

TRATAMIENTO CON FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA DE EFLUENTE DE ACEITUNAS, ENFOQUE DE MODELO ANFIS

- Gerbaldo, M.V. ^a; Modesti, M.R. ^b; Labuckas, D.O. ^c; Alvarez, D.M. ^a; Mendieta, S.N. ^a; Crivello, M. ^a
- Centro de Investigación y Tecnología Química, CITEQ UTN CONICET, FR Córdoba
 - Laboratorio de Sensores e Instrumentación, LabSen, UTN, FR Córdoba
 - Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal, IMBIV FCEFYN UNC, FCEFYN. UNC Córdoba

dalvarez@frc.utn.edu.ar

Resumen

Los efluentes de la elaboración de aceitunas verdes son nocivos para el medio ambiente debido a su carácter fitotóxico, por lo que se requieren alternativas para su tratamiento. En el presente trabajo se muestra la evaluación de la actividad catalítica de ferritas sintéticas con Co calcinadas a 600 °C, en la reacción de degradación de polifenoles de efluentes de aceitunas, vía procesos avanzados de oxidación, y un modelo basado en Sistemas Adaptivos de Inferencia Neuro Difusa que la representa. El efluente de lavado, con concentración de fenoles de 3020 mg/L se acondicionó con carbón activado, reduciéndose en 34% la carga de fenoles. Se diluyó el efluente en las concentraciones previstas en la industria de 10 y 20%. Se realizaron experiencias considerando concentraciones de 0,6 mL/L de H₂O₂ al 30 % P/V, mediante fotocatalisis heterogénea, utilizando radiación UV. Se logró reducir la carga de fenoles en un 50%, evaluados mediante la técnica de Folin Cicalteu, observándose una disminución paralela de pH. Ésto daría cuenta de la generación de productos ácidos, indicadores de la degradación de compuestos orgánicos. El enfoque matemático se desarrolló por medio de una red ANFIS (*Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System* - Sistema de inferencias difuso basado en redes adaptativas). Se discute el resultado obtenido en la validación con diferente dilución de efluente.

Abstract

Effluents from the processing of green olives are harmful to the environment due to their phytotoxic character, so alternatives for their treatment are required. This work shows the evaluation of the catalytic activity of synthetic ferrites with Co calcined at 600 °C, in the polyphenol degradation reaction of olive effluents, via advanced oxidation processes, and a model based on Adaptive Neuro Fuzzy Inference Systems, that represents it. The wash effluent, with a phenol concentration of 3020 mg/L, was conditioned with activated carbon, reducing the phenol load by 34%. The effluent was diluted to the concentrations expected in the industry of 10 and 20%. Experiments were carried out considering concentrations of 0.6 mL/L of H₂O₂, at 30 % W/V, by heterogeneous photocatalysis, using UV radiation. The phenol load was reduced by 50%, evaluated by the Folin Cicalteu technique, and a parallel decrease in pH was observed. This would account for the generation of acid products, indicators of the degradation of organic compounds. The mathematical approach was developed through an ANFIS network (*Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System*). The result obtained in the validation with different dilution of effluent is discussed.

Palabras clave: Efluentes de Aceitunas, Fotocatalisis Heterogénea, ANFIS

INTRODUCCIÓN

En el mundo hay más de 800 millones de olivos en producción [1], de los cuales el 90% se destinan a la obtención de aceite y el 10% restante a frutos en conserva [2]. Tanto en las almazaras como en las industrias elaboradoras de aceitunas, la eliminación de los residuos sólidos y líquidos, denominados Residuos del Sector Olivícola (RSO), ha supuesto desde siempre un problema porque contienen componentes nocivos para el medio ambiente. Así, el vertido incontrolado de RSO sin tratar, provoca problemas ambientales tanto a nivel regional como mundial [2]. Como todo proceso productivo, la industria olivícola no escapa a la generación de efluentes. Hasta el momento, tanto en Argentina como en numerosos países mediterráneos, la respuesta a dicha generación es la acumulación en balsas abiertas, para reducir el volumen por evaporación [3, 4].

