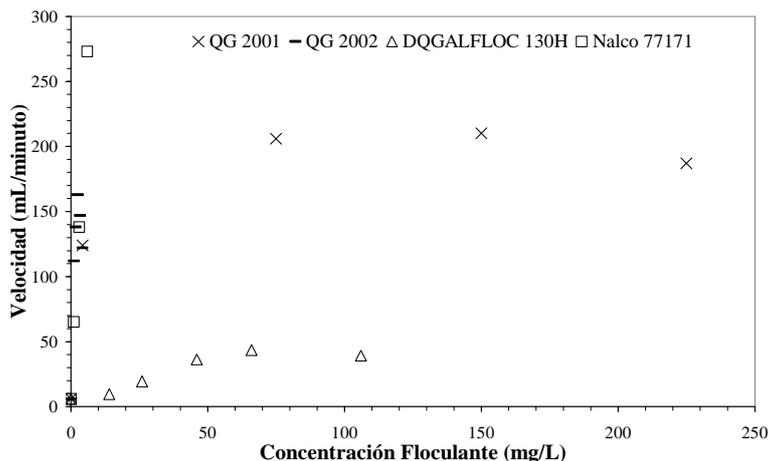


Figura III.54. Comparación de las velocidades de sedimentación obtenidas con respecto a las distintas concentraciones de floculantes ensayados

Tras examinar los resultados obtenidos en los experimentos con los distintos floculantes, y observando las anteriores *figuras III.50.-III.54.* y las siguientes *tablas III.71.* y *III.72.*, se determina que el floculante Nalco 77171 proporciona al sistema la mayor velocidad de sedimentación (*273 mL/minuto*) y el mayor porcentaje sedimentado en 30 minutos (*82%*), empleando las menores concentraciones de floculante (*6 mg/L*) entre todos los ensayados. También alcanza los mayores porcentajes de sedimentación, del orden del 80 por 100, independientemente de la dosis puesta en el medio, como recoge la *figura III.53.* y *tabla III.71.*

Tabla III.71. Comparación del porcentaje sedimentado a los 30 minutos con respecto a las concentraciones de los distintos floculantes ensayados.

Floculantes							
QG 2001		QG 2002		DQGALFLOC 130H		Nalco 77171	
Dosis (mg/L)	Sedimentado % en 30 minutos	Dosis (mg/L)	Sedimentado % en 30 minutos	Dosis (mg/L)	Sedimentado % en 30 minutos	Dosis (mg/L)	Sedimentado % en 30 minutos
0	29,5	0	29,5	0	29,5	0	29,5
4,3	62	1	72	14	12,5	1	80
75	73	1,7	73	26	32,5	3	81,5
150	79	2,5	73,3	46	49	6	81,5
225	70	3,3	66,3	66	53	---	---
---	---	4,2	66	106	51	---	---

Tabla III.72. Comparación de las velocidades de sedimentación obtenidas con respecto a las distintas concentraciones de floculantes ensayados.

Floculantes							
QG 2001		QG 2002		DQGALFLOC 130H		Nalco 77171	
Dosis (mg/L)	Velocidad (mL/minuto)	Dosis (mg/L)	Velocidad (mL/minuto)	Dosis (mg/L)	Velocidad (mL/minuto)	Dosis (mg/L)	Velocidad (mL/minuto)
0	6	0	6	0	6	0	6
4,3	124	1	112	14	9,73	1	65
75	206	1,7	138	26	19,46	3	138
150	210	2,5	163	46	36,2	6	273
225	187	3,3	147	66	43,6	---	---
---	---	4,2	122	106	39,2	---	---

III.3. Etapa de floculación como pretratamiento del proceso pseudo-Fenton para el tratamiento de aguas residuales de almazaras.

Las aguas residuales de las almazaras, en distintas cantidades, contienen material suspendido, sólidos que pueden sedimentar en reposo, y sólidos dispersados que no sedimentan con facilidad. Una parte considerable de estos sólidos que no sedimentan son coloides, estabilizados por cargas de igual signo sobre su superficie, haciendo que se repelan las partículas vecinas. Para conseguir la formación de agregados de partículas capaces de sedimentar, se emplean floculantes. Con esta operación se pretende obtener una reducción de los sólidos en suspensión, de la materia orgánica y por tanto una disminución del consumo de reactivos y del coste de operación del proceso.

El objeto de las siguientes experimentaciones es determinar la eficacia de la depuración del agua residual inicial cuando se somete a un tratamiento de floculación como etapa de pretratamiento. Para ello se estudia el comportamiento que presentan distintos floculantes y a distintas dosis, sobre la reducción de varios parámetros característicos de la contaminación de las aguas residuales de almazaras (demanda química de oxígeno y compuestos fenólicos). El desarrollo de esta etapa se realiza en modo discontinuo. Las características del agua empleada se recogen en el apartado *II.1.3. Muestras.*

Los reactivos empleados fueron polímeros sintéticos orgánicos con las siguientes características:

Tabla III.73. Características de los floculantes empleados para pretratamiento.

Floculante	Aspecto físico	Carga	Densidad de carga
QG DF 9500 HH	Polvo blanco	Catiónico	alta
QG DF T 8050	Polvo blanco	Catiónico	media
DQGALFLOC 130H	Polvo blanco	Aniónico	media
QG DF 100	Polvo blanco	No iónico	-----
Todos son polímeros orgánicos de muy alto peso molecular, solubles en agua y basado en poliacrilamida.			

Estos floculantes fueron elegidos tras una revisión de los que ofrece el mercado, siendo seleccionados debido a que no añaden sustancias insolubles ni modifican las propiedades del agua.

Tabla III.74. Ensayos propuestos de pretratamiento.

Floculante	Experimento
QG DF 9500 HH	42
QG DF T 8050	43
DQGALFLOC 130H	44
QG DF 100	45

Los floculantes se prepararon disolviéndolos con agua destilada y suministrando al medio una agitación intensa mediante un agitador mecánico, durante una hora. Las concentraciones que se emplearon se encuentran dentro del rango que marca las especificaciones técnicas del fabricante.

Una vez preparado el reactivo este se dosificó, en la concentración apropiada al tanque de pretratamiento de 3 L, donde se mantuvo una agitación suave durante una hora, después se midieron los parámetros DQO y [Fenol] del medio.

Tres fenómenos se dan en la reacción química entre el floculante y el agua a tratar: el primero es la neutralización de las cargas de las impurezas con el reactivo

añadido; el segundo es la formación de floculos, los cuales atraen las impurezas coloidales; y tercero la adsorción superficial de impurezas por los floculos.

Posteriormente los coloides convertidos en floculos aumentan su tamaño por simple contacto (coalescencia) favorecido por una serie de choques sucesivos.

En los floculos formados se retiene gran cantidad de materia en suspensión y coloidal, llegándose a conseguir una reducción de los valores de DQO y [Fenol] en el medio.

III.3.1. Experimentación con el floculante QG DF 9500 HH.

El floculante QG DF 9500 HH es un polímero orgánico de muy alto peso molecular, soluble en agua y basado en poliacrilamida. Posee grupos con cargas positivas y neutralizan la carga negativa de las partículas coloidales, produciendo su aglomeración. Densidad de carga alta.

Tabla III.75. Valores de la reducción de DQO en el experimento 42.
Condiciones de operación: QG DF 9500 HH.

Concentración Floculante (mg/L)	Reducción DQO (%)
0	0
1,5	14,96
4,5	21,12
9	25,45
24	30,69
39	34,87
54	36,92
84	39,51
129	41,87
159	41,34

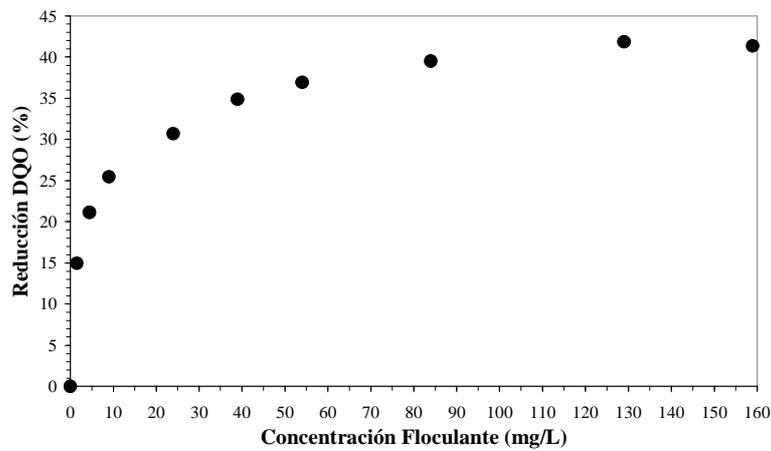


Figura III.55. Reducción de DQO con respecto a la dosificación de floculante QG DF 9500 HH.

Tabla III.76. Valores de la reducción de [Fenol] en el experimento 42.
Condiciones de operación: QG DF 9500 HH.

Concentración Floculante (mg/L)	Reducción [Fenol] (%)
0	0
1,5	12,9
4,5	22,6
9	27,3
24	36,5
39	45,2
54	53,8
84	64,5
129	69,9
159	68,8

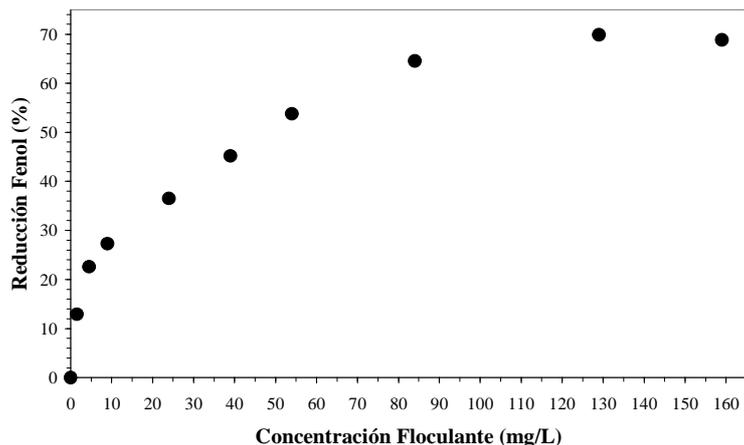


Figura III.56. Reducción de [Fenol] con respecto a la dosificación de floculante QG DF 9500 HH.

III.3.2. Experimentación con el floculante QG DF T 8050.

El floculante QG DF T 8050 es un polímero orgánico de muy alto peso molecular, soluble en agua y basado en poliacrilamida. Posee grupos con cargas positivas y neutralizan la carga negativa de las partículas coloidales, produciendo su aglomeración. Polímero sintético con densidad de carga media.

Tabla III.77. Valores de la reducción de DQO en el experimento 43.
Condiciones de operación: QG DF T 8050.

Concentración Floculante (mg/L)	Reducción DQO (%)
0	0
1,3	1,62
4	6,15
8	12,00
21,3	20,01
34,7	27,20
48	31,13
66,7	33,71
93,3	36,71
133,3	37,73
173,3	36,41

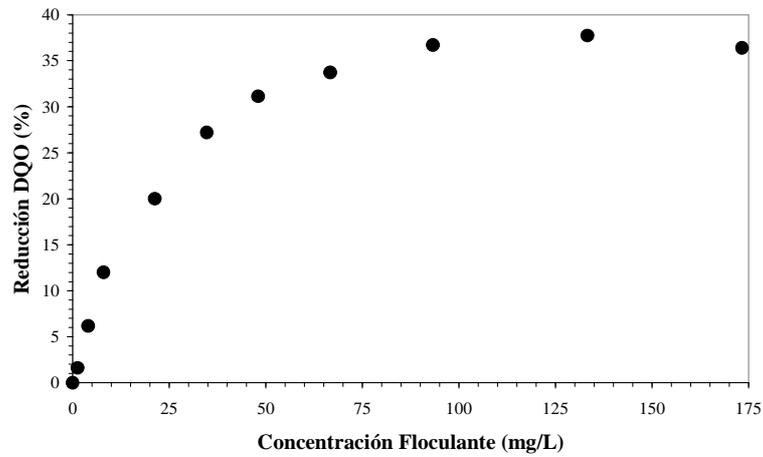


Figura III.57. Reducción de DQO con respecto a la dosificación de floculante QG DF T 8050.

Tabla III.78. Valores de la reducción de [Fenol] en el experimento 43.
Condiciones de operación: QG DF T 8050.

Concentración Floculante (mg/L)	Reducción [Fenol] (%)
0	0
1,3	2,3
4	6,9
8	11,3
21,3	23,7
34,7	36,8
48	44,8
66,7	53,3
93,3	59,8
133,3	62,1
173,3	62,4

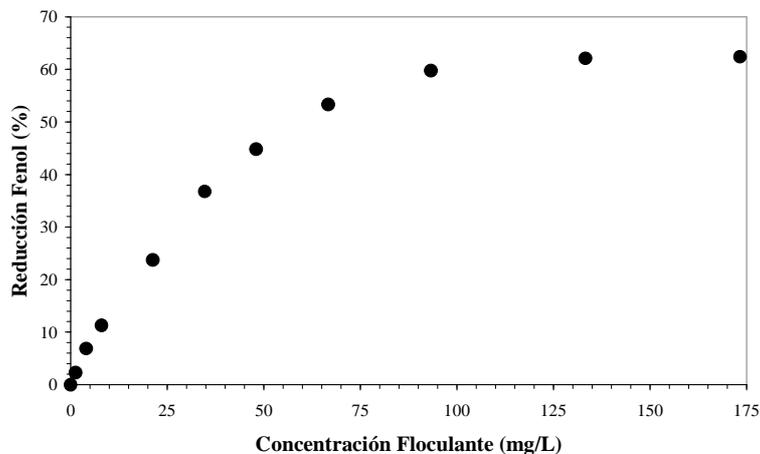


Figura III.58. Reducción de [Fenol] con respecto a la dosificación de floculante QG DF T 8050.

III.3.3. Experimentación con el floculante DQGALFLOC 130H.

El floculante DQGALFLOC 130 H es un polímero orgánico de muy alto peso molecular, soluble en agua y basado en poliacrilamida. Polímero sintético aniónico con densidad de carga media.

Tabla III.79. Valores de la reducción de DQO en el experimento 44.
Condiciones de operación: DQGALFLOC 130H.

Concentración Floculante (<i>mg/L</i>)	Reducción DQO (%)
0	0
1,5	1,10
4,5	2,65
9	3,01
24	3,87
39	4,66
54	5,01
84	5,06
129	5,10
159	5,11

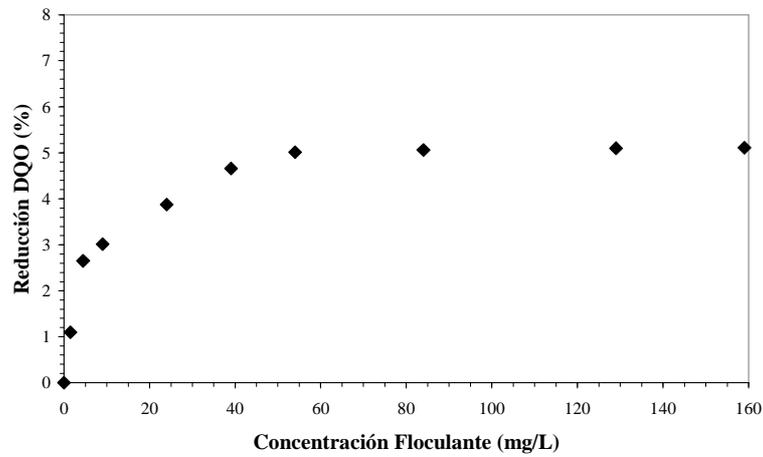


Figura III.59. Reducción de DQO con respecto a la dosificación de floculante DQGALFLOC 130H.

Tabla III.80. Valores de la reducción de [Fenol] en el experimento 44.
Condiciones de operación: DQGALFLOC 130H.

Concentración Floculante (mg/L)	Reducción [Fenol] (%)
0	0
1,5	2,1
4,5	3,73
9	4,64
24	5,89
39	6,9
54	7,65
84	8,34
129	9,2
159	9,31

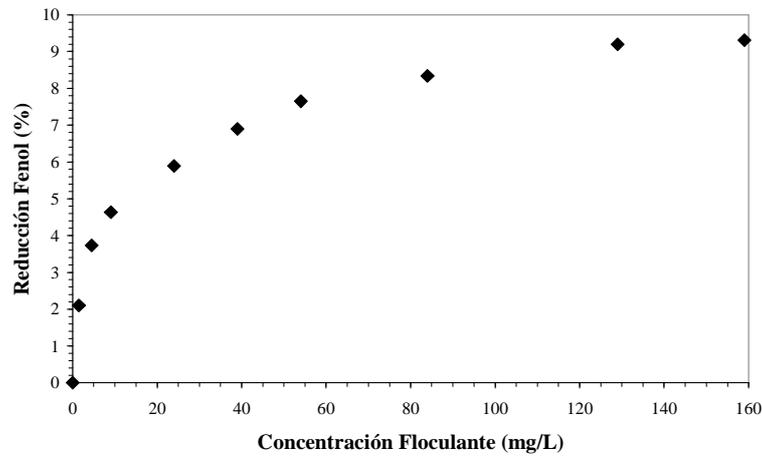


Figura III.60. Reducción de [Fenol] con respecto a la dosificación de floculante DQGALFLOC 130H.

III.3.4. Experimentación con el floculante QG DF 100.

El floculante QG DF 100 es un polímero orgánico de muy alto peso molecular, soluble en agua y basado en poliacrilamida. Polímero sintético no iónico.

Tabla III.81. Valores de la reducción de DQO en el experimento 45.
Condiciones de operación: QG DF 100.

