



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS
CONDICIONES DE OPERACIÓN EN UN
PROCESO DE ULTRAFILTRACIÓN
DESTINADO A RECUPERAR COMPUESTOS
FENÓLICOS CONTENIDOS EN LOS
EXTRACTOS LÍQUIDOS DEL ALPERUJO**

AUTORA: ISABEL CASAS RONCERO

TUTORA: SILVIA ÁLVAREZ BLANCO

MARÍA CINTA VINCENT VELA

CARMEN SÁNCHEZ ARÉVALO

Curso Académico: 2020-21

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

AGRADECIMIENTOS

A Silvia y Cinta por apostar por mí y darme la oportunidad de formar parte de este gran proyecto. Por ayudarme, animarme y guiarme en este trabajo.

A Mamen, por ser mi gran compañera. Por su dedicación, su enorme paciencia y su comprensión. Por enseñarme tanto y estar al pie del cañón hasta el final.

A mis compañeros del laboratorio, por acogerme desde el principio y ayudarme cuando lo he necesitado.

A mi familia por apoyarme en todo momento y confiar en mí.

Y a mi pareja, por aguantar viento y marea a mi lado.

Gracias.

RESUMEN

El aceite de oliva virgen es un producto alimenticio obtenido a partir de la aceituna, rico en componentes beneficiosos para el ser humano, entre los que destacan los compuestos fenólicos. Estos compuestos de alto valor añadido son de gran interés para las industrias cosmética, farmacéutica y alimentaria, principalmente por sus propiedades antioxidantes, antiinflamatorias y antibacterianas.

El proceso productivo de obtención del aceite de oliva genera residuos sólidos y líquidos con una alta carga contaminante por su elevada concentración de materia orgánica. Estos residuos deben ser tratados antes de eliminarlos o verterlos en el medio natural. En la técnica de producción empleada en España, se genera un residuo semisólido denominado alperujo. Esta corriente contiene la mayor parte de los compuestos fenólicos de la aceituna, ya que tan solo el 2% se conservan en el aceite. El carácter fitotóxico de estos compuestos dificulta el tratamiento de este residuo por métodos convencionales.

El objetivo del presente Trabajo Fin de Máster es estudiar la idoneidad de la ultrafiltración para recuperar y purificar los compuestos fenólicos presentes en el alperujo, reduciendo al mismo tiempo su impacto medioambiental. Para ello, se ha llevado a cabo un estudio experimental donde se han estudiado dos membranas de ultrafiltración de diferente tamaño de poro, concretamente la UH030 y la UP005 de la casa comercial Microdyn-Nadir, y se han determinado las mejores condiciones de operación, para lo cual se varió la velocidad tangencial (1.5 – 3.5 m/s) y la presión transmembranal (0.75 – 2.5 bar).

El primer paso fue realizar una extracción sólido-líquido a partir del alperujo para obtener una fase líquida que contenga los compuestos de interés y sea apta para el tratamiento con membranas. Para ello se aplicó la técnica de extracción asistida por ultrasonidos (UAE), utilizando agua ultrapura como disolvente a 40°C. La fase líquida obtenida se lleva a centrifugación y se filtra posteriormente. En el extracto obtenido se identificaron cinco familias químicas de compuestos fenólicos: lignanos, secoiridoides, ácidos fenólicos y aldehídos, fenoles simples y flavonoides. La siguiente etapa consistió en realizar ensayos en la planta de ultrafiltración a concentración constante, variando la velocidad tangencial y la presión transmembranal, midiendo la densidad de flujo de permeado con el tiempo. De forma general, la membrana UH030 presentó una densidad de flujo de permeado por encima de 25 L/m²·h, superior a la UP005, que no superó los 15 L/m²·h, como cabía esperar por el menor tamaño de poro.

Además, se caracterizaron las corrientes de alimento y permeado con el fin de determinar el coeficiente de rechazo correspondiente al color, sólidos totales, DQO y compuestos fenólicos. El parámetro más rechazado por ambas membranas fue el color. Los sólidos totales y la DQO presentaron un rechazo variable según las condiciones de operación. El rechazo a los sólidos totales varió entre 25 – 50% para la membrana UH030 y entre 30 – 55% para la UP005. Además, el incremento de presión tuvo un efecto más acusado en el aumento del rechazo que el de la velocidad tangencial. Sin embargo, el rechazo a la DQO aumentó más con la velocidad tangencial que con la presión, y varió entre 20 – 60% para la membrana UH030 y entre 30 – 55% para la UP005. En cuanto a los compuestos fenólicos,

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

se diferencian los rechazos según las familias químicas presentes, pero, de forma global, la membrana UP005 presentó un rechazo (40 – 80%) superior a la UH030 (20 – 55%) por el menor tamaño de poro. Para ambas membranas, la familia menos rechazada fue la de los lignanos, mientras que la de los flavonoides fue la más rechazada.