En la elaboración de aceitunas verdes de mesa el principal objetivo, es la remoción al menos parcial del amargor natural del fruto, para tornarlo aceptable como alimento. Esto se produce mediante la hidrólisis de la oleuropeína, a partir de un tratamiento alcalino con hidróxido de sodio (cocido) [5]. Luego de este proceso, los frutos se lavan para eliminar la mayor parte del hidróxido de sodio (lavado), y finalmente se colocan en salmuera de concentración variable de cloruro de sodio, donde transcurre la fermentación a expensas de la flora microbiana proveniente del fruto [6].

Durante la elaboración se utilizan grandes caudales de agua que se transforman en efluentes con elevada carga orgánica, sales, pH alcalino y alta concentración de cloruros y polifenoles. Estos se constituyen en una matriz compleja en cuanto a su composición y se consideran tóxicos para vegetales, animales y microorganismos [7-10]. Entre los polifenoles presentes en las aceitunas y considerados tóxicos se pueden mencionar al catecol, rearcinol e hidroquinona [11-12].

Estos efectos negativos se deben principalmente a (1) la capacidad de algunos de estos compuestos fenólicos de sufrir autooxidación con la consiguiente generación de

semiquinonas y especies reactivas de oxígeno (por ejemplo, superóxido y peróxido de hidrógeno); (2) su papel como agentes desacopladores que rompen el vínculo entre la cadena respiratoria y el sistema de fosforilación mitocondrial; y (3) la narcosis polar inespecífica [8]. Además, y a pesar del escaso conocimiento sobre la toxicidad de las mezclas de compuestos fenólicos [11] han demostrado que los sinergismos entre algunos compuestos fenólicos, podrían ser también responsables de su alta toxicidad.

En este sentido, los efluentes de la elaboración de aceitunas representan un problema significativo.

Para la remoción de dichos contaminantes pueden utilizarse tratamientos basados en procesos de oxidación avanzada (PAOs), empleándose óxidos metálicos [13], siendo uno de los principales inconvenientes la lixiviación de los metales, lo que desactiva al catalizador y contamina el agua tratada. Para contrarrestar esto, los metales de transición deben ser incorporados en el sólido [14, 15]. En este sentido, las ferritas obtenidas por el proceso sol-gel mediante el método de Pechini [16] aparecen como una opción prometedora. Además, el uso de óxidos tipo ferritas con metales como Fe y Co; se comportan como semiconductores y presentan buena actividad en procesos PAOs. Estos últimos son particularmente atractivos, ya que son capaces de degradar completamente y convertir en productos inocuos y/o biodegradables a un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos [17].

Por otro lado, ANFIS (*Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System* - Sistema de inferencias difuso basado en redes adaptativas) es la conjunción de las redes neuronales y la lógica difusa [18, 19]. Ésta es capaz de capturar informaciones vagas, en lenguaje natural, permitiendo una representación simple de los procesos en términos de reglas If -Then [20]. Así, es ideal para la interpretación de sistemas no lineales de entrada y salida [14, 21, 22]. La regla que caracteriza a los modelos difusos Sugeno tiene la forma "If input 1 = x and Input 2 = y, then output is z = ax + by + c". El aporte de cada regla

(z_i) en relación a la salida del sistema es ponderado por el peso (w_i) de la regla y el resultado final del sistema es el promedio ponderado de todas las salidas de reglas (ecuación 1), donde N es el número de reglas:

$$\text{Salida del sistema} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i z_i}{\sum_{i=1}^N w_i} \quad (1)$$

Los objetivos del presente trabajo son:

- Evaluar la actividad catalítica de ferritas sintéticas de CoFe_2O_4 y
- Plantear un modelo matemático mediante ANFIS, así como también estudiar su capacidad predictiva, en relación a las reacciones de degradación de polifenoles, vía PAOs, con el fin de reducir la carga contaminante del efluente proveniente de la elaboración de aceitunas verdes de mesa.