Dosis floculante (mg/L)	Reducción DQO (%)
0	0
2,5	14,96
7,5	23,00
15	25,32
40	28,00
65	29,27
90	29,53
140	29,99
215	30,04
265	30,10

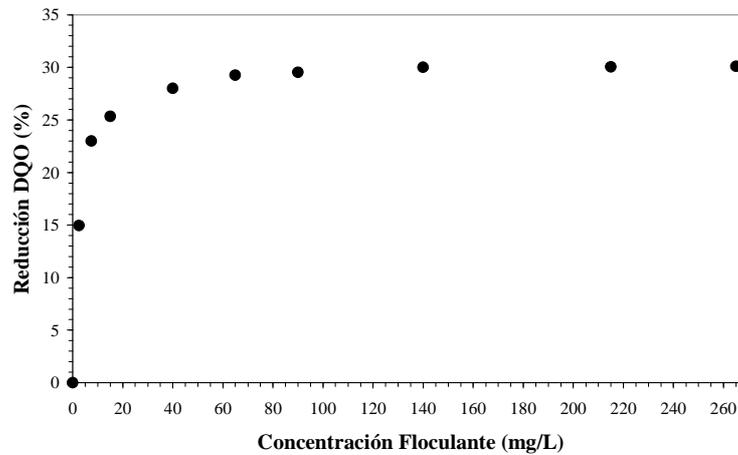


Figura III.61. Reducción de DQO con respecto a la dosificación de floculante QG DF 100.

Tabla III.82. Valores de la reducción de [Fenol] en el experimento 45.
Condiciones de operación: QG DF 100.

Concentración Floculante (mg/L)	Reducción [Fenol] (%)
0	0
2,5	9,7
7,5	21,5
15	25,8
40	34,4
65	40,9
90	43,8
140	46,2
215	48,4
265	48,4

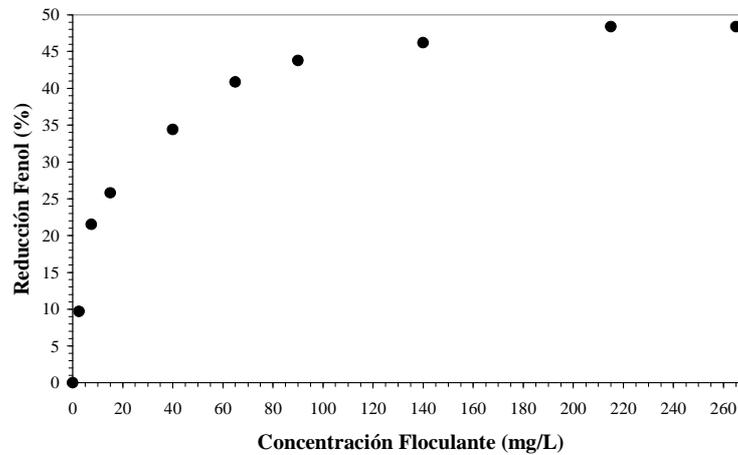


Figura III.62. Reducción de [Fenol] con respecto a la dosificación de floculante QG DF 100.

III.3.5. Comparación de los floculantes.

En las siguientes figuras se compara el grado de depuración de los distintos floculantes propuestos para la etapa de pretratamiento, frente a la dosis empleada.

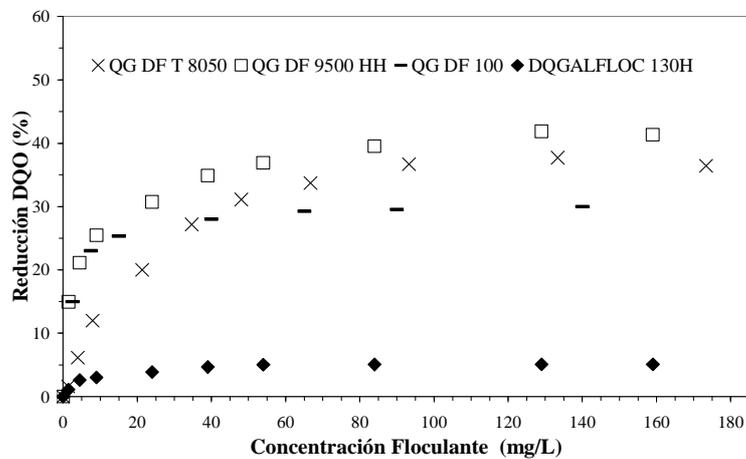


Figura III.63. Comparación de la reducción del porcentaje de DQO con respecto a la concentración de floculante empleada.

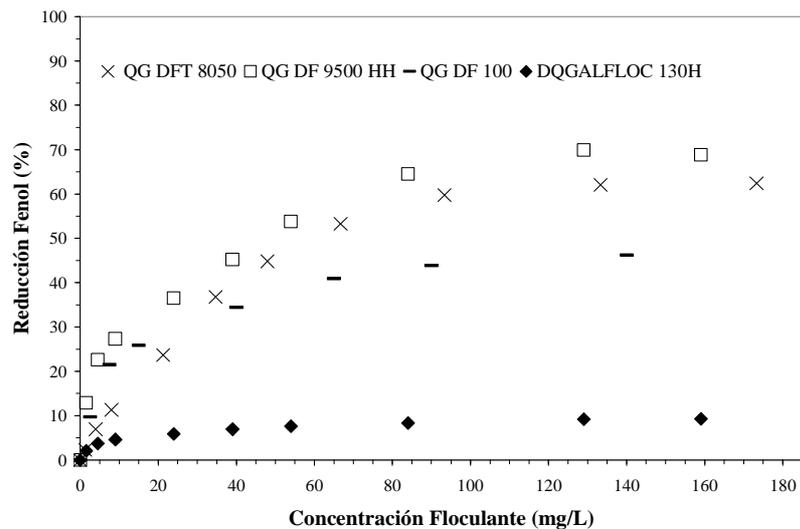


Figura III.64. Comparación de la reducción del porcentaje de Fenol con respecto a la concentración de floculante empleada.

Tras la comparación de los resultados obtenidos con los diferentes floculantes en las anteriores *figuras III.63.* y *III.64.*, y la *tabla III.83.*, se observa que el floculante que ofrece un mayor porcentaje de reducción del grado de contaminación DQO y [Fenol], es el denominado QG DF 9500 HH. Esto señala que para la etapa de pretratamiento son más adecuados los floculantes de carácter catiónico y entre estos los de alta densidad de carga, ya que interaccionan mejor con los contaminantes que presentan carga negativa.

Tabla III.83. Capacidad de depuración de los floculantes ensayados.

Floculante	Máxima reducción DQO (%)	Máxima reducción [Fenol] (%)	Concentración Floculante (mg/L)
QG DF 9500 HH	41,87	69,9	129
QG DF T 8050	37,73	62,4	133
DQGALFLOC 130H	5,11	9,31	159
QG DF 100	30,10	48,4	265

Además de los parámetros relacionados con la contaminación de las aguas, también se midió el pH, la conductividad y el contenido de hierro total, no mostrando diferencia alguna con respecto a los valores iniciales.

III.4. Proceso pseudo-Fenton para el tratamiento de aguas residuales de almazaras en continuo.

Una vez que se han estudiado las distintas etapas que forman el proceso propuesto para el tratamiento de aguas residuales de almazaras en modo discontinuo, se prosigue con su estudio operando de forma continua y analizando la influencia de las distintas variables para su optimización.

La instalación planta piloto (tipo bancada) y el procedimiento experimental han sido descritos en el capítulo dedicado a *II. Materiales y Métodos*, etapa de reacción, neutralización-floculación, unidad de sedimentación lamelar. La determinación de las distintas variables del proceso ($[H_2O_2]$, $[Fe^{3+}]$, pH, temperatura, conductividad, [Fenol], DQO), se han medido mediante las técnicas analíticas descritas. Las características de las aguas empleadas para su tratamiento fueron descritas en el apartado *II.1.3. Muestras*.

El rango de concentraciones de oxidante y catalizador empleados en los experimentos es el mismo que el utilizado en el apartado anterior, etapa de reacción en discontinuo. Si bien anteriormente se hizo un seguimiento de la reacción durante tres horas, en este punto se comienzan los ensayos en continuo con un tiempo de residencia en el reactor de cuatro horas, debido a que con esta forma de operar la concentración de oxidante residual en el medio es mayor y por tanto se facilita su capacidad de degradación de la materia orgánica. Además, todos los experimentos se prolongaron hasta las diez horas, asegurándose de que el medio ha alcanzado unas concentraciones constantes.

En el primer experimento propuesto en continuo se evalúa el poder oxidante del peróxido de hidrógeno en ausencia de catalizador, tal y como sucedió en la etapa de reacción en discontinuo, el porcentaje de eliminación de DQO no llega al 70 por 100, y cuando en el medio hay catalizador se supera ese porcentaje, como ocurre en el *experimento 47*. En cambio para los compuestos fenólicos, se obtiene una reducción de los mismos en el medio del 99 por 100, algo que sucede en todas las experimentaciones en continuo, siendo estos compuestos los primeros en ser degradados según el mecanismo de reacción.

Tabla III.84. Ensayos propuestos y sus condiciones de operación para el tratamiento de aguas residuales de almazaras en continuo (planta piloto, etapa de reacción).

Experimento	[H ₂ O ₂] (mg/L)	[Fe ³⁺] (mg/L)	T _R (horas)	pH ₀	Temperatura (°C)
46	30.000	Sin catalizador	4	Sin ajustar	Ambiente
47	30.000	40	4	Sin ajustar	Ambiente

Tabla III.85. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 46. Condiciones de operación: [H₂O₂] (30.000 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 4 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	8.423	4,65	15,4	0,95	0,4	893
0,5	14.458	5,33	16,2	0,94	0,7	1.046
1	18.060	5,68	17,4	0,93	0,7	1.163
1,5	21.042	5,85	17,9	0,93	0,8	1.208
2	24.414	5,93	18,5	0,92	0,8	1.219
2,5	26.028	5,99	18,9	0,90	0,8	1.251
3	26.820	6,04	19,2	0,91	1,2	1.282
3,5	27.425	6,10	19,3	0,91	0,9	1.335
4	27.837	6,10	19,3	0,91	0,9	1.335
4,5	27.526	6,12	20,1	0,90	0,6	1.320
5	27.684	6,12	20,7	0,91	0,7	1.354
5,5	27.814	6,14	21,2	0,91	0,9	1.331
6	27.503	6,14	22,1	0,91	0,9	1.342
6,5	27.275	6,17	22,3	0,88	0,6	1.381
7	27.967	6,18	22,0	0,89	0,8	1.335
7,5	27.111	6,19	22,3	0,90	0,8	1.315
8	27.728	6,19	22,2	0,91	0,8	1.350
8,5	27.612	6,12	22,3	0,91	0,7	1.358
9	27.512	6,19	22,3	0,91	0,7	1.377
9,5	27.728	6,17	22,3	0,91	0,7	1.392
10	27.699	6,14	22,0	0,91	0,7	1.351
Grado de depuración: reducción DQO 65,2% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.86. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 47.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (30.000 mg/L), [Fe³⁺] (40 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 4 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	942	1,84	18,4	19,03	0,2	387
0,5	5.012	2,16	20,4	10,34	0,5	440
1	7.097	2,20	22,3	8,54	0,4	474
1,5	8.209	2,29	22,7	6,84	0,8	511
2	10.359	2,42	23,6	4,63	0,2	541
2,5	11.879	2,57	24,0	3,49	0,8	607
3	13.291	2,74	24,5	2,85	0,1	642
3,5	15.841	2,95	24,6	1,73	0,6	661
4	17.527	3,28	24,6	1,69	0,6	682
4,5	18.022	3,61	24,3	1,43	0,5	703
5	19.069	3,67	24,4	1,23	0,3	729
5,5	19.270	4,07	24,4	1,17	0,3	752
6	20.077	4,73	24,4	1,09	0,2	777
6,5	20.279	4,91	24,5	1,18	0,4	802
7	21.071	5,10	24,7	1,01	0,2	854
7,5	21.748	5,20	24,7	1,00	0,3	913
8	21.475	5,14	24,8	0,98	0,3	932
8,5	21.705	5,16	24,7	0,98	1,1	961
9	21.563	5,23	24,7	0,96	0,7	1.002
9,5	21.388	5,66	24,6	0,97	0,5	1.023
10	21.801	5,67	24,6	0,99	0,4	1.059
Grado de depuración: reducción DQO 73,5% - reducción [Fenol] 99%						

III.4.1. Influencia del pH.

Al igual que se hizo con la experimentación en discontinuo, se va a estudiar la influencia del pH en el tanque de reacción.

En la siguiente *tabla III.87*. se resumen las condiciones iniciales empleadas en cada experimento para determinar la influencia del pH en el tanque de reacción.

Tabla III.87. Ensayos propuestos y sus condiciones de operación para el tratamiento de aguas residuales de almazaras en continuo (planta piloto, etapa de reacción).

Experimento	[H ₂ O ₂] (mg/L)	[Fe ³⁺] (mg/L)	T _R (horas)	pH ₀	Temperatura (°C)
48	20.000	40	4	Sin ajustar	Ambiente
49	20.000	40	4	3-4	Ambiente
50	20.000	40	4	6,75-7	Ambiente
51	15.000	200	4	Sin ajustar	Ambiente
52	15.000	200	4	6,75-7	Ambiente

Tabla III.88. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 48
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (40 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 4 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	536	5,78	16,1	3,46	0,5	527
0,5	4.493	5,91	17,8	2,37	0,4	684
1	7.142	5,78	19,5	2,08	0,1	809
1,5	11.264	5,72	21,8	1,84	0,1	894
2	13.853	5,71	22,0	1,67	0,3	866
2,5	13.752	5,65	22,3	1,52	0,2	916
3	14.458	5,57	22,5	1,43	0,2	977
3,5	15.323	5,54	23,4	1,34	0,2	992
4	14.804	5,55	23,5	1,29	0,3	1.081
4,5	15.423	5,52	23,2	1,25	0,2	1.076
5	14.876	5,51	24,3	1,23	0,1	1.108
5,5	15.481	5,49	25,6	1,20	0,2	1.089
6	15.812	5,50	25,5	1,19	0,2	1.089
6,5	15.625	5,51	25,3	1,18	0,2	1.133
7	16.216	5,50	25,0	0,92	0,2	1.080
7,5	16.634	5,59	24,8	0,94	0,4	1.160
8	16.129	5,50	24,8	1,16	0,4	1.167
8,5	15.870	5,46	24,8	1,16	0,4	1.095
9	15.178	5,48	24,9	1,16	0,7	1.141
9,5	15.452	5,50	24,7	1,16	0,5	1.125
10	15.308	5,51	24,6	1,17	0,4	1.146
Grado de depuración: reducción DQO 71,5% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.89. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 49.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (40 mg/L), pH₀ (3-4), tiempo de residencia en el reactor 4 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	1.510	3,20	18,0	2,40	0,2	802
0,5	11.108	3,56	19,5	1,31	0,3	832
1	13.738	3,35	19,9	1,70	0,0	870
1,5	14.962	3,90	20,4	1,61	0,1	1.015
2	14.919	3,34	21,0	1,75	0,0	1.061
2,5	15.827	3,47	21,6	1,63	0,4	1.125
3	16.778	3,87	22,8	1,49	0,1	1.125
3,5	16.403	3,66	22,4	1,58	0,1	1.194
4	16.129	3,73	22,7	1,53	0,2	1.186
4,5	16.735	3,74	23,3	1,60	0,1	1.232
5	15.994	3,51	23,9	1,68	0,3	1.209
5,5	16.461	3,48	24,7	1,70	0,0	1.228
6	16.014	3,95	24,3	1,69	0,3	1.217
6,5	15.971	3,61	24,3	1,84	0,1	1.228
7	16.345	3,59	24,8	1,81	0,2	1.236
7,5	15.668	3,59	24,8	1,75	0,0	1.236
8	15.481	3,71	24,8	1,70	0,3	1.202
8,5	15.740	3,80	24,8	1,69	0,3	1.160
9	15.631	3,90	24,9	1,68	0,2	1.179
9,5	15.567	3,80	24,2	1,71	0,3	1.205
10	15.798	3,74	24,3	1,70	0,0	1.186
Grado de depuración: reducción DQO 71,0% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.90. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 50.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (40 mg/L), pH₀ (6,75-7), tiempo de residencia en el reactor 4 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	1.823	6,92	15,3	2,63	0,7	910
0,5	9.660	6,85	16,8	2,27	0,7	983
1	11.058	6,75	17,5	1,97	0,8	1.176
1,5	12.931	6,74	19,0	1,81	0,8	1.198
2	13.536	6,79	20,1	1,56	0,5	1.225
2,5	13.795	6,79	21,2	1,44	1,1	1.277
3	14.026	6,97	21,3	1,38	0,4	1.301
3,5	15.452	6,93	21,3	1,30	0,9	1.310
4	15.596	6,89	21,2	1,25	0,3	1.310
4,5	15.423	6,77	21,7	1,17	0,6	1.298
5	14.631	6,94	21,6	1,21	0,8	1.305
5,5	15.956	6,90	22,3	1,20	0,4	1.314
6	16.201	6,90	22,4	0,92	0,5	1.313
6,5	16.360	6,76	22,4	1,14	0,6	1.308
7	16.907	6,83	22,5	0,95	0,7	1.291
7,5	16.129	6,95	22,5	1,15	0,7	1.294
8	16.432	6,83	22,3	1,12	0,6	1.301
8,5	16.691	6,96	22,4	1,12	0,4	1.315
9	16.605	6,84	22,3	1,09	0,6	1.313
9,5	16.590	6,94	22,3	0,92	0,6	1.303
10	16.475	6,94	22,3	1,10	0,7	1.297
Grado de depuración: reducción DQO 67,4% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.91. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 51.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (15.000 mg/L), [Fe³⁺] (200 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 4 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	3.706	2,65	16,4	2,53	0,5	428
0,5	4.906	2,80	18,2	2,61	0,5	528
1	5.439	2,83	19,2	2,48	0,4	631
1,5	6.257	2,80	20,1	1,72	0,3	693
2	6.620	2,79	20,5	2,33	0,3	778
2,5	6.937	2,79	20,4	2,27	0,3	851
3	6.894	2,81	20,8	2,23	0,3	967
3,5	6.952	2,85	21,7	1,61	0,4	921
4	7.110	2,85	21,6	2,10	0,4	959
4,5	7.197	2,83	23,0	2,09	0,4	955
5	6.979	2,79	23,6	2,13	0,5	989
5,5	6.995	2,77	23,6	2,14	0,4	928
6	6.948	2,77	23,5	2,07	0,3	925
6,5	6.952	2,81	23,6	1,61	0,3	958
7	7.155	2,79	23,7	1,77	0,6	925
7,5	7.067	2,75	23,8	1,97	0,4	971
8	6.908	2,76	23,8	2,02	0,4	981
8,5	7.096	2,80	23,8	1,83	0,4	928
9	6.923	2,83	23,9	1,97	0,4	948
9,5	7.052	2,83	23,7	1,89	0,8	928
10	6.923	2,90	23,9	1,86	0,8	951
Grado de depuración: reducción DQO 76,8% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.92. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 52.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (15.000 mg/L), [Fe³⁺] (200 mg/L), pH₀ (6,5-7), tiempo de residencia en el reactor 4 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	41	6,62	15,7	1,87	0,2	230
0,5	3.000	6,59	16,9	1,79	0,2	375
1	6.037	6,50	18,3	1,71	0,5	501
1,5	8.032	6,59	20,2	1,63	0,5	611
2	9.675	6,69	21,7	1,58	0,4	745
2,5	11.447	6,55	22,9	1,56	0,3	981
3	12.038	6,50	23,4	1,79	0,2	998
3,5	11.715	6,51	23,4	2,03	0,5	975
4	11.360	6,53	23,4	2,16	0,5	1.013
4,5	11.058	6,97	23,8	2,33	0,2	1.041
5	10.352	6,51	24,2	2,49	0,3	1.087
5,5	9.444	6,55	24,6	2,64	0,6	1.064
6	8.724	6,60	24,5	2,50	0,8	1.141
6,5	8.522	6,86	24,5	2,40	1,0	1.132
7	7.802	6,71	24,5	2,65	1,1	1.194
7,5	7.802	6,50	24,6	2,66	0,6	1.085
8	7.946	6,58	24,7	2,40	1,4	1.067
8,5	8.035	6,52	24,7	2,36	1,1	1.079
9	8.051	6,53	24,7	2,52	1,4	1.078
9,5	8.104	6,56	24,3	2,58	1,4	1.140
10	8.003	6,51	24,3	2,77	0,7	1.190
Grado de depuración: reducción DQO 71,5% - reducción [Fenol] 99%						

Uno de los parámetros más tenido en cuenta para la planificación de ensayos con reactivo Fenton y pseudo-Fenton ha sido el pH, y en la degradación de compuestos recalcitrantes procedentes de almazaras, como recoge Vlyssides y Loukakis [86].