Finalmente, se seleccionó la membrana UH030 por presentar una mayor densidad de flujo de permeado y un menor rechazo global a los compuestos fenólicos. Para dicha membrana, los mejores resultados se obtuvieron a 2.5 m/s y 0.75 bar, por presentar un elevado rechazo a la DQO (casi 60%) y un rechazo global a los compuestos fenólicos bajo (31%). Seleccionada la membrana y las mejores condiciones de operación del proceso, se realizó un ensayo a concentración variable con el fin de simular unas condiciones más próximas a las de la industria. El ensayo alcanzó un FRV de 1.9 y se obtuvo una densidad de flujo de permeado estable al final del ensayo de 18 L/m²·h. Los rechazos obtenidos siguieron la tendencia del ensayo con recirculación correspondiente, manteniéndose el color como el parámetro más rechazado, en torno al 80%, y consiguiendo una reducción del 40% de la materia orgánica. Por otro lado, acorde con dicho ensayo, varias familias de compuestos fenólicos (lignanos y ácidos fenólicos y aldehídos) mostraron un rechazo prácticamente nulo. Por tanto, se concluye que, en esta etapa, se obtiene en la corriente de permeado un producto enriquecido en compuestos fenólicos que puede ser utilizado por la industria cosmética, alimentaria o farmacéutica o bien puede ser sometido a una posible etapa posterior de nanofiltración si se quiere incrementar su pureza.

Palabras clave: aceite de oliva, alperujo, recuperación de compuestos fenólicos, membranas de ultrafiltración.

ABSTRACT

Virgin olive oil is a food product obtained from olives. It is rich in beneficial components for human health, among which phenolic compounds stand out. These high added value compounds are of great interest to the cosmetic, pharmaceutical and food industries, mainly for their antioxidant, anti-inflammatory and antibacterial properties.

The production process for obtaining olive oil generates solid and liquid wastes, with a high pollutant load due to the high concentration of organic matter. These wastes must be treated before being eliminated or dumped in the natural environment. The production technique used in Spain generates a semi-solid residue called alperujo. This stream contains most of the phenolic compounds from olive, since only 2% are conserved in the oil. The phytotoxic nature of these compounds makes it difficult to treat this residue by conventional methods.

The objective of this Master's Final Project is to study the feasibility of ultrafiltration to recover and purify the phenolic compounds present in alperujo, while reducing its environmental impact. For this, an experimental study was carried out where two ultrafiltration membranes of different pore size were studied, specifically UH030 and UP005 from Microdyn-Nadir, and the best operating conditions were determined, for which the cross-flow velocity (1.5 – 3.5 m/s) and the transmembrane pressure (0.75 – 2.5 bar) were varied.

The first step was to carry out a solid-liquid extraction from alperujo to obtain a liquid phase, which contains the compounds of interest and is suitable for membrane treatment. For this, the ultrasound-assisted extraction technique (UAE) was applied, using ultrapure water as a solvent at 40°C. The liquid phase obtained was submitted to centrifugation and subsequently filtered. In the obtained extract, five chemical families of phenolic compounds were identified: lignans, secoiridoids, phenolic acids and aldehydes, simple phenols and flavonoids. The next step consisted of implementing tests in the ultrafiltration plant at constant concentration, varying the cross-flow velocity and transmembrane pressure, measuring the permeate flux over time. In general, the UH030 membrane had a permeate flux above 25 L/m²·h, higher than that observed for the UP005, which did not exceed 15 L/m²·h, as might be expected due to the smaller pore size.