DESARROLLO

Fase experimental

Se tomaron muestras del lavado, durante la elaboración de aceitunas verdes de cultivar Arauco, del noroeste de Córdoba, en las campañas 2019 y 2021. Para la recolección de muestras, acondicionamiento y transporte se siguió el protocolo indicado por el Decreto 847/16 de la Secretaría de Recursos Hídricos de la Provincia de Córdoba [23].

Se utilizó carbón activado como material adsorbente con el fin de acondicionar el efluente para etapas posteriores de tratamiento. Se consideró una carga adsorbente similar a la propuesta por García García y col. [24], utilizada para efluentes de cultivos europeos. El carbón activado se puso en contacto con el efluente durante 2 h, con agitación magnética. El material fue recuperado posteriormente mediante papel de filtro con poros de 10-15 μm de diámetro. El efluente fue filtrado y almacenado para su posterior uso en las reacciones catalíticas.

Los materiales catalíticos empleados en la reacción de degradación se sintetizaron mediante el método de Pechini [16]. Las fuentes de metales empleadas fueron $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se utilizó ácido cítrico y etilenglicol para la formación del éster. El polvo obtenido se calcinó durante 6 horas a 600 $^\circ\text{C}$ [20].

Inicialmente el efluente fue diluido al 10 y 20 % v/v para la campaña de 2019 y al 20% para la del 2021. Las reacciones de degradación propiamente dichas se llevaron a cabo en un reactor discontinuo con recirculación. Se utilizó la fuente de emisión monocromática de 254 nm, con 8W de potencia. En cada reacción, el efluente con el catalizador sólido suspendido circuló mediante una bomba peristáltica. El período de reacción estuvo compuesto por una fase de adsorción (sin exposición a radiación) y otra de foto-reacción. Durante la adsorción (60 minutos) se pusieron en contacto la solución a degradar y el catalizador (1 g/L), con agitación. En cada caso, se tomaron muestras al inicio (A0) y a los 60 minutos (A60). Luego la solución se trasladó al sistema de reacción, con el agregado previo 6 mL del agente oxidante (H_2O_2 30% p/v). Se tomaron muestras al inicio (L0), a los 30 minutos y posteriormente cada 60 minutos de la foto-reacción.

En la campaña 2019, las soluciones de efluente de lavado diluido y sin dilución fueron caracterizadas mediante pH, por potenciometría, y contenido en azúcares reductores, por el método de Lane Eynon [26] con modificaciones. La concentración de fenoles totales se analizó con reactivo Folin-Ciocalteu, mediante lectura espectrofotométrica a 725 nm y calibración con ácido gálico [27]. En la campaña 2021, las soluciones diluidas fueron caracterizadas mediante medición de pH y concentración de fenoles.

Tanto en la campaña 2019, como en la 2021 se analizó el efluente recolectado durante la etapa de lavado, por presentar mayor concentración de fenoles, en comparación con el cocido. Se tomó a la concentración de fenoles, conjuntamente con el pH, como indicadores de la evolución del proceso.

En la campaña 2019 se determinó que la concentración del efluente de lavado fue de 3020 mg/L, en tanto que el pH fue de 12,23.

El alto valor de pH observado es una consecuencia directa del uso de NaOH en la etapa de cocido, previa al lavado. En relación a la concentración de fenoles se observa que la misma es mayor a 0,5 mg/L, valor establecido por Norma; lo que indica que dicho efluente no puede ser descartado en redes cloacales. Luego

del pretratamiento con carbón activado, el pH obtenido se ubicó dentro del rango previsto por la Normativa. En cuanto a la concentración de fenoles, se logró una reducción del 34% aproximadamente (tabla 1). El efluente fue filtrado y almacenado para su posterior uso en las reacciones foto-catalíticas.