Lo primero que se resalta de los experimentos llevados a cabo en el tratamiento en continuo, es que a diferencia de los ensayos en discontinuo, el parámetro pH no

influye en la eliminación de los compuestos fenólicos. En todos los casos se alcanza una elevada degradación de estos, del orden del 99 por 100. Como se aprecia en la siguiente *tabla III.93.*, donde se pueden comparar los *experimentos 48-50* ($[H_2O_2]$ 20.000 mg/L, $[Fe^{3+}]$ 40 mg/L, tiempo de residencia 4 horas, temperatura ambiente), y los *experimentos 51 y 52* ($[H_2O_2]$ 15.000 mg/L, $[Fe^{3+}]$ 200 mg/L, tiempo de residencia 4 horas, temperatura ambiente).

Respecto a la reducción de la DQO, resulta que cuando se ajusta el pH a valores en torno a 3, o se deja libre sin ajustar, se produce un mayor porcentaje de eliminación de DQO. En los casos en que no se ajusta, el pH del medio disminuye, alcanzando valores próximos a 3, esto es debido al emplear como catalizador $FeCl_3$, sal de un ácido fuerte, y también debido a la mineralización de los compuestos fenólicos en compuestos más simples, entre ellos ácidos.

Tabla III.93. Comparación de los distintos experimentos realizados en la planta piloto, para estudiar la influencia del parámetro pH.

Experimento	pH	Eliminación DQO (%)	Eliminación [Fenol] (%)
48	sin ajustar < 6	71,5	99,0
49	ajustado \approx 3-4	71,0	99,0
50	ajustado \approx 6,75-7	67,4	99,0
51	sin ajustar \approx 3	76,8	99,0
52	ajustado \approx 6,75-7	71,5	99,0

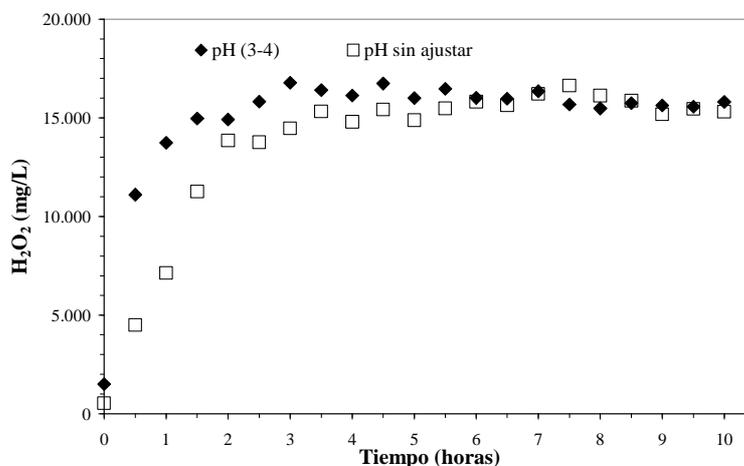


Figura III.65. Comparación de la evolución de la concentración de $[H_2O_2]$ en el tanque de reacción, siendo las condiciones de operación $[Fe^{3+}]$ (40 mg/L), $[H_2O_2]$ (20.000 mg/L), tiempo de residencia en el reactor 4 horas, variando el pH_0 del medio, temperatura ambiente.

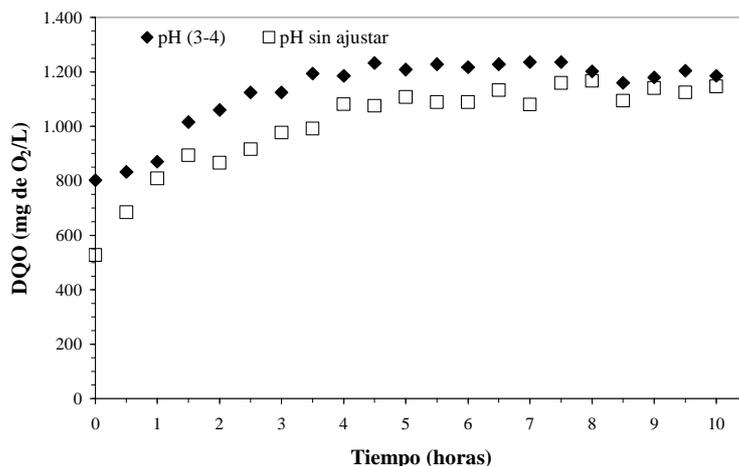


Figura III.66. Comparación de la evolución de la concentración de DQO en el tanque de reacción, siendo las condiciones de operación [Fe³⁺] (40 mg/L), [H₂O₂] (20.000 mg/L), tiempo de residencia en el reactor 4 horas, variando el pH₀ del medio, temperatura ambiente.

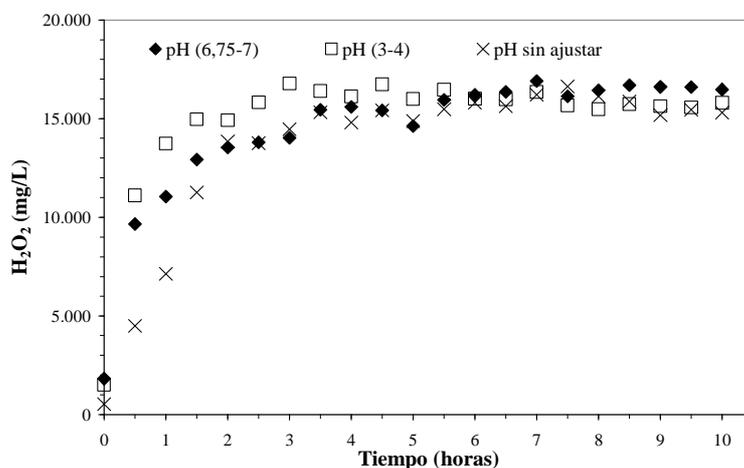


Figura III.67. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el tanque de reacción, siendo las condiciones de operación [Fe³⁺] (40 mg/L), [H₂O₂] (20.000 mg/L), tiempo de residencia en el reactor 4 horas, variando el pH₀ del medio, temperatura ambiente.

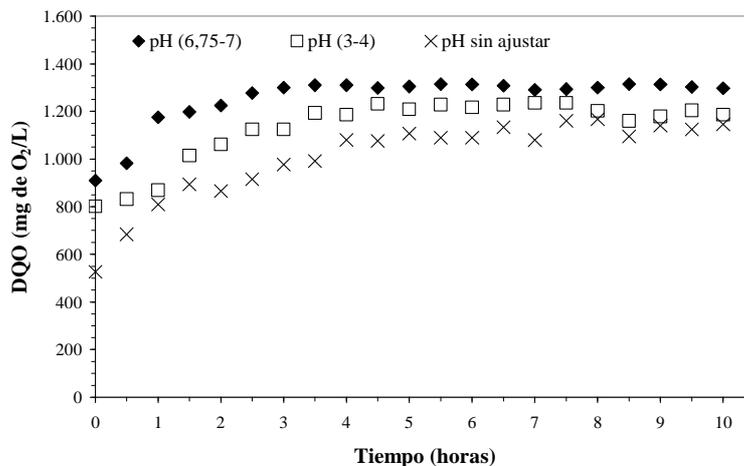


Figura III.68. Comparación de la evolución de la concentración de DQO en el tanque de reacción, siendo las condiciones de operación [Fe³⁺] (40 mg/L), [H₂O₂] (20.000 mg/L), tiempo de residencia en el reactor 4 horas, variando el pH₀ del medio, temperatura ambiente.

III.4.2. Influencia del tiempo de residencia.

Al consistir el proceso pseudo-Fenton en dos etapas, una prácticamente instantánea y otra de equilibrio, hace que el tiempo de residencia de la mezcla de reacción sea un parámetro a considerar.

El estudio de la influencia del tiempo de residencia se ha llevado a cabo mediante los *experimentos 53 y 54* ($[H_2O_2]$ 20.000 mg/L, $[Fe^{3+}]$ 200 mg/L, pH sin ajustar ≈ 3 , temperatura ambiente).

Tabla III.94. Ensayos propuestos y sus condiciones de operación para el tratamiento de aguas residuales de almazaras. Influencia del tiempo de residencia.

Experimento	$[H_2O_2]$ (mg/L)	$[Fe^{3+}]$ (mg/L)	T_R (horas)	pH ₀	Temperatura (°C)
53	20.000	200	4	Sin ajustar	Ambiente
54	20.000	200	3	Sin ajustar	Ambiente

Tabla III.95. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 53.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (200 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 4 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	660	3,34	17,1	3,43	0,3	305
0,5	4.214	3,26	17,9	3,02	0,2	392
1	6.491	3,14	19,7	2,79	0,2	484
1,5	8.392	2,98	22,4	2,68	0,1	596
2	9.891	2,87	22,4	2,63	0,5	662
2,5	9.732	2,80	22,8	1,93	0,3	747
3	9.199	2,78	22,8	2,56	0,2	708
3,5	8.580	2,74	22,9	2,55	0,3	711
4	8.277	2,71	22,9	2,53	0,0	782
4,5	7.514	2,64	23,4	2,61	0,3	736
5	6.966	2,64	23,7	2,57	0,4	790
5,5	6.779	2,65	24,2	2,55	0,2	740
6	6.260	2,64	24,2	2,54	0,4	713
6,5	6.110	2,64	24,2	2,15	0,4	787
7	6.016	2,61	24,1	2,48	0,2	760
7,5	5.426	3,01	24,4	2,37	0,4	751
8	5.151	2,75	24,4	2,40	0,3	768
8,5	5.079	2,71	24,3	1,95	0,2	761
9	5.107	2,69	24,2	2,23	0,2	765
9,5	5.079	2,67	24,1	2,17	0,3	788
10	5.194	2,65	24,1	2,21	0,4	710
Grado de depuración: reducción DQO 80,3% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.96. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 54.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (200 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	64	3,07	14,5	2,00	0,1	265
0,5	5.093	3,43	15,9	2,00	0,3	349
1	7.211	3,40	18,2	2,09	0,3	383
1,5	8.926	3,09	18,4	2,12	0,8	397
2	8.882	3,71	18,4	1,93	0,8	418
2,5	8.637	3,70	18,9	2,16	0,7	410
3	7.917	3,55	20,2	1,84	0,3	399
3,5	7.606	3,23	20,0	1,96	0,5	387
4	7.372	3,03	20,7	2,42	0,3	377
4,5	6.955	2,97	20,7	2,42	0,5	357
5	6.038	2,96	21,4	2,54	0,5	361
5,5	5.857	2,84	21,4	2,57	0,5	342
6	4.891	3,65	21,9	1,76	0,8	365
6,5	4.877	3,92	22,2	1,23	0,9	309
7	4.641	2,90	22,2	2,24	0,9	323
7,5	4.951	3,07	22,5	1,93	0,8	313
8	4.891	3,01	22,4	2,30	0,8	330
8,5	5.093	2,99	22,4	2,00	0,4	328
9	4.978	3,11	22,3	2,35	0,4	328
9,5	5.282	3,01	22,4	2,36	0,4	312
10	5.110	2,95	22,7	2,45	0,5	313
Grado de depuración: reducción DQO 81,1% - reducción [Fenol] 99%						

De los resultados obtenidos se desprende que apenas hay diferencia entre operar con un tiempo de residencia de 3 horas y de 4 horas, ya que los porcentajes de eliminación de materia orgánica son similares, y las concentraciones de oxidante residual en el medio también.

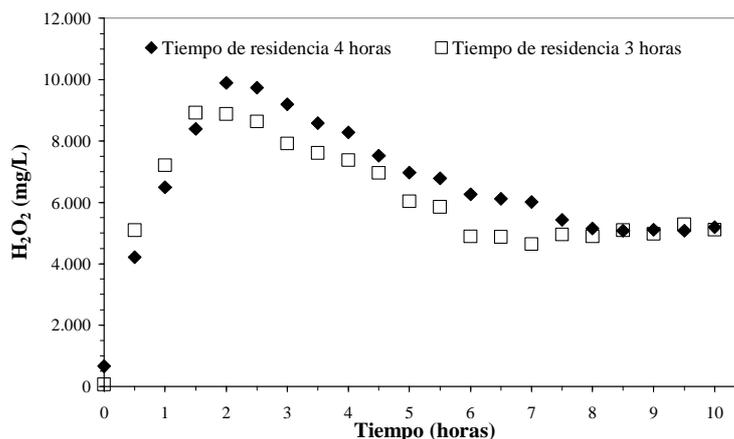


Figura III.69. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el tanque de reacción con respecto al tiempo de residencia, siendo las condiciones de operación [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (200 mg/L), pH₀ sin ajustar.

Al reducir el tiempo de residencia, se observa en la figura anterior, que el perfil de la evolución de la concentración de oxidante es similar, alcanzándose una concentración pico y seguidamente estabilizándose hasta el final de la experimentación. Determinándose que el tiempo de residencia óptimo es de 3 horas, tiempo en el que se alcanza las condiciones de equilibrio del sistema.

III.4.3. Influencia de la relación [FeCl₃]/[H₂O₂].

Anteriormente se ha mostrado que la presencia en el reactor de catalizador mejora el grado de depuración del agua tratada, en comparación con la simple acción del oxidante.

La relación entre catalizador y oxidante en el medio es determinante para alcanzar un elevado grado de depuración, y para la viabilidad del proceso. En este punto se han realizados experimentos para alcanzar un óptimo, que debe alcanzar un grado de depuración suficiente para la reutilización de las aguas y no deje un exceso de reactivos residuales en el medio sin contribuir en el proceso.

Los experimentos realizados para determinar la relación óptima de reactivos fueron las siguientes.