In addition, feed and permeate streams were characterized in order to determine color, total solids, COD and phenolic compounds rejection coefficient. Color was the most rejected parameter by both membranes. Total solids and COD presented a rejection that varied depending on the operating conditions. Total solids rejection ranged from 25 – 50% for the UH030 membrane and 30 – 55% for the UP005. Furthermore, the pressure increase had a more pronounced effect on the rejection increase than that of the cross-flow velocity. However, COD rejection increased more with cross flow velocity than with pressure and varied between 20 – 60% for the UH030 membrane and between 30 – 55% for the UP005. Regarding phenolic compounds, rejection differed according to the chemical families, but overall, the UP005 membrane presented higher rejection (40 – 80%) than the UH030 (20 – 55%) due to the smaller pore size. For both membranes, the least rejected family was that of lignans, while that of flavonoids was the most rejected.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

Finally, the UH030 membrane was selected as it presented higher permeate flux and lower overall rejection of phenolic compounds. For this membrane, the best results were obtained at 2.5 m/s and 0.75 bar, as it showed a high rejection of COD (almost 60%) and a low overall rejection of phenolic compounds (31%). Once the membrane and the best operating conditions of the process were selected, a test was carried out at variable concentration in order to simulate conditions closer to those of the industry. The test reached a VRF of 1.9 and a stable permeate flux of around 18 L/m²·h was obtained at the end of the run. The rejections followed the trend of the corresponding recirculation test, keeping the color as the most rejected parameter, around 80%, and achieving a 40% reduction in organic matter. On the other hand, according to that test, several families of phenolic compounds (lignans and phenolic acids and aldehydes) were not retained by the membrane. Therefore, it was concluded that, in this test, a product enriched in phenolic compounds was obtained in the permeate stream, which can be used by the cosmetic, food or pharmaceutical industries or can be subjected to a possible subsequent nanofiltration stage if it is desired to increase its purity.

Keywords: olive oil, alperujo, phenolic compounds recovery, ultrafiltration membranes.

RESUM

L'oli d'oliva verge es un producte alimentari obtingut a partir de l'oliva, ric en components beneficiosos per al ser humà, entre els quals destaquen els compostos fenòlics. Aquests compostos d'alt valor afegit són de gran interès per a les indústries cosmètica, farmacèutica i alimentària, principalment per les seues propietats antioxidants, antiinflamatòries i antibacterianes.

El procés productiu d'obtenció de l'oli d'oliva genera residus sòlids i líquids, amb una alta càrrega contaminant per la seua elevada concentració de matèria orgànica. Aquests residus han de ser tractats abans d'eliminar-los o abocar-los en el medi natural. En la tècnica de producció emprada a Espanya, es genera un residu semi-sòlid denominat alperujo. Aquest corrent conté la major part dels compostos fenòlics de l'oliva, ja que tan sols el 2% es conserven en l'oli. El caràcter fitotòxic d'aquests compostos dificulta el tractament d'aquest residu mitjançant mètodes convencionals.

L'objectiu del present Treball Fi de Màster és estudiar la idoneïtat de la ultrafiltració per recuperar i purificar els compostos fenòlics presents en l'alperujo, reduint al mateix temps el seu impacte mediambiental. Per a això, s'ha dut a terme un estudi experimental on s'han estudiat dos membranes d'ultrafiltració de diferent grandària de porus, concretament la UH030 i la UP005 de Microdyn-Nadir, i s'han determinat les millors condicions d'operació, per a lo qual es va variar la velocitat tangencial (1.5 - 3.5 m/s) i la pressió transmembranal (0.75 – 2.5 bar).

El primer pas va ser realitzar una extracció sòlid-líquid a partir de l'alperujo per obtenir una fase líquida amb els compostos d'interès i apta per al tractament amb membranes. Per a això es va aplicar la tècnica d'extracció assistida per ultrasons (UAE), utilitzant aigua ultrapura com a dissolvent a 40°C. La fase líquida obtinguda s'emporta a centrifugació i es filtra posteriorment. En l'extracte obtingut es van identificar cinc famílies químiques de compostos fenòlics: lignanos, secoiridoïdes, àcids fenòlics i aldehids, fenols simples i flavonoides. La següent etapa va consistir en realitzar assajos en la planta d'ultrafiltració a concentració constant, variant la velocitat tangencial i la pressió transmembranal, prenent mesures de la densitat de flux de filtrat amb el temps. De manera general, la membrana UH030 va presentar una densitat de flux de filtrat per damunt de 25 L/m²·h, superior a la UP005 que no superà els 15 L/m²·h, com calia esperar per la menor grandària de porus.