Tabla 1: Indicadores obtenidos de la etapa de Lavado luego del tratamiento con carbón activado.

| Conc. Carbón Activado (g/L) | pH | Conc. fenoles (mg/L) |
|-----------------------------|------|----------------------|
| 40 | 7,65 | 2000 |

Para la primera evaluación de la actividad foto-catalítica, se estudió concentraciones de efluente del 10 y 20 % P/V correspondientes a la producción 2019. Se estudió la evolución del pH durante la reacción (Figura 1), ya que dicho parámetro indica la evolución de los productos obtenidos en la misma.

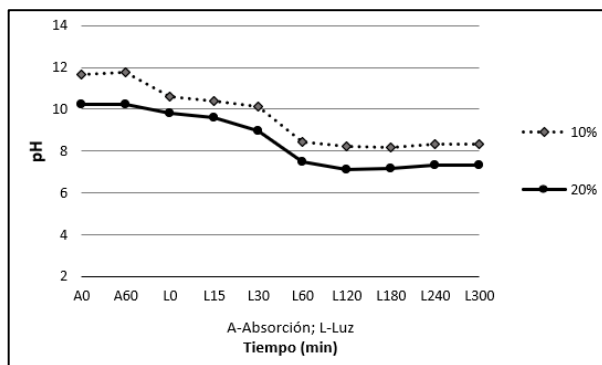


Figura 1: Evolución del pH durante el período de foto-reacción.

La filtración con CA y el uso en la foto-reacción no son procesos consecutivos, por esta razón se observa un aumento en el pH debido a la proliferación de microorganismos asociados como Bacillus, bacterias gram-negativas y la aparición de Propionibacterium, causante de dicho aumento de pH, que permiten el posterior desarrollo de Clostridium al cual se le asocia problemas de pudrición en la fermentación de las aceitunas [28]. Este proceso se produce durante el tiempo de almacenamiento, hasta el momento de ser utilizado en la reacción. Una vez iniciada

la misma se puede observar que el pH disminuye progresivamente, con la aparición productos de reacción ácidos, los que verifican la degradación de los polifenoles presentes en la matriz original [24]. Mediante análisis Cromatografía Líquida de Alta Resolución acoplada a Espectrometría de Masas, se observó la presencia de moléculas ácidas de bajo peso molecular como ácido fórmico, ácido maleico; además de glucosa [29].

En la figura 2 se observa, la evolución del contenido de fenoles de ambas diluciones estudiadas, a lo largo del proceso de foto-reacción. Con ambas concentraciones fue posible llegar una disminución de los mismos del 50% aproximadamente.

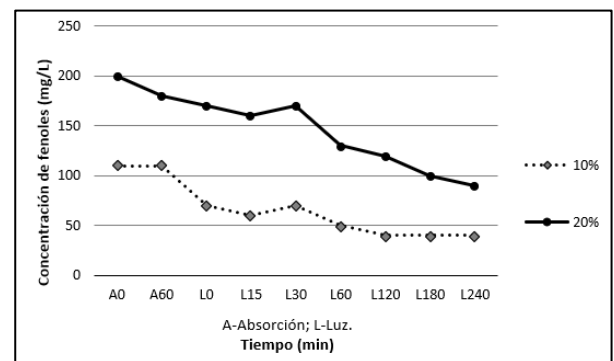


Figura 2: Evolución del contenido de fenoles totales durante el período de foto-reacción -período 2019.

Posteriormente, se decidió estudiar muestras pertenecientes a la producción 2021 con la mayor concentración de efluente obtenida (20% p/V), la cual se asemeja a las condiciones reales obtenidas a partir de los lavados realizados a las aceitunas en un fermentador. Se realizaron ensayos de degradación de fenoles empleando la misma concentración de agente oxidante del período 2019, (6 mL de H₂O₂ al 30% p/v) y duplicando dicha concentración (12 mL de H₂O₂ al 30% p/v), por litro de reactor.