Tabla III.97. Ensayos propuestos y sus condiciones de operación para el tratamiento de aguas residuales de almazaras. Influencia de la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Experimento	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	$[\text{Fe}^{3+}]$ (mg/L)	T_R (horas)	pH ₀	Temperatura (°C)
54	20.000	200	3	Sin ajustar	Ambiente
55	20.000	400	3	Sin ajustar	Ambiente
56	45.000	400	3	Sin ajustar	Ambiente
57	45.000	4.000	3	Sin ajustar	Ambiente

Tabla III.98. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 54. Condiciones de operación: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (20.000 mg/L), $[\text{Fe}^{3+}]$ (200 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	64	3,07	14,5	2,00	0,1	265
0,5	5.093	3,43	15,9	2,00	0,3	349
1	7.211	3,40	18,2	2,09	0,3	383
1,5	8.926	3,09	18,4	2,12	0,8	397
2	8.882	3,71	18,4	1,93	0,8	418
2,5	8.637	3,70	18,9	2,16	0,7	410
3	7.917	3,55	20,2	1,84	0,3	399
3,5	7.606	3,23	20,0	1,96	0,5	387
4	7.372	3,03	20,7	2,42	0,3	377
4,5	6.955	2,97	20,7	2,42	0,5	357
5	6.038	2,96	21,4	2,54	0,5	361
5,5	5.857	2,84	21,4	2,57	0,5	342
6	4.891	3,65	21,9	1,76	0,8	365
6,5	4.877	3,92	22,2	1,23	0,9	309
7	4.641	2,90	22,2	2,24	0,9	323
7,5	4.951	3,07	22,5	1,93	0,8	313
8	4.891	3,01	22,4	2,30	0,8	330
8,5	5.093	2,99	22,4	2,00	0,4	328
9	4.978	3,11	22,3	2,35	0,4	328
9,5	5.282	3,01	22,4	2,36	0,4	312
10	5.110	2,95	22,7	2,45	0,5	313

Grado de depuración: reducción DQO 81,1% - reducción [Fenol] 99%

Tabla III.99. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 55.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (400 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	139	2,49	18,3	2,17	0,8	272
0,5	4.521	3,19	18,8	2,83	0,8	387
1	5.691	3,23	21,2	3,28	0,8	310
1,5	4.832	3,12	22,3	3,59	0,6	372
2	3.732	2,84	22,6	3,75	0,2	353
2,5	2.856	2,72	22,7	3,91	0,5	327
3	2.942	2,62	22,8	3,09	0,5	300
3,5	2.395	2,50	23,7	3,37	0,7	274
4	2.026	2,51	23,5	3,38	0,3	250
4,5	2.297	2,51	24,7	3,38	0,3	240
5	2.176	2,48	25,2	3,29	0,3	227
5,5	2.170	3,18	25,3	3,34	0,4	223
6	2.314	3,22	25,3	3,39	0,4	289
6,5	2.308	2,68	25,3	3,38	0,4	277
7	2.089	2,67	25,2	3,34	0,4	281
7,5	2.158	2,68	25,2	3,24	0,4	258
8	2.158	2,66	25,2	3,33	0,4	260
8,5	2.383	2,68	25,2	3,33	0,7	231
9	2.060	2,60	25,1	3,29	0,7	236
9,5	2.141	2,56	25,1	3,21	0,8	230
10	2.129	2,52	25,1	3,17	0,8	235
Grado de depuración: reducción DQO 94,1% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.100. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 56.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (45.000 mg/L), [Fe³⁺] (400 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	84	2,17	15,4	6,08	0,9	369
0,5	8.728	2,41	17,5	3,97	0,7	338
1	7.789	2,51	19,9	3,73	0,7	308
1,5	5.888	2,47	21,6	3,65	0,6	296
2	4.897	3,00	22,2	3,65	0,7	251
2,5	4.560	2,71	22,3	3,71	0,6	234
3	4.056	2,55	22,5	3,61	0,8	247
3,5	3.856	2,48	23,1	3,65	0,8	253
4	3.681	2,48	23,5	3,63	0,8	238
4,5	3.315	2,44	23,8	3,71	0,4	262
5	3.105	2,51	25,0	3,76	0,4	231
5,5	3.278	2,45	25,6	3,77	0,5	260
6	3.162	2,75	25,5	3,74	0,5	252
6,5	3.177	2,84	25,3	3,68	0,6	277
7	3.234	2,81	25,0	3,68	0,5	242
7,5	3.047	2,61	25,4	3,74	0,9	235
8	3.379	2,56	25,3	3,60	0,9	239
8,5	3.523	2,52	25,5	3,72	0,9	262
9	3.148	2,69	25,5	3,66	0,4	258
9,5	3.335	2,66	25,2	3,64	0,5	243
10	3.263	2,60	25,1	3,45	0,3	238
Grado de depuración: reducción DQO 93,6% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.101. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 57.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (45.000 mg/L), [Fe³⁺] (4.000 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	166	1,65	16,4	29,90	0,5	1.617
0,5	2.060	1,84	19,2	23,00	0,5	990
1	1.547	2,83	20,4	20,30	0,4	718
1,5	1.444	1,84	21,3	19,37	0,4	575
2	1.320	1,85	21,7	19,32	0,2	460
2,5	1.104	1,93	21,9	19,40	0,1	431
3	1.184	1,90	22,5	19,06	0,0	375
3,5	1.052	1,87	23,4	18,88	0,0	368
4	994	1,80	24,8	18,86	0,0	336
4,5	1.000	1,78	25,1	18,86	0,2	332
5	1.040	1,79	25,3	19,17	0,1	336
5,5	1.109	1,77	25,8	19,13	0,2	359
6	1.138	1,79	25,8	19,18	0,2	312
6,5	1.023	1,78	25,7	19,03	0,2	381
7	1.086	1,77	25,5	19,29	0,3	355
7,5	1.109	1,80	25,2	19,30	0,1	364
8	1.029	1,76	25,2	20,00	0,1	356
8,5	983	1,72	25,2	20,04	0,1	364
9	1.057	1,76	25,1	19,96	0,2	353
9,5	1.081	1,76	25,0	19,77	0,2	378
10	1.167	1,60	25,0	19,45	0,2	331
Grado de depuración: reducción DQO 91,2% - reducción [Fenol] 99%						

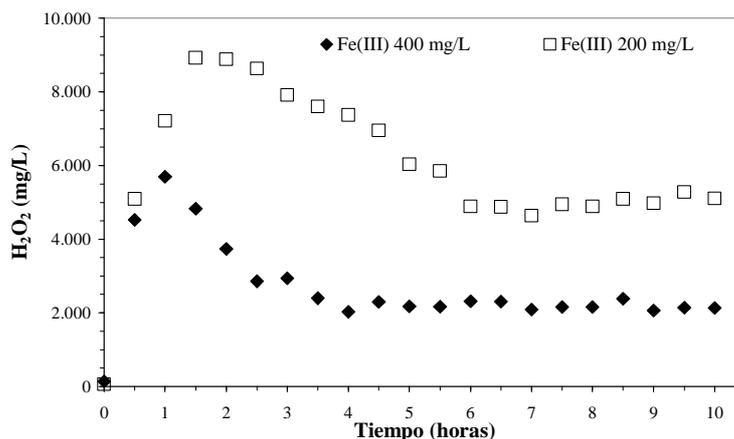


Figura III.70. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el tanque de reacción con respecto a la concentración de [Fe³⁺], siendo las condiciones de operación [H₂O₂] (20.000 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas.

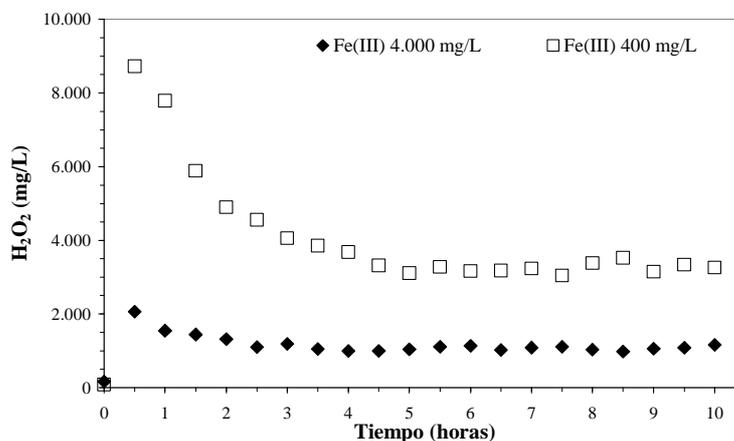


Figura III.71. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el tanque de reacción con respecto a la concentración de [Fe³⁺], siendo las condiciones de operación [H₂O₂] (45.000 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas.

Cuando en la concentración de catalizador se mantiene fija y se aumenta la de oxidante, se acumula una mayor concentración de [H₂O₂] residual, como se aprecia en la siguiente figura.

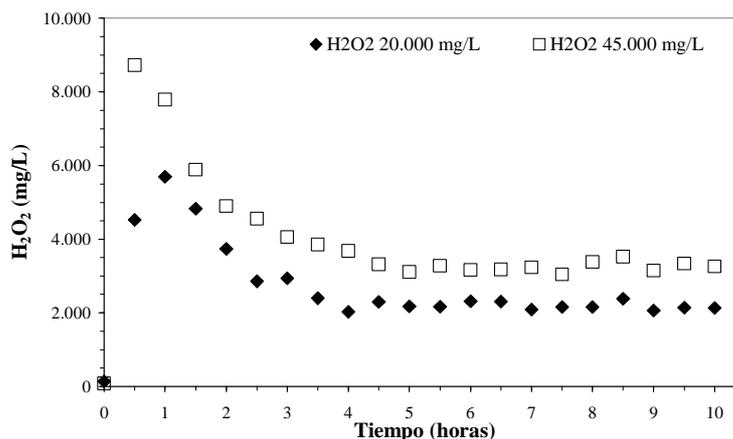


Figura III.72. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el tanque de reacción, siendo las condiciones de operación [Fe³⁺] (400 mg/L), tiempo de residencia en el reactor 3 horas, pH₀ sin ajustar.

Con respecto a la degradación de la materia orgánica y en especial los compuestos fenólicos, se tiene un descenso brusco de los valores de ambos prácticamente al introducir en el medio la corriente de agua a tratar, misma cosa que ocurrió en los experimentos en discontinuo. Esto se corresponde con la primera etapa de reacción tanto para el proceso Fenton como el pseudo-Fenton, en el que se consigue la mayor degradación de materia orgánica, en un tiempo ínfimo.

En las tablas de resultados correspondientes al tratamiento en continuo, recogen concentraciones de fenol inferiores a 1 mg/L, siendo la degradación de los compuestos fenólicos independientes de las condiciones de operación. Esto también verifica que el proceso presenta una elevada constante cinética en términos de eliminación de fenol, como recogió Esplugas *et al.* [49], donde comparo distintos métodos de oxidación avanzada e indico que el tratamiento Fenton presenta la mayor de las constante cinéticas, 40 veces mayor que en los procesos UV y foto catálisis, y 5 veces mayor que la ozonización.

En la segunda etapa de reacción, estacionaria o de equilibrio, se obtiene una menor degradación de la materia orgánica.

De los resultados anteriores se desprende que al elevar la concentración de oxidante en el medio, si se compara los experimentos 55 (20.000 mg/L) y 56 (45.000 mg/L), no contribuye satisfactoriamente a la eliminación de la DQO, y por el contrario aumenta la concentración de [H₂O₂] residual sin reaccionar. Y cuando se aumenta la concentración de catalizador, inicialmente experimento 54 (200 mg/L) y 55 (400 mg/L) contribuye a conseguir un mayor porcentaje de degradación de la materia orgánica. En cambio al seguirse incrementando la concentración del mismo experimento 56 (400 mg/L) y 57 (4.000 mg/L), este incremento no contribuye a mejorar el grado de depuración, y si promueve reacciones de descomposición del oxidante, siendo la concentración de [H₂O₂] residual menor que con menores cantidades de catalizador.

Tabla III.102. Comparación de los distintos experimentos realizados en la planta piloto, para estudiar la influencia de la relación de reactivos.

Experimento	Relación [FeCl ₃]/[H ₂ O ₂] g/g(100%)	Eliminación DQO (%)	Eliminación [Fenol] (%)
46	Sin catalizador	65,2	99,0
47	0,003	73,5	99,0
49	0,005	71,0	99,0
51	0,038	76,8	99,0
54	0,029	81,1	99,0
55	0,058	94,1	99,0
56	0,026	93,6	99,0
57	0,26	91,2	99,0

Tras lo mostrado con anterioridad, se determina que la relación óptima es 0,058, con la cual se alcanza el mayor grado de degradación de los contaminantes presentes, y se tiene un mejor rendimiento de los reactivos puestos en el medio.

A continuación se proponen dos experimentos en los que se ha empleado la relación óptima de reactivos 0,058, pero empleando menor concentración de los mismos, para determinar si además de la relación entre los mismos influye la concentración en la que estos se ponen en el medio de reacción.

Tabla III.103. Ensayos propuestos y sus condiciones de operación para el tratamiento de aguas residuales de almazaras. Influencia de la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Experimento	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	$[\text{Fe}^{3+}]$ (mg/L)	T_R (horas)	pH ₀	Temperatura (°C)
58	14.365	286	3	Sin ajustar	Ambiente
59	17.600	351	3	Sin ajustar	Ambiente

Tabla III.104. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 58. Condiciones de operación: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (14.365 mg/L), $[\text{Fe}^{3+}]$ (286 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	102	2,90	18,3	3,30	0,8	38
0,5	3.349	2,83	19,5	2,41	0,6	153
1	4.773	2,83	21,4	2,44	0,6	197
1,5	5.469	2,92	22,9	2,62	0,4	244
2	5.502	2,93	24,3	2,56	0,2	281
2,5	5.291	2,95	24,7	2,58	0,2	302
3	5.350	2,95	24,8	2,47	0,2	317
3,5	5.600	2,92	25,3	2,47	0,1	331
4	5.547	2,88	25,4	2,52	0,1	347
4,5	5.377	2,87	26,3	2,55	0,0	335
5	5.461	2,89	26,4	2,55	0,1	335
5,5	5.501	2,88	26,4	2,51	0,0	342
6	5.611	2,86	26,5	2,57	0,1	341
6,5	5.430	2,84	26,6	2,56	0,2	348
7	5.363	2,87	26,2	2,52	0,2	330
7,5	5.420	2,90	26,3	2,60	0,2	338
8	5.582	2,93	26,3	2,54	0,5	347
8,5	5.391	2,90	26,4	2,48	0,3	351
9	5.378	2,91	26,3	2,44	0,3	336
9,5	5.435	2,92	26,2	2,53	0,3	334
10	5.472	2,93	26,0	2,53	0,2	340
Grado de depuración: reducción DQO 85,7% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.105. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 59.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (17.600 mg/L), [Fe³⁺] (351 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	643	2,32	23,0	4,36	0,4	192
0,5	3.995	2,59	22,5	3,57	0,3	470
1	5.386	2,73	23,4	3,00	0,3	493
1,5	5.155	2,65	25,0	2,75	0,3	457
2	3.847	2,61	28,6	2,45	0,0	432
2,5	3.201	2,63	27,3	2,99	0,0	375
3	2.665	2,61	28,3	2,94	0,2	360
3,5	2.343	2,55	29,4	2,82	0,1	327
4	2.164	2,52	30,6	2,75	0,1	318
4,5	1.916	2,48	30,8	2,74	0,1	308
5	1.836	2,47	31,5	2,75	0,2	308
5,5	1.859	2,46	30,5	2,73	0,3	314
6	1.870	2,41	29,7	2,81	0,1	318
6,5	2.035	2,45	29,4	2,81	0,1	329
7	2.124	2,43	29,5	2,79	0,1	333
7,5	2.003	2,43	29,2	2,81	0,2	314
8	2.101	2,44	29,3	2,77	0,2	310
8,5	2.083	2,46	28,9	2,84	0,2	337
9	2.026	2,47	28,9	2,81	0,2	336
9,5	2.245	2,47	28,8	2,83	0,3	359
10	2.089	2,47	28,9	2,77	0,1	356
Grado de depuración: reducción DQO 90,6% - reducción [Fenol] 99%						

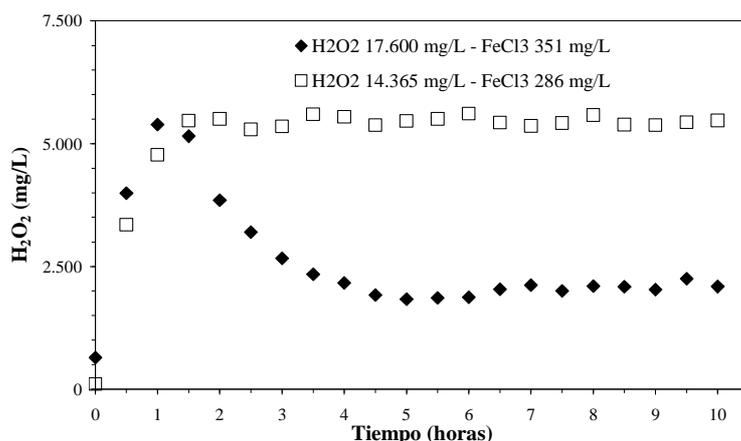


Figura III.73. Comparación de la evolución de la concentración de $[H_2O_2]$ en el tanque de reacción, siendo las condiciones de operación, pH_0 sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, para distintas concentraciones de catalizador y oxidante, con una misma ratio $[FeCl_3]/[H_2O_2]$ (p/p) de 0,058.

Tabla III.106. Reducción del consumo de reactivos empleando la relación de $[FeCl_3]/[H_2O_2]$ (p/p) óptima de 0,058

Experimento	Eliminación DQO (%)	Eliminación [Fenol] (%)
58	85,7	99
59	90,6	99

Al mantener la relación de reactivos y disminuir la concentración de los mismos, se obtienen peores resultados en términos de eliminación de DQO que los conseguidos en el *experimento 55*, del 94 por 100. Por lo que la concentración óptima de reactivos es de $[H_2O_2]$ 20.000 mg/L y $[Fe^{3+}]$ 400 mg/L.

III.4.4. Influencia de la temperatura.

Después de determinar la relación óptima de reactivos, se ha estudiado la influencia de la temperatura del tanque de reacción operando con esas concentraciones.

Las temperaturas seleccionadas para los experimentos son las mismas que las fijadas para los ensayos en discontinuo. Para realizar estas experiencias se introdujo en el tanque de reacción un serpentín, por el cual se hizo circular agua a la temperatura que se indica en cada experimentación.

Tabla III.107. Ensayos propuestos y sus condiciones de operación para el tratamiento de aguas residuales de almazaras en continuo (planta piloto). Principal parámetro, la temperatura.

Experimento	Condiciones experimentales				
	[H ₂ O ₂] (mg/L)	[Fe ³⁺] (mg/L)	T _R (horas)	pH ₀	Temperatura (°C)
60	20.000	400	3	Sin ajustar	5
61	20.000	400	3	Sin ajustar	10
62	20.000	400	3	Sin ajustar	15
63	20.000	400	3	Sin ajustar	25
64	20.000	400	3	Sin ajustar	30
65	20.000	400	3	Sin ajustar	40

Tabla III.108. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 60. Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (400 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura (5°C).