A més, es van caracteritzar els corrents d'aliment i filtrat amb la finalitat de trobar el coeficient de rebuig corresponent al color, sòlids totals, DQO i compostos fenòlics. El paràmetre més rebutjat per dues membranes va ser el color. Els sòlids totals i la DQO presentaren un rebuig variable segons les condicions d'operació. El rebuig als sòlids totals va variar entre 25 – 50% per a la membrana UH030 i entre 30 – 55% per a la UP005. A més, l'increment de pressió va tindre un efecte més acusat en l'augment del rebuig que l'efecte de la velocitat tangencial. No obstant això, el rebuig a la DQO va augmentar més amb la velocitat tangencial que amb la pressió, i va variar entre 20 – 60% per a la membrana UH030 i entre 30 – 55% per a la UP005. Respecte als compostos fenòlics, es diferenciaren els rebutjos segons les famílies químiques presents, però de manera global, la membrana UP005 va presentar un rebuig (40 – 80%) superior a la UH030 (20 – 55%) per la menor grandària de porus. Per

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

a dues membranes, la família menys rebutjada va ser la dels lignanos, mentre que la dels flavonoides va ser la més rebutjada.

Finalment, es va seleccionar la membrana UH030 per presentar una major densitat de flux de filtrat i un menor rebuig global als compostos fenòlics. Per a aquesta membrana, els millors resultats es van obtenir a 2.5 m/s i 0.75 bar, per presentar en aquestes condicions un elevat rebuig a la DQO (quasi 60%) i un rebuig global als compostos fenòlics baix (31%). Seleccionada la membrana i les millors condicions d'operació del procés, es va realitzar un assaig a concentració variable amb la finalitat de simular unes condicions més pròximes a les de la indústria. L'assaig va aconseguir un FRV d'1.9 i es va obtenir una densitat de flux de filtrat estable al final de l'assaig de 18 L/m²·h. Els rebutjos obtinguts van seguir la tendència de l'assaig amb recirculació corresponent, mantenint-se el color com el paràmetre més rebutjat, entorn del 80%, i aconseguint una reducció del 40% de la matèria orgànica. D'altra banda, d'acord amb aquest assaig, diverses famílies de compostos fenòlics (lignanos i àcids fenòlics i aldehids) van mostrar un rebuig pràcticament nul. Per tant, es conclou que en aquesta etapa, s'obté en el corrent de filtrat un producte enriquit en compostos fenòlics que pot ser utilitzat per la indústria cosmètica, alimentària o farmacèutica o bé pot ser sotmès a una possible etapa posterior de nanofiltració si es vol incrementar la seua puresa.

Paraules clau: oli d'oliva , alperujo, recuperació de compostos fenòlics, membranes d'ultrafiltració.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

ÍNDICE DEL TFM

Documentos contenidos en el TFM

- Documento 1. Memoria
- Documento 2. Presupuesto
- Anexo I

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

DOCUMENTO 1

MEMORIA

ÍNDICE DE LA MEMORIA

Capítulo 1. Motivación y justificación	1
1.1. Justificación académica	2
Capítulo 2. Objetivos	3
Capítulo 3. Antecedentes	4
3.1. El aceite de oliva.....	4
3.1.1. El sector del aceite de oliva en España.....	4
3.1.2. Producción de aceite de oliva	4
3.1.3. Residuos generados.....	7
3.1.3.1. Alperujo	7
3.1.3.2. Agua de lavado del aceite.....	8
3.1.4. Compuestos fenólicos	8
3.2. Antecedentes de la extracción sólido-líquido	10
3.3. Antecedentes de la tecnología de membranas.....	11
3.3.1. Conceptos teóricos.....	11
3.3.2. Tipos de procesos de membranas.....	12
3.3.3. Parámetros característicos.....	13
3.3.4. Polarización por concentración	14
3.3.5. Parámetros de influencia	15
3.3.6. Propiedades de las membranas	16
3.3.7. Tipos de membranas	16
3.3.8. Tipos de módulos	17
3.3.9. Ensuciamiento y limpieza de membranas.....	17
3.3.10. Aplicaciones de las membranas	18
3.3.10.1. Aplicación de la tecnología de membranas en la purificación de compuestos fenólicos a partir de extractos líquidos del alperujo.....	19
Capítulo 4. Metodología.....	21
4.1. Alimentación empleada	21
4.1.1. Extracción asistida por ultrasonidos.....	21
4.1.2. Centrifugación	22