En las figuras 3 y 4 se observa el progreso obtenido en la concentración de fenoles y pH de los efluentes de los períodos 2019 y 2021, diluidos al 20%. Es de destacar que el contenido de fenoles al inicio de la reacción no es igual en ambos períodos, por tratarse de diferentes muestras. Además, la complejidad de las matrices, en cuanto a su composición, ocasiona que éstas puedan sufrir cambios debido a los

microorganismos antes mencionados, durante el almacenamiento. En general la concentración de los compuestos fenólicos se encuentra por encima de 50 mg/L en todas las pruebas realizadas, al final del tratamiento. Así, se puede concluir que el agregado de oxidante (duplicando su concentración; 20%-2021*) no afecta significativamente el rendimiento de la misma, a pesar de que se inicia con una concentración inicial mayor de fenoles. Por otro lado, se puede observar la similitud de la tendencia en cuanto a la concentración de fenoles obtenida por reacciones de degradación empleando la menor concentración de agente oxidante (6mL/L), al evaluar los efluentes de los períodos 2019 y 2021.

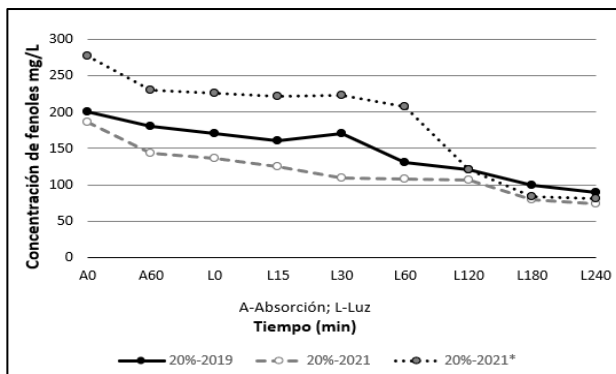


Figura 3: Evolución de la concentración de fenoles durante los períodos 2019 y 2021..

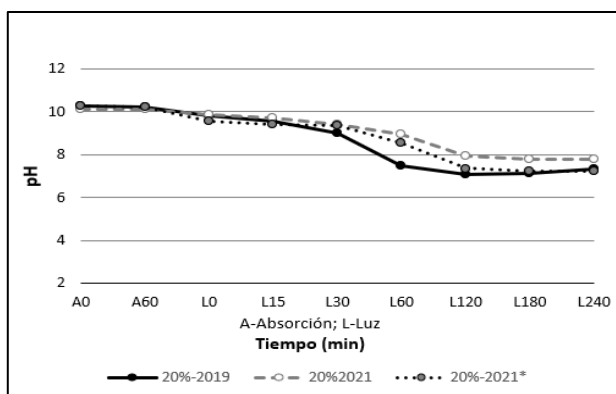


Figura 4: Evolución del pH durante los períodos 2019 y 2021.

En cuanto a la variación del pH, se puede observar un comportamiento similar en las soluciones de efluentes evaluados en ambos períodos, al igual que con el aumento de agente oxidante. Por lo que se puede concluir que el agregado del mismo no genera mayor producción de moléculas ácidas, no mejorando la degradación de compuestos fenólicos.

Modelado

Se entrenó y validó un modelo ANFIS con los datos experimentales de los efluentes de lavado de concentraciones 10 y 20%, respectivamente, de la campaña 2019.

Como datos de entrenamiento se consideró la matriz compuesta por el porcentaje de los azúcares reductores y el pH de la solución. Como respuesta, la concentración de fenoles al finalizar el tratamiento. Se propuso la interpolación de los escasos datos experimentales por medio de splines.