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	64	2,54	5,0	3,98	0,5	257
0,5	5.276	3,00	8,5	3,59	0,7	482
1	9.228	3,12	8,0	3,56	0,3	649
1,5	10.525	2,96	8,5	3,62	0,4	726
2	12.081	2,93	9,0	3,73	0,6	821
2,5	13.532	2,99	9,5	3,84	0,6	890
3	14.363	2,90	9,0	3,90	0,8	883
3,5	14.435	2,83	9,0	3,84	1,3	893
4	14.184	2,83	9,5	4,00	0,8	916
4,5	14.211	2,85	9,5	4,01	0,7	941
5	14.651	2,80	10,0	3,93	0,4	958
5,5	14.595	2,80	9,5	4,04	0,5	951
6	14.343	2,83	9,5	3,98	0,3	947
6,5	14.240	2,73	9,5	3,99	0,3	939
7	14.455	2,71	9,0	4,00	0,4	932
7,5	14.795	2,72	9,0	3,98	0,7	948
8	14.732	2,85	9,0	3,99	0,4	951
8,5	14.320	2,80	9,0	4,01	0,6	925
9	14.559	2,80	9,5	3,99	0,6	970
9,5	14.372	2,83	9,5	3,95	0,5	944
10	14.752	2,79	9,5	3,97	0,5	951
Grado de depuración: reducción DQO 71,1% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.109. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 61.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (400 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura (10°C).

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	168	3,82	10,0	3,52	0,9	409
0,5	5.247	3,41	14,0	3,50	0,4	775
1	9.286	3,37	13,9	3,40	0,3	1.000
1,5	11.692	3,21	13,8	3,33	0,7	1.152
2	13.032	3,11	14,0	3,66	0,7	1.171
2,5	13.536	3,15	14,4	3,64	0,8	1.171
3	14.285	3,18	14,4	3,72	0,2	1.179
3,5	13.746	3,17	14,3	3,78	0,3	1.171
4	13.640	3,16	14,3	3,82	0,5	1.122
4,5	13.458	3,10	14,4	3,81	0,6	1.195
5	13.645	2,97	14,3	3,84	0,8	1.141
5,5	13.738	3,13	14,5	3,80	0,5	1.133
6	13.954	3,08	14,5	3,84	0,5	1.171
6,5	13.429	3,12	14,7	3,86	0,5	1.183
7	13.343	3,15	14,7	3,83	0,9	1.148
7,5	13.343	3,16	14,9	3,83	0,2	1.224
8	13.487	3,33	14,7	3,83	0,1	1.116
8,5	13.285	3,13	14,7	3,70	0,0	1.126
9	13.256	3,09	14,5	3,78	0,1	1.145
9,5	13.271	3,07	14,5	3,78	0,1	1.168
10	13.242	3,07	14,4	3,77	0,3	1.113
Grado de depuración: reducción DQO 70,8% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.110. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 62.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (400 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura (15°C).

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	72	4,44	15,0	3,79	0,4	611
0,5	5.616	3,29	19,1	3,63	0,7	767
1	8.364	3,03	19,8	3,63	0,5	764
1,5	9.848	2,86	20,2	3,73	0,8	802
2	10.381	2,74	18,4	3,56	0,8	726
2,5	10.977	2,80	18,4	3,93	0,8	760
3	10.447	2,79	18,4	3,94	0,4	737
3,5	10.611	2,75	18,6	3,97	0,4	760
4	10.159	2,72	18,8	4,03	0,5	737
4,5	10.726	2,65	19,0	3,99	0,5	687
5	10.654	2,68	18,7	4,01	0,7	687
5,5	10.078	2,72	18,6	4,01	0,6	649
6	10.467	2,75	18,7	3,93	0,6	688
6,5	10.265	2,66	18,8	4,06	0,3	652
7	10.006	2,66	19,0	3,95	0,2	665
7,5	10.337	2,60	18,8	4,05	0,2	630
8	10.078	2,58	18,9	4,00	0,2	619
8,5	10.438	2,62	18,9	3,94	0,3	623
9	10.294	2,59	18,8	3,93	0,3	638
9,5	10.582	2,60	18,8	3,96	0,2	649
10	10.741	2,61	18,9	3,89	0,3	619
Grado de depuración: reducción DQO 84,5% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.111. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 63.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (400 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura ambiente.

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	139	2,49	18,3	2,17	0,8	272
0,5	4.521	3,19	18,8	2,83	0,8	387
1	5.691	3,23	21,2	3,28	0,8	310
1,5	4.832	3,12	22,3	3,59	0,6	372
2	3.732	2,84	22,6	3,75	0,2	353
2,5	2.856	2,72	22,7	3,91	0,5	327
3	2.942	2,62	22,8	3,09	0,5	300
3,5	2.395	2,50	23,7	3,37	0,7	274
4	2.026	2,51	23,5	3,38	0,3	250
4,5	2.297	2,51	24,7	3,38	0,3	240
5	2.176	2,48	25,2	3,29	0,3	227
5,5	2.170	3,18	25,3	3,34	0,4	223
6	2.314	3,22	25,3	3,39	0,4	289
6,5	2.308	2,68	25,3	3,38	0,4	277
7	2.089	2,67	25,2	3,34	0,4	281
7,5	2.158	2,68	25,2	3,24	0,4	258
8	2.158	2,66	25,2	3,33	0,4	260
8,5	2.383	2,68	25,2	3,33	0,7	231
9	2.060	2,60	25,1	3,29	0,7	236
9,5	2.141	2,56	25,1	3,21	0,8	230
10	2.129	2,52	25,1	3,17	0,8	235
Grado de depuración: reducción DQO 94,1% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.112. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 64.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (400 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura (30°C).

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	271	4,48	30,0	4,51	0,6	440
0,5	4.112	3,06	33,3	3,54	0,6	729
1	6.563	2,95	32,3	3,55	0,7	764
1,5	5.842	2,84	33,0	3,39	0,3	727
2	4.877	2,78	33,6	3,46	0,2	736
2,5	4.171	2,74	33,9	3,60	0,2	642
3	3.677	2,71	34,2	3,69	0,2	566
3,5	2.999	2,67	33,9	3,74	0,6	543
4	2.681	2,66	34,0	3,74	0,5	550
4,5	2.466	2,64	34,0	3,74	0,4	520
5	2.210	2,62	34,4	3,76	0,4	535
5,5	2.017	2,60	34,5	3,79	0,4	552
6	2.190	2,59	34,3	3,72	0,6	520
6,5	2.556	2,58	34,4	3,85	0,7	501
7	2.441	2,60	34,2	3,76	0,2	539
7,5	2.418	2,62	34,5	3,76	0,3	542
8	2.300	2,59	34,5	3,77	0,3	538
8,5	2.112	2,60	34,5	3,68	0,3	539
9	2.189	2,59	34,5	3,70	0,4	563
9,5	2.301	2,59	34,1	3,77	0,4	527
10	2.244	2,61	34,3	3,69	0,4	533
Grado de depuración: reducción DQO 86,8% - reducción [Fenol] 99%						

Tabla III.113. Valores de los parámetros medidos en el agua efluente, experimento 65.
Condiciones de operación: [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (400 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura (40°C).

Tiempo (horas)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (dS/m)	[Fenol] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)
0	140	4,6	40,0	3,18	0,7	567
0,5	5.080	3,37	40,8	3,30	0,7	611
1	7.264	2,97	41,5	3,45	0,8	678
1,5	5.242	2,82	42,1	3,48	0,6	652
2	2.844	2,72	41,8	3,73	0,6	601
2,5	2.129	2,7	41,6	3,54	0,7	558
3	2.441	2,67	42,0	3,81	0,4	532
3,5	2.337	2,63	42,0	3,79	0,4	521
4	2.141	2,59	41,8	3,87	0,6	526
4,5	2.031	2,57	41,8	3,87	0,8	526
5	2.055	2,53	42,2	3,89	0,9	533
5,5	2.377	2,52	42,1	4,08	0,4	549
6	1.933	2,49	42,0	3,98	0,4	535
6,5	1.847	2,5	42,1	3,99	0,4	510
7	2.325	2,5	42,0	3,95	0,4	514
7,5	1.933	2,51	42,2	3,91	0,6	520
8	1.905	2,53	42,0	3,90	0,5	518
8,5	1.980	2,53	41,6	3,87	0,5	534
9	2.055	2,54	41,9	3,76	0,6	523
9,5	2.055	2,53	42,0	3,77	0,7	517
10	1.991	2,53	42,1	3,73	0,7	515
Grado de depuración: reducción DQO 87,1% - reducción [Fenol] 99%						

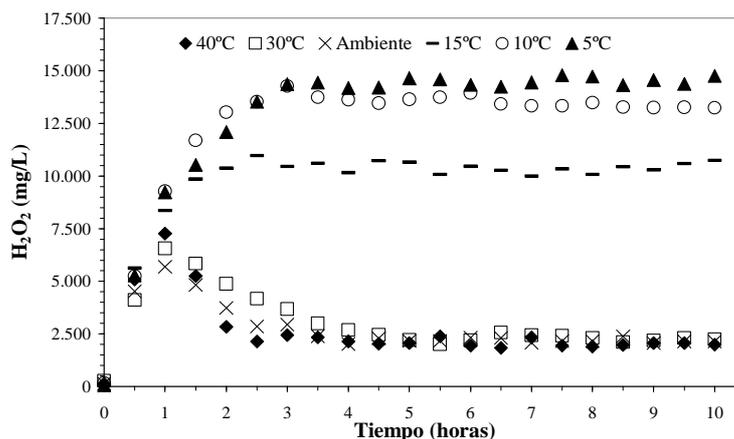


Figura III.74. Evolución de la concentración de $[H_2O_2]$ en el tanque de reacción con respecto a la temperatura, siendo las condiciones de operación $[H_2O_2]$ (20.000 mg/L), $[Fe^{3+}]$ (400 mg/L), pH_0 sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas.

La temperatura del reactor influye sobre la concentración residual de oxidante en el medio de reacción, así a bajas temperaturas es cuando las concentraciones de $[H_2O_2]$ residual son mayores, generando un perfil asintótico, no superando la concentración media de 15.000 mg/L . Por el contrario, cuando la temperatura del tanque de reacción fue la ambiente o temperaturas superiores, la evolución de la concentración de oxidante en el medio siguió un perfil de dos etapas, primero se alcanzó un valor máximo y después descendió hasta estabilizarse en torno a 2.500 mg/L . Esto se refleja en la anterior figura III.74.

Al igual que ocurría en los experimentos de reacción en modo discontinuo, la influencia de la temperatura sobre el medio se manifiesta tanto en el porcentaje de DQO eliminado y en sobre la concentración residual de oxidante. A bajas temperaturas se obtienen menores porcentajes de eliminación de DQO, 71 por 100 a $5^\circ C$, estos aumentan al aumentar la temperatura, alcanzando un máximo a la temperatura ambiente, 94 por 100. Con respecto a la concentración de oxidante residual, ésta es elevada a bajas temperaturas, del orden de 15.000 mg/L a $5^\circ C$, disminuyendo drásticamente a medida que aumenta la temperatura del medio, del orden de 2.000 mg/L a temperatura ambiente.

Tabla III.114. Influencia de la temperatura en la depuración de las aguas en continuo. Condiciones de operación [H₂O₂] 20.000 mg/L, [Fe³⁺] 400 mg/L, T_R 3 horas, pH₀ sin ajustar.

Experimento	Temperatura (°C)	Eliminación DQO (%)	Eliminación [Fenol] (%)
60	5	71,1	99,0
61	10	70,8	99,0
62	15	84,5	98,0
63	25	94,1	99,0
64	30	86,8	99,0
65	40	87,1	99,0

El conjunto de reacciones que tienen lugar en el interior del reactor son exotérmicas. Esto se muestra en las tablas de resultados de los experimentos realizados, donde en el medio de reacción la temperatura se eleva unos 2-3°C por encima de la temperatura fijada con el termostato.

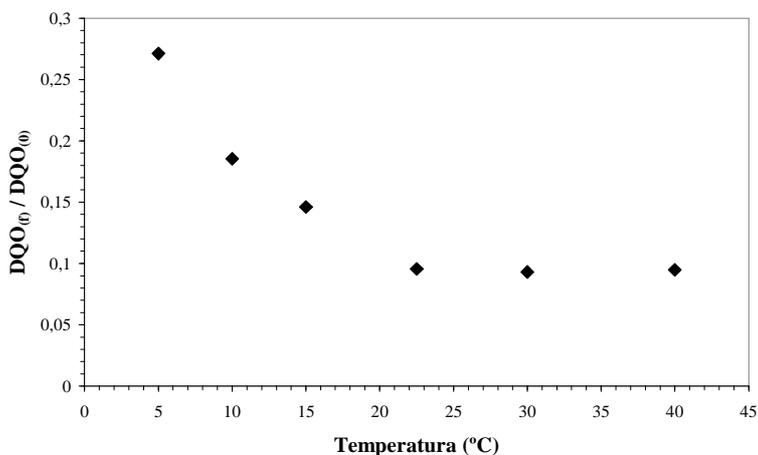


Figura III.75. Evolución de la relación DQO_t/DQO₀ en el tanque de reacción con respecto a la temperatura, siendo las condiciones de operación [H₂O₂] (20.000 mg/L), [Fe³⁺] (400 mg/L), pH₀ sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas.

Al igual que ocurrió en el estudio de la influencia de la temperatura sobre la etapa de reacción operando de forma discontinua, es la temperatura ambiente la considerada como óptima, al presentar mejor grado de depuración y no favor reacciones improductivas de descomposición de oxidante.

III.4.5. Sedimentador lamelar.

Tras el tanque de reacción la corriente a tratar pasa por la unidad de neutralización-floculación, donde el pH se ajusta mediante un PLC a valores comprendidos en el rango 6-7, también se bombea el floculante Nalco 77171. A continuación pasa por rebose a un sedimentador lamelar.

Del agua que rebosa del sedimentador lamelar se han medido los mismos parámetros que en el tanque de reacción. Estos muestran valores más bajos con respecto a la DQO, ya que sigue habiendo en el medio peróxido de hidrógeno residual al igual que iones de hierro, por lo que puede seguir transcurriendo la reacción de eliminación de DQO. Tras el tanque de reacción, la corriente pasa al tanque de floculación-neutralización, donde el pH se ajusta a valores 6-7, esto favorece la descomposición del oxidante residual, al pasar de un pH 3 a 6-7. Con la floculación-neutralización, se consigue formar agregados de catalizador que se separan en la unidad de sedimentación, disminuyendo a concentraciones mínimas de este, y también disminuyendo los valores de la conductividad del agua que abandona el sedimentador. La concentración de compuestos fenólicos no se ve alterada, al ser ésta mínima, del orden de 1 *mg/L*, tras abandonar el tanque de reacción.

En la tabla siguiente se muestran los valores medios de los distintos parámetros medidos en la corriente de salida del sedimentador lamelar.

Tabla III.115. Valores medios obtenidos en la planta piloto tras la unidad de sedimentación.

Experimento	[H ₂ O ₂] (mg/L)	[Fe ³⁺] (mg/L)	DQO (mg de O ₂ /L)	[Fenol] (mg/L)	pH	Conductividad (dS/m)
46	10.615	2	1.355	0,9	6,79	1,20
47	5.007	9	912	0,2	6,52	2,13
48	6.212	9	844	0,2	6,58	2,27
49	5.339	11	916	0,5	6,76	2,33
50	5.741	10	953	0,8	6,42	2,15
51	3.602	11	792	0,3	7,01	2,13
52	3.729	10	858	0,3	6,68	2,18
53	2.988	11	607	0,1	6,64	2,81
54	2.709	17	292	0,7	6,59	2,28
55	946	9	161	0,6	6,74	3,54
56	1.334	7	198	0,6	6,89	3,66
57	99	22	303	0,7	6,19	17,90
58	1.697	8	123	0,5	6,59	3,06
59	744	8	103	0,4	6,44	3,09
60	1.710	15	607	0,2	6,51	3,92
61	1.937	13	901	0,2	6,48	3,89
62	1.492	9	490	0,4	6,78	3,55
63	946	9	161	0,6	6,74	3,54
64	744	5	388	0,1	6,34	3,76
65	533	6	422	0,1	6,67	3,65

La corriente que rebosa y abandona el sedimentador lamelar presenta peróxido de hidrógeno residual, además de concentraciones bajas del parámetro hierro total. Esto favorece que continúe el mecanismo de oxidación, y se comprueba con los valores que se obtienen del parámetro DQO, que son inferiores a los que se determinaron para esas mismas experimentaciones en el tanque de reacción.

Operando en las condiciones óptimas de las etapas anteriores a este equipo, se consigue que el agua que rebosa del sedimentador cumpla con los valores impuestos en la última Resolución de la Comisaría de Aguas de la C.H.G. año 2006, de parámetros no deberán superarse para recibir la autorización de esparcimiento, *Tabla I.8.*

Con respecto al parámetro conductividad sobre las condiciones de riego, el agua presenta valores para las condiciones óptimas de operación ligeramente superior a 3 *dS/m*. Existiendo distintas opiniones sobre el valor máximo tolerable para este parámetro. En la *Tabla I.16*. se recoge como valor máximo aceptable 4 *dS/m*, Reglamento Específico de Producción Integrada de Olivar; otros organismos lo han fijado en 3 *dS/m*.

En el caso que emplear esta agua tratada para el riego de cultivos de olivos, Melgar *et al.* [92] expuso los resultados obtenidos al utilizar aguas con distintos valores de conductividad sobre una parcela experimental, ubicada en una finca experimental. Concluyendo que la salinidad no afectó a la producción del árbol (*tabla III.116*.) ni a la producción acumulada. Tampoco afectó al área ni a la superficie foliar específica ni a la longitud de brotes. En cuanto a la concentración de nutrientes en hoja, todos los elementos se encontraron en los niveles adecuados, destacando que las concentraciones de [Na⁺] y de [Cl⁻] estuvieron siempre por debajo de sus respectivos límites de toxicidad (0,2 por 100 y 0,5 por 100).