Se definió la ponderación de cada uno de los atributos evaluados sobre el perfil general de la muestra, lo que fue delimitado por medio de tres funciones de membresía, de tipo campana generalizada. El entrenamiento propiamente dicho se llevó a cabo mediante sucesivas iteraciones, por medio de la regla de aprendizaje híbrida, la cual combina el método gradiente descendiente con el estimador de mínimos cuadrados. Para la evaluación de los resultados se consideró como indicador el menor error cuadrático medio en función de las pruebas realizadas. La capacidad de generalización de la red creada fue validada con datos análogos obtenidos del tratamiento del efluente de dilución 20 % v/v.

En la figura 5 se observa la estructura del modelo ANFIS desarrollado para la solución de efluente de concentración 10% v/v. La arquitectura posee 6 neuronas de entrada difusa, con función de membresía campana generalizada, agrupadas de a tres por cada entrada y 9 neuronas de salida, que resuelven el algoritmo Sugeno propuesto por las reglas asociadas, por medio de la operación lógica "AND". En la figura 6, en tanto, se muestra la salida obtenida al validar el modelo con los datos obtenidos por el tratamiento del efluente con concentraciones de 10 y 20 % v/v.

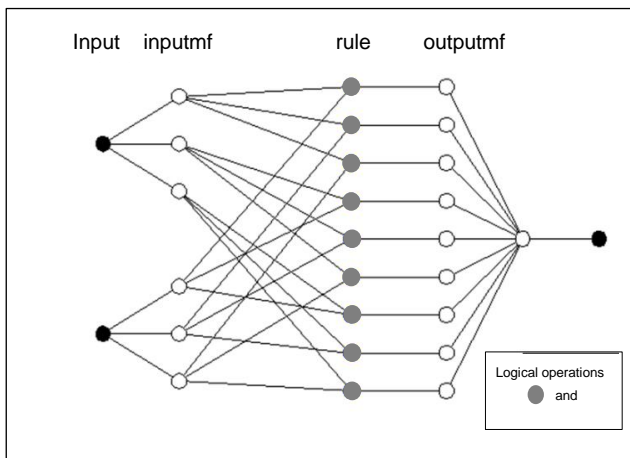


Figura 5: Estructura general de la arquitectura ANFIS.

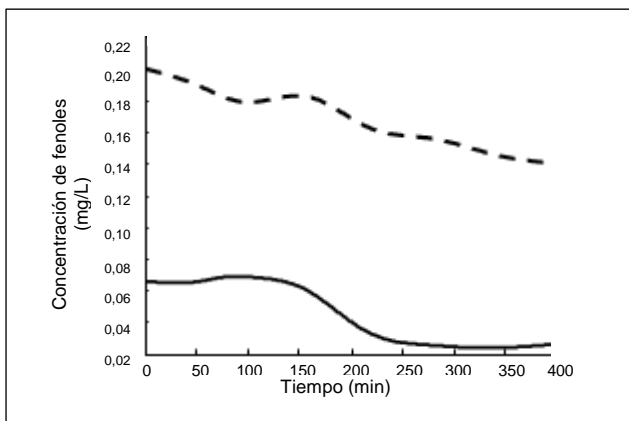


Figura 6: validaciones efluente de concentración 10% v/v (línea punteada) y 20% v/v (línea continua).

Como se observa, el modelo ANFIS demostró capacidad de aproximación para la información de entrenamiento con la misma dilución y la tendencia, en cuanto a la validación, con diferente dilución de efluente.

CONCLUSIONES

Se evaluó la actividad foto catalítica de las ferritas de Co-Fe sintetizadas frente a concentraciones de efluentes correspondientes a campañas 2019 y 2021. Se observó la degradación del mismo alcanzándose reducción de la concentración de fenoles en un 50 %, evidenciándose bajos valores de pH, correspondiente a generación de moléculas de menor tamaño molecular, indicador de la descomposición de la