Tabla III.116. Efecto del nivel de salinidad sobre la producción (*kg/árbol*).[92]

Tratamiento	1998	1999	2000	2001	2002
0,5 (<i>dS/m</i>)	9,48	56,92	62,28	59,80	47,86
5 (<i>dS/m</i>)	12,32	49,58	63,37	52,24	39,53
10 (<i>dS/m</i>)	12,12	51,58	60,38	56,15	40,72

Recientemente, marzo 2009, Melgar *et al.* [93], han hecho publico un estudio donde han evaluado los efectos del riego con aguas salinas, de 5 y 10 *dS/m*, sobre el crecimiento, el rendimiento y las características del fruto en olivos maduros, de 18 años de edad, de la clase Picual, en la explotación experimental “La Mina” ubicada en Cabra, Córdoba, durante los años 1998-2006. Concluyen que *"no hay diferencia ni en el crecimiento del olivo de variedades habituales como Picual, ni en la producción, ni en el tamaño o calidad del fruto entre un olivo regado con agua no salina y otro regado con agua salina"*. La medida sobre los suelos muestra que no hay acumulación de sales en la capa de 30 *cm* de suelo, donde la mayoría de las raíces están presentes.

III.4.6. Mecanismo pseudo-Fenton.

El desarrollo de la reacción de Fenton se explica por numerosos científicos como un mecanismo de reacción complejo, en el que intervienen compuestos intermedios. Con respecto a la materia orgánica, se distinguen dos etapas, la primera prácticamente instantánea, en la que tiene lugar el mayor grado de mineralización y una segunda de equilibrio en la que la degradación de los compuestos orgánicos es mínima, en comparación con la etapa anterior. Lo que a la vista de los experimentos en continuo, se obtiene información adicional sobre el mecanismo de reacción, de los distintos perfiles de concentración del oxidante en el medio.

Partiendo de una misma concentración de peróxido de hidrógeno y distintas de catalizador *experimento 54 y 55 (figura III.76.)*, se observa que en la experiencia en la que se utilizó mayor concentración de $[Fe^{3+}]$, se alcanza un menor valor máximo de concentración de $[H_2O_2]$ en el medio y este se tuvo a tiempos menores, llegando a las condiciones de equilibrio con mayor brevedad.

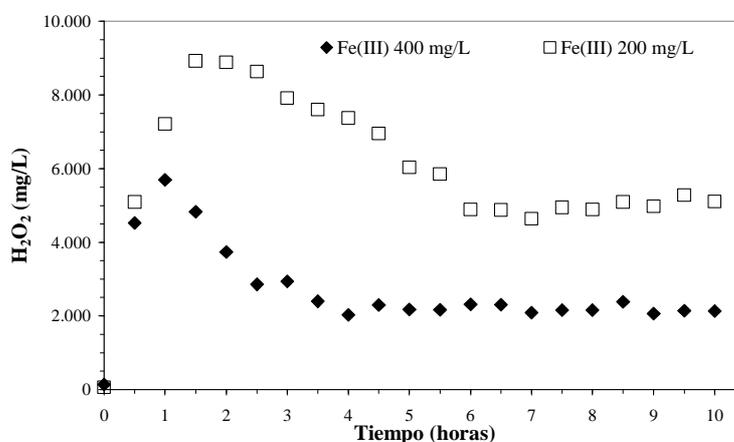


Figura III.76. Comparación de la evolución de la concentración de $[H_2O_2]$ en el tanque de reacción con respecto a la concentración de $[Fe^{3+}]$, siendo las condiciones de operación $[H_2O_2]$ (20.000 mg/L), pH_0 sin ajustar, tiempo de residencia en el reactor 3 horas, temperatura ambiente.

Cuando se comparan los experimentos en los que se emplean distintas concentraciones de oxidante y la misma de catalizador 55 y 56, se observa que cuando se utiliza mayores concentraciones de oxidante, antes se alcanza el valor pico de $[H_2O_2]$ en el medio y seguidamente sus condiciones de equilibrio (*figura III.77.*).

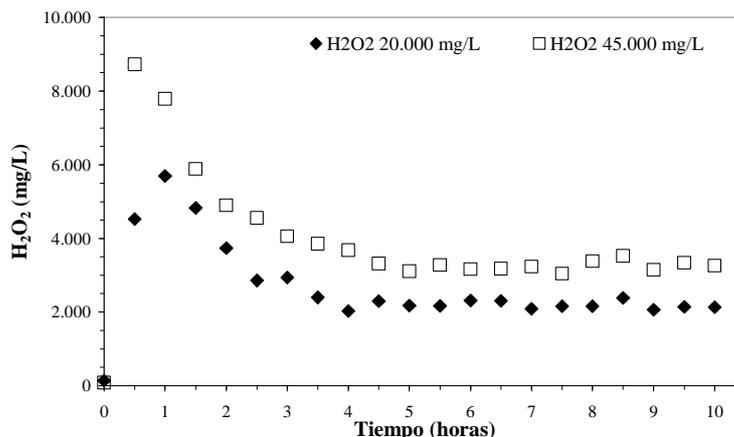


Figura III.77. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el tanque de reacción, siendo las condiciones de operación [Fe³⁺] (400 mg/L), tiempo de residencia en el reactor 3 horas, pH₀ sin ajustar, temperatura ambiente.

Por el contrario, se ha determinado que cuando se emplean bajas concentraciones de reactivos, no se origina el perfil de concentración de [H₂O₂] en el medio de dos etapas, como el indicado anteriormente. Si no que una vez alcanzada la concentración máxima, esta se mantiene constante, un perfil plano.

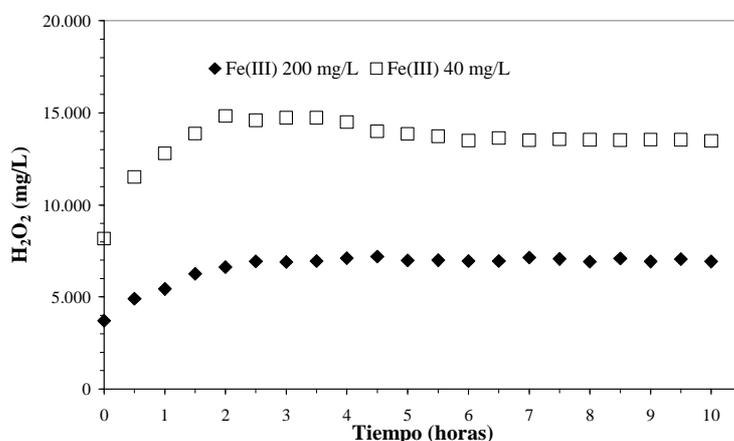


Figura III.78. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el tanque de reacción con respecto a la concentración de [Fe³⁺], siendo las condiciones de operación, [H₂O₂] (15.000 mg/L), tiempo de residencia en el reactor 4 horas, pH₀ sin ajustar, temperatura ambiente.

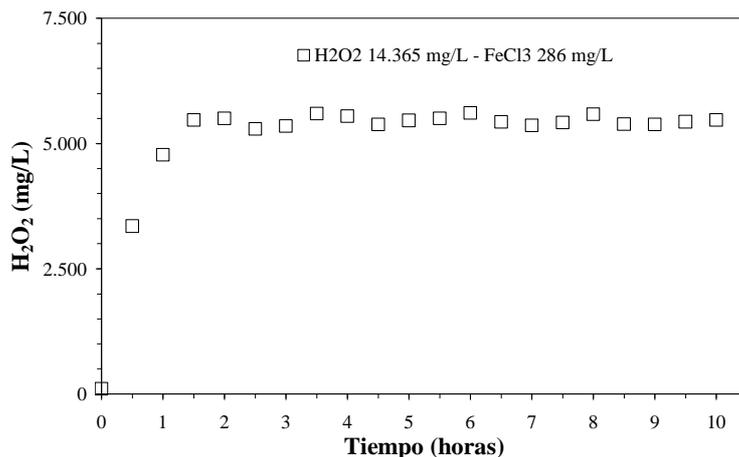


Figura III.79. Perfil de la concentración de oxidante en el tanque de reacción, siendo las condiciones de operación, [H₂O₂] (14.365 mg/L), [Fe³⁺] (286 mg/L), tiempo de residencia en el reactor 3 horas, pH₀ sin ajustar, temperatura ambiente.

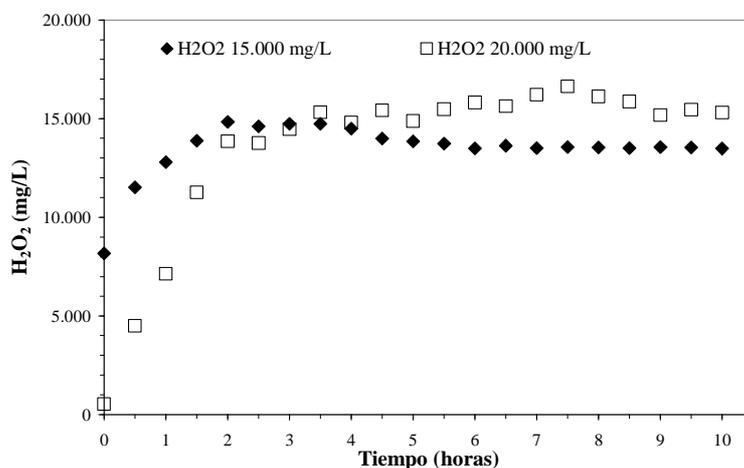


Figura III.80. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el tanque de reacción, siendo las condiciones de operación [Fe³⁺] (40 mg/L), tiempo de residencia en el reactor 4 horas, pH₀ sin ajustar, temperatura ambiente.

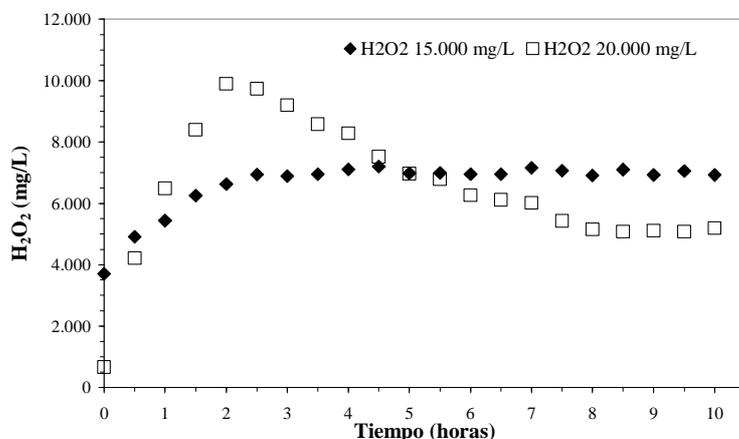
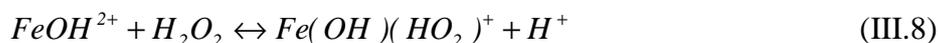


Figura III.81. Comparación de la evolución de la concentración de [H₂O₂] en el tanque de reacción, siendo las condiciones de operación [Fe³⁺] (200 mg/L), tiempo de residencia en el reactor 4 horas, pH₀ sin ajustar, temperatura ambiente.

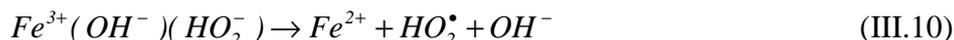
Este perfil asintótico se ha producido siempre que la concentración de $[H_2O_2]$ ha sido 15.000 mg/L ó inferior, ó cuando la de $[Fe^{3+}]$ ha sido inferior o igual a 200 mg/L .

Los diferentes perfiles de la evolución de la concentración de $[H_2O_2]$ con respecto al tiempo, sugieren que cuando no hay en el medio unas concentraciones mínimas de reactivos, el mecanismo de reacción se encuentra limitado por compuestos intermedios en los que intervienen ambos reactivos. Esto se había planteado anteriormente, donde las reacciones de reducción del $[Fe^{3+}]$ limitan la velocidad del proceso, idea que Pignatello *et al.* [94] recogió en:



Estos equilibrios que avanzan casi instantáneamente, probablemente implican la coordinación interior del peróxido con el metal.

La velocidad límite de la etapa de descomposición del oxidante por el catalizador es normalmente la disociación reductora de Fe(III)-peróxido complejo:



Estas dos últimas reacciones son fuente de Fe^{2+} , las cuales en la reacción (I.1) generan HO^\bullet y se descompone H_2O_2 .

III.4.7. Estimación preliminar de los costes de tratamiento.

Las técnicas de oxidación avanzada han sido desarrolladas principalmente para la depuración de aguas residuales con bajos caudales y con una contaminación en materia orgánica media – baja. Para elegir entre una técnica u otra hay que tener en cuenta la viabilidad del proceso de depuración.

En bibliografía se han encontrado estudios económicos sobre los costes de distintos tratamientos de mineralización de contaminantes, Vlyssides e Israilides [95], Beltrán *et al.* [96], Esplugas *et al.* [49], Vidal *et al.* [97], Brigda [65]. Donde comparan procesos de tratamiento de efluentes industriales y de compuestos orgánicos específicos como son los fenólicos. Los resultados de estos estudios son muy dispares unos de otros. A modo de ejemplo en la siguiente *tabla III.117.* se recogen los costes de operación estimados para la eliminación de compuestos fenólicos por oxidación avanzada [49], en base a los resultados de un reactor discontinuo, no incluyendo gastos de inmovilizado ni tampoco gastos derivados de transporte.

Tabla III.117. Cotes de los procesos de oxidación para la eliminación de compuestos fenólicos [49].

Técnica de oxidación	Coste (€/m ³)
O ₃	2,1
UV	265
UV/TiO ₂	152
O ₃ /H ₂ O ₂	1,9
O ₃ /Fe ²⁺	1,8
O ₃ /UV	70,4
UV/H ₂ O ₂	53,5
O ₃ /Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	1,5
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	0,2
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	32,2
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	25,3
O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	14,0

En este punto del trabajo se realiza una evaluación económica preliminar del proceso pseudo-Fenton y después se compara con los resultados de otras tecnologías de oxidación avanzada. La comparación económica se va a realizar en los aspectos diferenciadores de los métodos de depuración, como son los costes de la instalación y los costes de operación característicos, obviando los costes de mano de obra que son similares en estaciones de depuración.

Para la determinación del coste de la instalación, se ha empleado el método de cálculo de un solo factor Perry [98], Vian [99], donde se concentran las diversas partidas de inmovilizado en un factor, que es el valor del equipo principal del proceso,

este se multiplica por un factor individual para dar el costo del capital fijo. El valor típico para el procesamiento de fluidos es 4,8.

En el proceso de oxidación pseudo-Fenton, el principal equipamiento necesario para llevar a cabo el proceso oxidativo es el reactor. El coste de este equipo se ha determinado mediante la ecuación de Williams, teniendo en cuenta que el parámetro característico es el volumen, y considerando la información recogida en catálogos. De esta forma, se puede determinar el coste del reactor en función del volumen de tanque necesario, mediante la siguiente expresión, siendo V el volumen expresado en m^3 :

$$\text{Coste del reactor}(\text{€}) = 21.244 \cdot (V)^{0,36} \quad (\text{III.11})$$

Para definir el volumen del reactor se ha tenido en cuenta la información generada con anterioridad, acerca de las condiciones de operación, además de la aportada por las empresas fabricantes de equipos de lavado de aceituna. Estas disponen en el mercado de lavadoras con los siguientes rangos de capacidad: Granaoliva S.L. (Lachar – Granada) depósitos con capacidad entre 4.400 y 6.800 litros; Agroisa S.L. (Huetor Tájar – Granada) depósitos con capacidad entre 2.700 y 6.200 litros; Asigran S.L. (Huetor Tájar – Granada) depósitos con capacidad entre 3.000 y 9.000 litros. Y para las centrifugas verticales de lavado de aceite, generan unos caudales de agua residual entre 500 y 1.000 litros/hora.

El coste de operación para el proceso pseudo-Fenton se centra en el coste de los reactivos empleados en la etapa de reacción, oxidante y catalizador. En la determinación de este, se ha tenido en cuenta el consumo de los mismos en las condiciones óptimas de operación determinadas en el apartado anterior, y el precio de los reactivos aportados por la empresa BRENNTAG Química S.A. (Dos Hermanas – Sevilla): hidróxido sódico 0,5 €/kg; agua oxigenada (110V) (30%) 450 €/contenedor (1.110 kg/contenedor); cloruro ferrico (40%) 350 €/contenedor (1.430 kg/contenedor).

En los últimos años con el uso de nuevos materiales y procedimientos, se están desarrollando otras tecnologías de oxidación avanzada como son la electrolisis y la ozonización. Con objetivos semejantes, eliminación de compuestos recalcitrantes de

disoluciones acuosas. De estos dos métodos se ha recogido la información económica que aparece en distintas publicaciones, Awad y Abuzaid [100], El-Dein *et al.* [101], García-Gómez [102], y actualizado para tratar caudales de agua residual semejantes a los del proceso pseudo-Fenton.

En la siguiente tabla se muestra a modo de resumen una comparación de los costes de operación (€/m^3 de agua a tratar). Como se puede observar, el proceso de ozonización presenta los mayores costes de operación, mientras que el proceso de oxidación pseudo-Fenton requiere los menores costes.

Tabla III.118. Comparación de costes de operación.

Técnica de oxidación avanzada	Coste de operación (€/m^3)
Ozonización	217,5
Electrolisis	11,8
Pseudo-Fenton	4,2

Los costes de las instalaciones necesarias para realizar la oxidación de aguas residuales varían de una tecnología a otra. El proceso de ozonización vuelve a ser la tecnología menos recomendable. La oxidación pseudo-Fenton requiere las menores inversiones.

Tabla III.119. Comparación de costes de las instalaciones para tratar $1,3 \text{ m}^3/\text{h}$.

Técnica de oxidación avanzada	Coste de la instalación (€)
Ozonización	497.490
Electrolisis	151.233
Pseudo-Fenton	115.553

El proceso pseudo-Fenton propuesto en este trabajo presenta una alta eficacia de tratamiento para que las aguas puedan ser reutilizadas en el regadío, y además presenta unos costes considerablemente inferiores a otros métodos de oxidación avanzada, siendo viable la introducción de esta tecnología en el mercado.

III.4.8. Planta de depuración, escala industrial.

Este trabajo está íntimamente relacionado con una planta de depuración a escala industrial, que opera con el proceso pseudo-Fenton, a donde se transfiere el conocimiento generado: condiciones óptimas de operación, unidad de pretratamiento, etc. Llegándose así a dar solución a la depuración de aguas residuales procedentes de almazaras para su posterior reutilización.

El grupo de investigación de Procesos Químicos y Agroalimentarios, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, dimensionó, coordinó la obra de construcción y puso en marcha la planta de depuración industrial. El documento en que oficialmente se le reconoce esta invención y los derechos que de ella se derivan, queda recogido en el título de patente P200600808, con número de publicación 2.282.043, y fecha 03/09/2008 [103].

Descripción de la planta.

La planta de depuración se encuentra situada en la almazara S.A.T. Oleo-Andaluza, localizada en Baeza, Ctra. de Jimena s/n (Jaén). El proceso que desarrolla la planta para tratar $4\text{ m}^3/\text{h}$, consta de: 1. Sedimentación natural en las balsas de recepción; 2. Oxidación química (pseudo-Fenton); 3. Neutralización y adición de floculante; 4. Separación sólido-líquido; 5. Filtración. Un esquema simplificado se representa en la *figura III.82*.

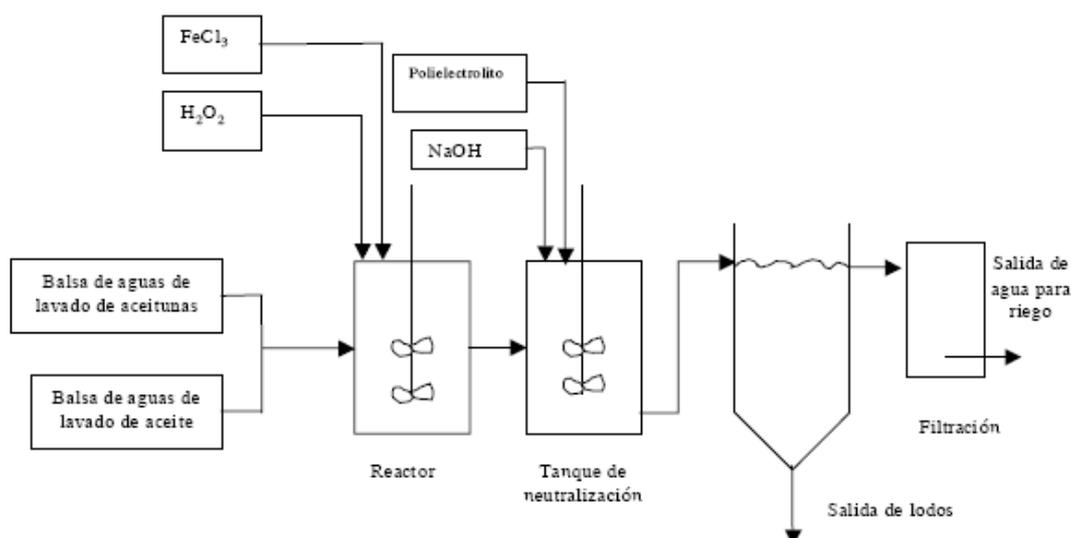


Figura III.82. Diagrama de flujo de la planta de depuración ubicada en Baeza, proceso pseudo-Fenton.

1. Para una sedimentación natural al mismo tiempo que para evitar las fluctuaciones en el parámetro de la demanda química de oxígeno (contenido en materia orgánica) en las aguas de lavado de las aceitunas y aceite que entran en a la depuradora, se han construido dos balsas de acumulación, una para las aguas de lavador de aceitunas de 1.200 m^3 y otra para las aguas de lavado de aceite con una capacidad de 280 m^3 .
2. La oxidación química, se ha realizado en un reactor tipo tanque agitado con una capacidad de 8 m^3 (el material utilizado en la fabricación de este tanque es Resina Barrera Química Vinil Ester). El tanque está equipado con un sistema de agitación de 4 CV que da lugar gracias a una motoreducción a 60 *r.p.m.* El volumen de agua a tratar (carga del reactor) es de 4 m^3 de una mezcla de 1 v/v de aguas residuales de lavado de aceite y lavado de aceitunas procedentes de la misma almazara.
3. La preparación de los reactivos, oxidante (H_2O_2), catalizador (FeCl_3) y una base para el ajuste de pH (NaOH), se ha realizado en tres tanques con una capacidad de 3 m^3 cada uno equipados con un sistema de agitación, que se trasladan una vez preparados a otros tres tanques de características similares (sin agitación) para estar en espera para su adición al reactor.
4. Neutralización, se lleva a cabo en un tanque agitado similar al descrito anteriormente (reactor tipo tanque agitado con 8 m^3 de capacidad), en este tanque se agrega la disolución base (NaOH) y el floculante.
5. Separación sólido-líquido, se realiza en un decantador de 7 m^3 de capacidad, donde la separación de los lodos se realiza al principio de cada semana o cuando es necesario por medio de una bomba de lodos capaz de poder aspirar e impulsar una cantidad considerable de sólidos en suspensión.
6. Filtración, esta operación se desarrolla utilizando tres filtros (filtros de poliéster bobinados) dos de ellos están conectados en paralelo (que contienen arenas, uno en marcha y otro en espera) y el tercero en serie con los dos anteriores conteniendo biomasa residual.

En esta instalación, los sedimentos obtenidos en el decantador son lodos ricos en hierro. Estos lodos se recirculan a la balsa de agua residual para ser utilizados de nuevo en el proceso (reduciendo el consumo del catalizador). El agua que se obtiene es totalmente transparente sin malos olores, con un caudal de salida del orden de $4\text{ m}^3/\text{h}$.

Tras la construcción y puesta en marcha de esta instalación, se puede determinar los costos de la misma con mayor precisión. Así del proyecto original, se muestra a continuación una tabla resumen del presupuesto total de la planta. Como era de esperar hay una variación con respecto a la estimación preliminar se que realizó en el apartado anterior, ésta es del 22 por 100, en el rango de error que ofrecen las estimaciones factoriales, que es del 30 por 100, Perry [98]. No obstante es necesario tener presente que en la comparación de costes de la *tabla III.119*. están referidos a una instalación con caudal a tratar de $1,3 \text{ m}^3/\text{h}$, mientras que la planta construida es trata $4 \text{ m}^3/\text{h}$ por tanto la estimación teórica es muy por exceso que la real.

Tabla III.120. Presupuesto total de la planta de depuración situada en Baeza (Jaén), para tratar $4 \text{ m}^3/\text{h}$.

Partida	Valor (€)
Obra Civil	15.000
Instalación Eléctrica	9.038
Mano de Obra – Instalación Eléctrica	13.000
Instalación Hidráulica	9.000
Mano de Obra – Instalación Hidráulica	4.566
Automatización SCADA	20.483
Accesorios Automatización	24.000
Equipos de Proceso	52.833
Instalación Contra incendios	300
Total	148.220

Para resarcirse de la pérdida de valor de gran parte del activo, como es la instalación, se establece una partida denominada amortización. En el caso de esta instalación, se realiza durante 10 años, con un reparto constante – amortización uniforme o lineal - , mediante la cual el coste de amortización por ejercicio es el mismo en cada uno de ellos, e igual a 14.8220 €, ya que se ha considerado que su valor residual es mínimo.

Tabla III.121. Resumen de costes de la planta de depuración para tratar $4 \text{ m}^3/\text{h}$.

Presupuesto total (€)	148.220
Amortización a 10 años ($(\text{€}/\text{m}^3)$)	3,9
Coste de funcionamiento ($(\text{€}/\text{m}^3)$)	4,2

Además del proyecto llave en mano, se ofrece la posibilidad de contratar un servicio técnico, de mantenimiento preventivo y correctivo, a las almazaras para depurar sus aguas. El importe de este servicio de asistencia técnica se fija en la suma de 450 € mensuales, IVA incluido, prestando los siguientes servicios:

- Veinte revisiones totales durante el tiempo de vigor del contrato.
- Atención a todos los avisos de reparación de averías que se produzcan.

Aparentemente los costes de depuración del orden de 8 €/m³ pueden parecer elevados, no obstante ya en las primeras jornadas de tratamiento de alpechines celebradas en Córdoba a finales de los años 80, se estimaron que los costes de los diferentes sistemas propuestos industrialmente eran de este orden o superior. Si se tiene en cuenta la actualización de la moneda, el proceso pseudo-Fenton es del orden del 50 por 100 más barato que técnicas propuestas con anterioridad, como se ha indicado en la *tabla III.118*. Por otra parte, la introducción de la etapa de pretratamiento antes de la etapa de reacción, con el floculante QG DF 9500 HH, reduce los costes de operación del orden de un 40 por 100, lo que llevaría a un coste de alrededor de 6,5 €/m³, para una instalación como la descrita.

Este coste total no se beneficia de una manera importante de la economía de escala ya que el peso más importante corresponde al coste de los reactivos.

IV. CONCLUSIONES.

A continuación se recogen las conclusiones del presente trabajo.

1. El empleo únicamente de peróxido de hidrógeno como oxidante no es suficiente para reducir el contenido en materia orgánica en las aguas, expresado como DQO, por debajo del límite superior que marca la última resolución de la Comisaría de Aguas de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, para recibir la autorización de reutilización de aguas.
2. El efecto depurador del proceso propuesto tiene lugar principalmente en las etapas de pretratamiento y de reacción, y ligeramente en el transcurso del paso de la corriente por las etapas posteriores a la de reacción, ya que hay presentes en el medio concentraciones residuales de oxidante y catalizador. Consiguiendo para los contaminantes característicos de las aguas de estudio, una reducción total de la DQO del 96 por 100 y de la [Fenol] del 99 por 100, para las condiciones óptimas, al dejar estas la instalación en continuo.
3. Las condiciones óptimas para la depuración de aguas de lavado de aceitunas y de aceite, operando en continuo son:
 - Pretratamiento con floculante QG DF 9500 HH.
 - Etapa de reacción, relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ (*p/p*) es 0,058, temperatura ambiente, tiempo de residencia 3 horas, pH sin ajustar.
 - Etapa de neutralización-floculación, neutralizar con hidróxido sódico y dosificar floculante Nalco 77171.
4. Para depurar las aguas en continuo durante la temporada de recogida de la aceituna, en los casos que se den bajas temperaturas atmosféricas, se debe suministrar calor al tanque de reacción, ya que a bajas temperaturas no se alcanza el máximo potencial depurador del proceso pseudo-Fenton, generando aguas no aptas para su reutilización.
5. Las reacciones de reducción del $[\text{Fe}^{3+}]$ limitan la velocidad del proceso, siendo la velocidad límite de la etapa de descomposición del oxidante por el catalizador la disociación reductora de Fe(III)-peróxido complejo.
6. Del estudio realizado se ha deducido que en la unidad de reacción se distinguen dos etapas: una primera instantánea, en la que logra rebajarse la DQO del orden del 60

- por 100, y la segunda que se prolonga hasta completar tres horas y alcanzando el estado estacionario con un grado de degradación de la materia orgánica de hasta 90 por 100.
7. Para segunda etapa la reacción pseudo-Fenton se han determinado los siguientes parámetros de la ecuación de Arrhenius: energía de activación: 49.866 J/mol , y factor preexponencial $A = 85 \cdot 10^6 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{min}$, para el intervalo de temperaturas ensayado 5-40 °C.
 8. La mineralización de los compuestos fenólicos es del 99 por 100, y al encontrarse estos compuestos entre los contaminantes más importantes presentes en las aguas residuales de numerosas industrias, queda de manifiesto que el proceso pseudo-Fenton propuesto representa una buena alternativa para el tratamiento de aguas residuales de otras industrias.
 9. La introducción de una unidad de pretratamiento en la instalación industrial existente, aportaría una reducción de la materia orgánica del orden del 40 por 100, antes de su paso por la etapa de reacción, y con ello una disminución del consumo de reactivos y costes de operación, que pasarían de ser 4,2 a 2,7 €/m³.
 10. El proceso pseudo-Fenton propuesto en este trabajo presenta unos costes económicos, de operación e instalación, considerablemente inferiores a otros métodos de oxidación avanzada, siendo viable la introducción de esta tecnología en el mercado.

V. NOMENCLATURA.

a	ordenada en el origen de la recta de regresión
A	amperio
Abs	absorbancia
AOP's	Advanced Oxidation Processes
b	pendiente de la recta de regresión
BOE	Boletín Oficial del Estado
C.H.G.	Confederación Hidrográfica del Guadalquivir
COT	carbono orgánico total
DBO ₅	demanda biológica de oxígeno medida transcurridos cinco días
DQO	demanda química de oxígeno
EPA	Environmental Protection Agency
EUROSTAT	oficina europea de estadística
FAO	Food and Agriculture Organization
f.e.m.	fuerza electromotriz
IVA	impuesto sobre el valor añadido
ha	hectárea
MAM	Ministerio de Medio Ambiente
n	tamaño muestra
OLISTAT	Organismo que realiza estimaciones del número de olivos en cada estado miembro de la Unión Europea
PCB's	Policloruros de bifenilo
PIB	Producto Interior Bruto
pp-DDE	(1,1,-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)eteno)
r	coeficiente de correlación momento-producto
r.p.m.	revoluciones por minuto
s	desviación estándar de una muestra
SS	sólidos en suspensión
s _a	desviación estándar de la ordenada en el origen de la recta de regresión
s _b	desviación estándar de la pendiente de la recta de regresión
sq.m	metros cuadrados

t	cantidad utilizada en los cálculos de los límites de confianza
Tm	tonelada métrica
UNE	Una norma española
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	ultravioleta
VSS	sólidos volátiles en suspensión
\bar{x}	media aritmética de la muestra

VI. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] VILAR, J.; STAHNKE, W.B.; GEISSEN K.; *Extracción de aceite de oliva. Calidad por tradición*. GEA Westfalia Separador. Jaén: (2002), p. 245.
- [2] BOSKOU, D.; *Química y tecnología del aceite de oliva*. Madrid Vicente, A. y Madrid Cenzano, A. (trad.). Madrid: A. Madrid Vicente, (1998), p. 291. ISBN: 84-899-2206-3.
- [3] HERMOSO FERNÁNDEZ, M.; *Elaboración de Aceite de Oliva de Calidad*. Sevilla: Junta de Andalucía, Consejería de Agricultura, Pesca y Alimentación, (1991), p. 173. ISBN: 84-875-6454-2.
- [4] PARDO, J.E. *et al.*; “Aplicación del sistema de Análisis de Peligros y Puntos de Control Crítico (APPCC) en la línea de elaboración de aceite de oliva virgen”. *Grasas y Aceites*, (2002), vol. 53, fasc. 3, p. 309-318.
- [5] MARTÍNEZ NIETO, L. *et al.*; “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”. En: *I Jornadas de Demostración y Transferencia de Tecnología: Estudio de la composición y tratamiento como subproducto de las aguas de lavado de aceituna y aceite*. (Abril de 2003). INFAOLIVA (ed.) Granada: Sala de actos de la Caja Rural y Jaén: Salón de actos de Unaproliva, (2003), p. 15-44. ISBN: 84-607-8679-X.
- [6] PARDO, J.E. *et al.*; “Aplicación del sistema de Análisis de Peligros y Puntos de Control Crítico (APPCC) en la línea de envasado de aceite de oliva virgen”. *Grasas y Aceites*, (2003), vol. 54, fasc. 1, p. 58-64.

- [7] MARTÍNEZ NIETO, L. *et al.*; “Procesos oxidativos en el tratamiento de las aguas de lavado de aceituna y de lavado de aceite”. En: *II Jornadas de Demostración y Transferencia de Tecnología: Aguas de lavado de aceituna y aceite. Procesos de tratamiento*. (Abril de 2004). INFAOLIVA (ed.) Córdoba: Salón de Plenos de la Excm. Diputación Provincial de Córdoba. Palacio de la Merced. (2004), p. 75-102. ISBN: 84-609-2716-4.
- [8] WLASSICS, I.; “Isolation of the phytotoxic and biotixic components in wastewaters from olive oil processing”. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, (1994), vol. 71, fasc. 1, p. 21-23.
- [9] MAESTRO, R. *et al.*; “Biodegradación de los compuestos fenólicos presentes en el alpechín”. *Grasas y Aceites*, (1991), vol. 42, fasc. 4, p. 271-276.
- [10] JANER DEL VALLE, L.; “Contaminación de las aguas por el alpechín y posibles soluciones al problema”. *Grasas y Aceites*, (1980), vol. 31, fasc. 4, p. 273-279.
- [11] FIESTAS ROS DE URSINOS, J.A. – *Grasas y Aceites*, (1977), vol. 28, p. 113-121.
- [12] FIESTAS ROS DE URSINOS, J.A. y BORJA PADILLA, R.; “Use and treatment of olive mill wastewater: Current situation and prospects in Spain”. *Grasas y Aceites*, (1992), vol. 43, fasc. 2, p. 101-106.
- [13] ALBA MENDOZA, J.; *Nuevas tecnologías para la obtención de aceite de oliva*. Olivicultura. Fundación La Caixa y Agro Latino, Barcelona: (1994), p. 85-95.
- [14] GARCÍA-ORTIZ RODRÍGUEZ, A. y FRÍAS RUIZ, L.; “El alpechín y los orujos: sus posibles usos”. *Agricultura*, (1994), núm. 746, p. 815-819.
- [15] HERMOSO FERNÁNDEZ, M. *et al.*; *Elaboración de aceites de oliva de calidad. Obtención por el sistema de dos fases*. Junta de Andalucía, Consejería de Agricultura, Pesca. Servicio de Publicaciones y Divulgación, (1998), ISBN: 84-898-0237-8.

[16] ALBA MENDOZA, J. *et al.*; “Características de los aceites de oliva de primera y segunda centrifugación”. *Grasas y Aceites*, (1996), vol. 47, p. 163-181.

[17] AMA: (1994). *Sistemas de obtención de aceite de oliva sin producción de alpechín: situación actual. Informe nº 1/94*. Dpto. de Investigación. Consejería de Cultura y Medio Ambiente. Junta de Andalucía.