matriz original. Se evaluó la variación de la concentración del agente oxidante, el cual no representó incidencia en la performance de la degradación del efluente. Además, en este trabajo se realizó una simulación matemática preliminar relativa a la reacción de degradación de efluentes de la industria olivícola, empleando una red neuronal ANFIS. El modelo obtenido demostró buena aproximación para explicar la tendencia en cuanto a la variabilidad en la reducción de la concentración de fenoles, aunque no obtuvo una buena aproximación en la magnitud. Para incrementar la capacidad de generalización del modelo, sería necesario continuar el entrenamiento con parámetros adicionales del proceso o la implementación de métodos alternativos de modelado. El desarrollo de estos modelos es de interés por la consecuente disminución de tiempos y costos en ensayos experimentales.

AGRADECIMIENTOS

A la Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado, Rectorado, Universidad Tecnológica Nacional.

REFERENCIAS

- [1] Mehmet, S.; Anil, Y. (2016). Cero vertidos. Uso de los residuos del sector olivícola como energía limpia. *Olivae*, 123, 37-42.
- [2] Consejo Oleícola Internacional (COI). (2017). Boletín de Mercado, Madrid. Recuperado de: http://www.internationaloliveoil.org/news/view/697-year-2017-news/837-market-newsletter-may-2017?lang=es_ES
- [3] Yasin Ozdemir, Y.; Keskinel, O. (2018). Wastewater of Table Olive Industry and its Pollution Effects. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, 10 (4), 7968-7969.
- [4] Papadaki, E.; Mantzouridou, F. (2016). Current status and future challenges of table olive processing wastewater valorization. *Biochemical Engineering Journal*, 112,103-113.
- [5] Sánchez Gómez, A. H.; García García, P.; Rejano Navarro, L. (2006). Elaboration of table olives, *Grasas y Aceites*, 57, 86-94.
- [6] Álvarez D. (2013). Obtención de aceitunas negras naturales. Estudios de procesos fermentativos que optimicen la calidad del

- producto (tesis doctoral). Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.
- [7] H. El Hajjouji, H.; Ait Baddi, G.; Yaacoubi, A.; Hamdi, H.; Winterton, P.; Revel, J.C.; Hafidi, M. (2008). Optimisation of biodegradation conditions for the treatment of olive mill wastewater, *Bioresource Technology* (99) 13, 2008, 5505-5510.
- [8] Justino, C.I.; Pereira, R.; Freitas, A.C.; Rocha-Santos, T.A.; Panteleitchouk, T.S.; Duarte, A.C. (2012). Olive oil mill wastewaters before and after treatment: a critical review from the ecotoxicological point of view. *Ecotoxicology* 21, 615–629.
- [9] Garcia-Ivars, J.; Iborra-Clar, M.I.; Alcaina-Miranda, M.I.; Mendoza-Roca, J.A.; Pastor-Alcañiz, L. (2015). Treatment of table olive processing wastewaters using novel photomodified ultrafiltration membranes as first step for recovering phenolic compounds. *Journal of Hazardous Materials* 290, 51-59.
- [10] Rahmanian, N.; Jafari, S.M.; Galanakis, C.M. (2014). Recovery and Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91, 1–18.
- [11] Chen, H.; Yao, J.; Wang, F.; Zhou, Y.; Chen, K.; Zhuang, R.; Choi, M.M.; Zaray, G. (2010). Toxicity of three phenolic compounds and their mixtures on the gram-positive bacteria *Bacillus subtilis* in the aquatic environment. *Science of the Total Environment* 408 (5):1043-1049.
- [12] Carbonell Alcaina C. (201). Recuperación de compuestos fenólicos contenidos en la salmuera residual del proceso de fermentación de las aceitunas de mesa mediante procesos de membrana: Combinación de la ultrafiltración y la nanofiltración (tesis doctoral). Universitat Politècnica de Valencia, Valencia, España.
- [13] Romero, V.; González, O.; Bayarri, B.; Marco, P.; Giménez, J.; Esplugas, S. (2016). Degradation of Metoprolol by photo-Fenton: Comparison of different photoreactors performance. *Chemical Engineering Journal*. 283: 639-648.
- [14] Inchaurredo, N.; Massa, P.; Fenogli, R.; Font, J.; Haure, P. (2012). Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst. *Chemical Engineering Journal* 198, 426-434.
- [15] Martin, R.; Navalon, S.; Delgado, J.J.; Calvino, J.J.; Alvaro, M.; Garcia, H. (2011). Influence of the Preparation Procedure on the Catalytic Activity of Gold Supported on Diamond Nanoparticles for Phenol Peroxidation. *Chemistry A European Journal*, 17 (34), 9494-9502.
- [16] Gerbaldo, M.; Marchetti, S.; Elías, V.; Mendieta, S.; Crivello, M. (2021). Degradation of anti-inflammatory drug diclofenac using cobalt ferrite as photocatalyst. *Chemical Engineering Research and Design*. 166-237.
- [17] Rincón-Llorente, B.; De la Lama-Calvente, D.; Fernández-Rodríguez, M.; Borja-Padilla R. (2018). Table Olive Wastewater: Problem, Treatments and Future Strategy. A Review. *Frontiers in Microbiology*, 9, 1641-1652.
- [18] Buragohain, M. & Mahanta, C. (2008). A Novel Approach for ANFIS Modeling Based on Full Factorial Design. *Applied Soft Computing* 8 (1), 609-625.
- [19] Arkhipov M., Krueger E., Kurtener D. (2008). *Lecture Notes in Computer Science* 5072, 491–500.
- [20] Adelkhani A., Beheshti B., Minaei S., Javadikia P., Ghasemi-Varnamkhasti M. (2013). Taste characterization of orange using image processing combined with ANFIS. *Measurement*, 46:3573–3580.
- [21] Cheng C. Lee E. (2002). Neuro-fuzzy and genetic algorithm in multiple response optimization. *Computers & Mathematics with Applications* 44:1503–1514.
- [22] Naderloo, L.; Alimardani, R.; Omid, M.; Sarmadian, F.; Javadikia, P.; Torabi, M.; Alimardani, F. (2012). Application of ANFIS to predict crop yield based on different energy inputs. *Measurement* 45:1406–1413.
- [23] Administración Provincial de los recursos hídricos (2016) .Decreto Provincial N°847/16 Reglamentación de Estándares y Normas sobre Vertidos para la Preservación del Recurso Hídrico de la Provincia, Córdoba (Argentina), 132 pp.
- [24] García García, M.; Durán Quintana, M.; Garrido Fernández, A. (1985). Fermentación

aeróbica de aceitunas maduras en salmuera.
Grasas y Aceites 36, 14-20.

- [25] Gerbaldo, M. V.; Bravo Fuchineco, D.; Álvarez, D.; Cuello, N.; Marchetti, S.; Elias, V.; Mendieta, S.; Crivello, M. (2020) Study of photocatalytic activity of cobalt ferrite in the diclofenac sodium degradation. *Memorias del XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis*, 1889-1894.
- [26] Association of Official Analytical Chemists-AOAC. (1984). Official Methods of Analysis. Washington, D.C., Método 31036.
- [27] [27] García Martínez, E.; Fernández Segovia, I.; Fuentes López, A. Determinación de polifenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu. Universitat Politècnica de Valencia. España.
- [28] [28] Garrido Fernández, A.; García García, P.; López López, A.; Arroyo López, F. N. (2002) Tecnología de la elaboración de aceitunas de mesa y aceite de oliva. En: Enciclopedia del Olivo del TDC-OLIVE. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [29] Smida, H.B.; Beicheickh, M.; Jamoussi, B. (2013). Degradation of Hydroxytyrosol in Olive Oil Mill Wastewaters using Thermosensitive Zinc Phthalocyanine-Modified Titanium Dioxide. *Journal of Residuals Science & Technology*, 10 (1), 47-54.