[18] MARTÍNEZ NIETO, L.; “*Tecnologías Complementarias en la Industria Alimentaria*”. Córdoba: Caja Provincial de Ahorros de Córdoba, (1993), p. 175-207. ISBN: 84-88218-24-9.

[19] NAVARRO RODRÍGUEZ, J. A.; “Legislación aplicable a los efluentes líquidos contaminantes del sector de almazaras y aceitunas de mesa”. En: *II Jornadas Proyecto de demostración y Transferencia de Aguas de lavado de aceituna y aceite. Procesos de tratamiento*. (Abril de 2004). INFAOLIVA (ed.) Córdoba: Salón de Plenos de la Excelentísima Diputación Provincial de Córdoba, Palacio de la Merced, (2004), p. 23-33. ISBN: 84-609-2716-4.

[20] PASCUAL ESPAÑA, B.; *El riego. Principios y prácticas*. Universidad politécnica de valencia, Servicio de publicaciones, (1993), ISBN 84-7721-126-4.

[21] AYERS, R.S. y WESTCOT, D.W.; *Calidad del agua para la agricultura. Cuadernos de riego y drenaje n. 29*. FAO. M-56 ISBN 92-5-102263-1 Roma (Italia), FAO, (1994).

[22] SANCHO CIERVA, J.; *Calidad de las aguas para uso agrícola. Criterios de evaluación*. En: Curso de fertirrigación de cítricos. Giner, J.F. (ed.), Ed. Universidad Politécnica de Valencia – Generalitat Valenciana – Phytoma. Valencia. (2000), p. 53-92.

[23] BARTOLINI, G.; MAZUELOS, C. y TRONCOSO, A.; “Influence of Na₂SO₄ and NaCl salts on survival, growth and mineral composition of young olive plants in inert sand culture”. *Advances in Horticultural Science*, (1991), 5, p. 73-76.

- [24] BENLLOCH, M.; MARÍN, L. y FERNÁNDEZ-ESCOBAR, R.; “Salt tolerance of various olive varieties.” *Acta Horticulturae*, (1994), 356, p. 215-217.
- [25] VEGA, V.; ROJO, J.; FERNÁNDEZ, M.; HIDALGO, J.; PASTOR, M.; *Calidad del agua de riego. Efecto de la salinidad en olivar*. En: Programación de riegos en olivar. Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca. Colección: Agricultura, Serie: Olivicultura y Elaiotecnia, (2001), p. 75–86.
- [26] TOUS, J.; *El olivo. Situación y Perspectivas en la provincia de Tarragona*. Ed. Excelentísima Diputación de Tarragona, (1990).
- [27] MASS, E.V. y HOFFMAN, M.O.; “Crop salt tolerance – current assessment”. *Journal of Irrigation and Drainage Division, Proceedings American Society of Civil Engineers*, (1977), vol. 103, p. 115–134.
- [28] LELMINI, M.; SANNA, M. y PELOSI, N. – *Industrie Alimentari*, (1976), vol. 16, fasc. 11, p. 123-131.
- [29] ARPINO A. y CAROLA A. – *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, (1978), vol. 55, p. 24–28.
- [30] CARRIERI, C. – *Olii, Grassi, Derivati*, (1978), vol. 14, p. 29 – 32.
- [31] POMPEI, C. y CODOVILLI, F.; “Resultati preliminari sui trattamento di depurazione delle acque di vegetazione delle olive per osmosis inversa”. *Sci. Tecnol. Alimenti*, (1974), vol. 4, p. 363.
- [32] SALGADO DE OLIVEIRA, A. – *12º Congreso Internacional de la Industria Agrícola y Alimentaria*. Atenas 1-5 de Abril de 1974.
- [33] CAROLA A., ARPINO A. y LANZAN, A. – *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, (1975), 52, p. 335–340.

- [34] MARTÍNEZ NIETO, L.; “*Aprovechamiento Integral de los Residuos de la Industria Oleícola*”. La Ingeniería Ambiental. Madrid: Ed. Síntesis (2002), p. 93-112. ISBN: 84-9756-030-2.
- [35] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E. y BRAUN, A.M.; “Photochemical Processes for Water Treatment”. *Chemical Reviews*, (1993), vol. 93, p. 671-698.
- [36] HUANG, C.P.; DONG, CH. y TANG, Z.; “Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment”. *Waste Management*, (1993), vol. 13, p. 361-377.
- [37] US/EPA *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*, EPA/625/R-98/004. (1998).
- [38] *The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies*, Ontario (1996).
- [39] BOLTON, J.R. y CATER, S.R.; “*Aquatic and Surface Photochemistry*”. G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby Editores. Lewis, Boca Raton, FL, EEUU (1994), p. 467-490.
- [40] GLAZE, W.H.; “Drinking-water treatment with ozone. Ozone is a powerful disinfectant and oxidant, but its chemical by products need to be better understood”. *Environmental Science Technology*, (1987), vol. 21, p. 224-230.
- [41] GLAZE, W.H.; KANG, J.W. y CHAPIN, D.H.; “The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation”. *Ozone: Science & Engineering*, (1987), vol. 9, fasc. 4, p. 335-352.
- [42] DENG, B.; BURRIS, D.R. y CAMPBELL, T.J.; “Reduction of Vinyl Chloride in Metallic Iron-Water Systems”. *Environmental Science Technology*, (1999), vol. 33, p. 2651-2656.
- [43] DENG, N. *et al.*; “Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe⁰ system”. *Water Research*, (2000), vol. 34, fasc. 8, p. 2408-2411.

- [44] SHARMA, V.K. *et al.*; “Ferrate (VI) Oxidation of Thiourea”. *Environmental Science Technology*, (1999), vol. 33, p. 2645-2650.
- [45] SCOTT, J.P. y OLLIS, D.F.; “Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations”. *Environmental Progress*, (1995), vol. 14, p. 88-103.
- [46] RIVAS, F.J. *et al.*; “Supercritical Water Oxidation of Olive Oil Mill Wastewater”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2001), vol. 40, p. 3670-3674.
- [47] ISRAILIDES, C.J. *et al.*; “Olive Oil Wastewater Treatment with the use of an Electrolysis System”. *Bioresource Technology*, (1997), vol. 61, p. 163-170.
- [48] BELTRÁN DE HEREDIA ALONSO, J.; “Tratamiento con ozono de las aguas residuales de almazara”. *Grasas y Aceites*, (2000), vol. 51, fasc. 5, p. 301-306.
- [49] ESPLUGAS, S. *et al.*; “Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation”. *Water Research*, (2002), vol. 36, p. 1034-1042.
- [50] GOI, A. y TRAPIDO, M.; “Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study”. *Chemosphere*, (2002), vol. 46, p. 913-922.
- [51] FENTON, H.J.H.; “Oxidation of tartaric acid in presence of iron”. *Journal of the Chemical Society*, (1894), vol. 65, p. 899-910.
- [52] WALLING, C.; “Fenton’s reagent revisited”. *Accounts of Chemical Research*, (1975), vol. 8, fasc. 4, p. 125-131.
- [53] HUNTER, F.; *Chemical Oxidation, Technologies for the Nineties*. W.W. Eckenfeld, A.R. Bowers y J.R. Roth editores, Technomic Publication (1997).

- [54] WALLING, C. y AMARNATH, K.; “Oxidation of mandelic acid by Fenton’s reagent”. *Journal of the American Chemical Society*, (1982), vol. 104, fasc. 5, p. 1185-1189.
- [55] PIGNATELLO, J.J.; “Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide”. *Environmental Science and Technology*, (1992), vol. 26, p. 944-951.
- [56] PIGNATELLO, J.J.; LIU, D. y HUSTON, P.; “Evidence for an Additional Oxidant in the Photo-Assisted Fenton Reaction”. *Environmental Science and Technology*, (1999), vol. 33, p. 1832-1839.
- [57] SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.R. y CATER, S.R.; “The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes”. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, (1996), vol. 1, p. 18-26.
- [58] BOSSMANN, S.H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S; SIEGWART, S.; DAHLEN, E.P.; PAYAWAN, L.M. Jr.; STRAUB, M.; WÖRNER, M. y BRAUN, A.M. “New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions”. *Journal of Physical Chemistry A*, (1998), vol. 102, fasc. 28, p. 5542-5550.
- [59] KREMER, M.L.; “Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate”. *Physical Chemistry, Chemical Physics*, (1999), vol. 1, p. 3595-3605.
- [60] LIPCZYNSKA-KOCHANY, E.; “Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction”. *Chemosphere*, (1991), vol. 22, fasc. 5-6, p. 529-536.
- [61] SEDLAK, D.L. y ANDREN, A.W.; “Oxidation of chlorobenzene with Fenton’s reagent”. *Environmental Science and Technology*, (1991), vol. 25, fasc. 4, p. 777-782.

- [62] DE LAAT, J.; GALLARD, H.; ANCELIN, S. y LEGUBE, B.; "Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H_2O_2/UV , $Fe(III)/H_2O_2/UV$ and $Fe(II)$ or $Fe(III)/H_2O_2$ ". *Chemosphere*, (1999), vol. 39, fasc. 15, p. 2639-2706.
- [63] BENÍTEZ, F.J.; BELTRAN-HEREDIA, J.; ACERO, J.L. y RUBIO, F.J.; "Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes". *Chemosphere*, (2000), vol. 41, p. 1271-1277.
- [64] AL-HAYEK, N.; EYMERY, J.P. y DORÉ, M.; "Catalytic oxidation of phenols with hydrogen peroxide". *Water Research*, (1985), vol. 19, fasc. 5, p. 657-666.
- [65] BRIGDA, R.J.; "Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment". *Chemical Engineering Progress*, (1995), vol. 91, fasc. 12, p. 62-66.
- [66] LIN, S.H. y LO, C.C.; "Fenton process for treatment of desizing wastewater". *Water Research*, (1997), vol. 31, p. 2050-2056.
- [67] POTTER, F.J. y ROTH, J.A.; "Oxidation of chlorinated phenols using Fenton's reagent". *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, (1993), vol. 10, fasc. 2, p. 151-170.
- [68] CHEN, R. y PIGNATELLO, J.J.; "Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds". *Environmental Science and Technology*, (1997), vol. 31, p. 2399-2406.
- [69] JONES, C.W.; "Applications of hydrogen peroxide and derivatives". *Royal Society of Chemistry*, (1999), Cambridge UK.
- [70] BASU, S. y WEI, I.W.; "Mechanism and kinetics of oxidation of 2,4,6-trichlorophenol by Fenton's Reagent". *Environmental Engineering Science*, (2000), vol. 17, fasc. 5, p. 279-289.
- [71] RIVAS, F.J.; BELTRAN, F.J.; FRADES, J. y BUXEDA, P.; "Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent". *Water Research*, (2001), vol. 35, fasc. 2, p. 387-396.

- [72] KANG, N.; LEE, D.S. y YOON, J.; “Kinetic modelling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols”. *Chemosphere*, (2002), vol. 47, p. 915-924.
- [73] ALNAIZY, R. y AKGERMAN, A.; “Advanced oxidation of phenolic compounds” *Advances in Environmental Research*, (2000), vol. 4, p. 233-244.
- [74] RIVAS, F.J. *et al.*; “Optimisation of Fenton’s reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines”. *Journal of Hazardous Materials*. 2003, vol. 96, p. 277–290.
- [75] AGUILAR, M.I. *et al.*; “*Tratamiento físico-químico de aguas residuales. Coagulación – floculación*”. Murcia: Universidad de Murcia. 2002, p. 151, ISBN 84-8371-308-X.
- [76] CHOU, S. y HUANG, CH.; “Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide”. *Chemosphere*, (1999), vol. 38, fasc. 12, p. 2719-2731.
- [77] BENÍTEZ, F.J. *et al.*; “Phenolic contaminant acids oxidation by Fenton’s reagent”. *Fresenius Environmental Bulletins*, (2000), vol. 9, p. 144-151.
- [78] APHA, AWWA, WPCF. *Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales*. Madrid: Díaz de Santos. (1992), p. 1816, ISBN: 84-7978-031-2.
- [79] CROMPTON, T.R.; *Determination of Organic Compounds in Natural and Treated Waters*. New York: E & FN Spon, (2000); p. 884; ISBN: 0419243607.
- [80] BULLOCK, C.M. *et al.*; “A solid chemical oxygen demand (COD) method for determining biomass in waste waters”. *Water Research*, (1996), vol. 30, fasc. 5, p. 1280-1284.
- [81] GIL RODRÍGUEZ, M.; *Procesos de descontaminación de aguas. Cálculos avanzados informatizados*. Madrid: Thomson Paraninfo, S.A. (2004), p. 280, ISBN: 84-9732-357-2.

- [82] EISENBERG, G.M.; “Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide”. *Industrial and Engineering Chemistry*, (1943), vol. 15, p. 327-328.
- [83] MARTÍNEZ *et al.*; “Treatment of olive-mill wastewater from a two-phase process by chemical oxidation on an industrial scale”. *Water Science & Technology*, (2009), vol. 59.10, p.2017-2027.
- [84] RIVAS, F.J. *et al.*; “Co-oxidation of p-hydroxybenzoic acid and atrazine by the Fenton’s like system Fe(III)/H₂O₂”. *Journal of Hazardous Materials*, (2002), B91, p. 143-157.
- [85] CHOU, S. y HUANG, CH.; “Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide”. *Chemosphere*, (1999), vol. 38, fasc. 12, p. 2719-2731.
- [86] VLYSSIDES, A.G. y LOUKAKIS, N.H.; “Olive Mill Wastewater detoxification by applying pH related Fenton oxidation process”. *Fresenius Environmental Bulletin*, (2004), vol. 13 – N° 6.
- [87] LEE, CH. y YOON, J.; “Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the hv/Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂ systems”. *Chemosphere*, (2004), vol. 56, p. 923-934.
- [88] LOPÉZ, A. *et al.*; “Temperature activated degradation (mineralization) of 4-chloro-3-methyl phenol by Fenton’s reagent”. *Chemosphere*, (2005), vol. 59, fasc. 3, p. 397-403.
- [89] KUO, W.G.; “Decolorizing dye wastewater with Fenton’s reagent”. *Water Research*, (1992), vol. 26 (7), p. 881-886.
- [90] BELTRÁN DE HEREDIA, J. y DOMÍNGUEZ, J.R.; “*Depuración de las aguas residuales de la industria aceitunera por métodos químicos*”. Universidad de Extremadura, Badajoz, (2001). ISBN: 84-607-2490-5.

- [91] ROSSINI, M.; GARCÍA, J. y GALLUZZO, M.; “Optimization of the coagulation-flocculation treatment: influence of rapid mix parameters”. *Water Researcher*, (1999), vol. 33, fasc. 8, p. 1817-1826.
- [92] MELGAR J.C. *et al.*; “Respuesta del olivo al riego con aguas salinas”. Actas de Horticultura N° 39 X Congreso Nacional de Ciencia Hortícola, Pontevedra (2003), Fruticultura, páginas 308-309.
- [93] MELGAR J.C. *et al.*; “Long term responses of olive trees to salinity”. *Agricultural Water Management*, (2009) vol. 96, p. 1105–1113.
- [94] PIGNATELLO, J.J.; OLIVEROS, E. y MacKay, A.; “Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry”. *Environmental Science and Technology*, (2006), vol. 36, p. 1–84.
- [95] VLYSSIDES, A.G. y ISRAILIDES, C.J.; “Detoxification of tannery waste. Liquors with an electrolysis system”. *Environmental Pollution*, (1997), vol. 97, p. 147-152.
- [96] BELTRÁN, J.; DOMÍNGUEZ, J.R. y PERES, J.A.; “Eliminación de compuestos fenólicos por oxidación avanzada. Estimación de costes”. *Ingeniería Química*, (2002), vol. 386, p. 142-146.
- [97] VIDAL, A.; MALATO, S. y BLANCO, J.; “Procesos solares fotocatalíticos en el tratamiento de efluentes. Aplicación de aguas de lavado conteniendo plaguicidas”. *Ingeniería Química*, (2002), vol. 386, p. 106-111.
- [98] PERRY, Robert H.; “*Manual del Ingeniero Químico*”. Madrid: Mac Graw-Hill, (2001), ISBN: 8448133439 (V.2).
- [99] VIAN Ortuño, A.; “*El pronóstico económico en química industrial*”. Madrid: Alhambra, (1979), ISBN: 8420501859.

[100] AWAD, Y.M. y ABUZAIID, N.S.; “Electrochemical treatment of phenolic wastewater: efficiency, design considerations and economic evaluation”. *Journal Environmental Science Heath*, (1997), vol. A32, p. 1393-1414.

[101] EI-DEIN, A.M.; LIBRA, J. y WIESMANN, U.; “Cost analysis for the degradation of highly concentrated textile dye wastewater with chemical oxidation H₂O₂/UV and biological treatment”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, (2006), p. 1239-1245.

[102] GARCÍA-GÓMEZ, J.; “Tratamiento electroquímico de efluentes fenólicos”. Tesis Doctoral. Universidad de Castilla-La Mancha, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Ciudad Real (2003).

[103] MARTÍNEZ NIETO, L. *et al.* Grupo de investigación de Procesos Químicos y Agroalimentarios, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Granada, título de patente P200600808, con número de publicación 2.282.043, y fecha 03/09/2008.

Nombre de archivo: TESEO1.doc
Directorio: D:\Escritorio\DEA\T\varios\montaje\salvador
Plantilla: C:\Documents and Settings\Kukko\Datos de programa\Microsoft\Plantillas\Normal.dot
Título: Trabajo
Asunto:
Autor: Roberto Grueso Pérez
Palabras clave:
Comentarios:
Fecha de creación: 24/09/2009 18:06:00
Cambio número: 2
Guardado el: 24/09/2009 18:06:00
Guardado por: Kukko
Tiempo de edición: 24 minutos
Impreso el: 24/09/2009 18:55:00
Última impresión completa
Número de páginas: 217
Número de palabras: 42.887 (aprox.)
Número de caracteres: 235.883 (aprox.)