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

4.1.3.	Filtración a vacío.....	23
4.2.	Planta de ultrafiltración.....	23
4.3.	Membranas utilizadas	25
4.4.	Procedimiento experimental.....	26
4.4.1.	Acondicionamiento y compactación de las membranas.....	26
4.4.2.	Permeabilidad inicial	26
4.4.3.	Ensayos experimentales	26
4.5.	Limpieza de las membranas	28
4.5.1.	Protocolo de limpieza.....	28
4.5.2.	Enjuague de las membranas	29
4.5.3.	Recuperación de la permeabilidad.....	29
4.6.	Caracterización de las corrientes	29
Capítulo 5.	Resultados.....	32
5.1.	Caracterización de la corriente de alimento	32
5.2.	Compactación de las membranas	34
5.3.	Permeabilidad inicial	36
5.4.	Densidad de flujo de permeado en los ensayos a concentración constante.....	38
5.4.1.	Ensayos con las membranas en paralelo.....	38
5.4.2.	Ensayos con una sola membrana	40
5.4.2.1.	Membrana UH030	41
5.4.2.2.	Membrana UP005	42
5.5.	Rechazos en los en los ensayos a concentración constante	44
5.5.1.	Rechazos de las membranas de estudio al color, sólidos totales y DQO	44
5.5.1.1.	Membrana UH030	44
5.5.1.2.	Membrana UP005	45
5.5.1.3.	Comparación de los rechazos al color, sólidos totales y DQO entre membranas.	46
5.5.2.	Rechazo a los compuestos fenólicos.....	49
5.5.2.1.	Membrana UH030	49
5.5.2.2.	Membrana UP005	50
5.6.	Selección de las mejores condiciones para el ensayo a concentración	51
5.7.	Ensayo a concentración.....	53

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

5.7.1.	Rechazos del ensayo a concentración.....	54
5.7.2.	Producto final obtenido	55
5.8.	Limpieza de las membranas	57
5.8.1.	Desarrollo del protocolo de limpieza	57
Capítulo 6.	Conclusiones	60
Capítulo 7.	Bibliografía	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema global del proyecto de investigación CTM2017-88645-R.	1
Figura 2. Diagrama de bloques de los procesos de dos y tres fases de extracción de aceite de oliva. ..	6
Figura 3. Estructura química del hidroxibenceno o fenol.	8
Figura 4. Estructura química de la oleuropeína, obtenida de (Liu et al., 2021).	9
Figura 5. Estructura química del hidroxitirosol (izq.) y del tirosol (dcha.) (Miralles et al., 2014)	9
Figura 6. Representación gráfica del funcionamiento de una membrana.....	12
Figura 7. Efecto de la presión transmembranal sobre el flujo de permeado, modificada a partir de (Hausmann et al., 2013)	16
Figura 8. Esquema de la estructura de una membrana asimétrica compuesta.....	17
Figura 9. Diagrama de bloques del experimento en la planta piloto de membranas llevado a cabo por (Sygouni et al., 2019).....	19
Figura 10. Concentración (mg/L) de compuestos fenólicos totales en las corrientes obtenidas en el experimento en la planta piloto realizado por (Sygouni et al., 2019).....	20
Figura 11. Equipo de ultrasonidos Elmasonic P 70 H (Elma)	21
Figura 12. Imagen del proceso de extracción asistida por ultrasonidos.	22
Figura 13. Centrífuga Sigma 6-16KS (Sigma).	23
Figura 14. Esquema de la planta de ultrafiltración.	24
Figura 15. Imagen de la planta de ultrafiltración.	24
Figura 16. Módulo de membranas Rayflow.	25
Figura 17. Imagen de las membranas UH030 (izquierda) y UP005 (derecha) al cambiar la membrana UH030 por una nueva.	26
Figura 18. Espectrofotómetro Hach DR600 (Espectrofotómetro DR6000 Hach España - Aspectos Generales Hach).	30
Figura 19. Equipo LC-ESI-qToF-MS utilizado para la caracterización del perfil fenólico.	31
Figura 20. Ejemplo de cromatograma obtenido con el equipo LC-ESI-qToF-MS de un extracto acuoso de alperujo.	33
Figura 21. Concentración de las familias químicas de los compuestos fenólicos presentes en la corriente de alimento.....	34
Figura 22. Compactación de las membranas UH030 inicial y UH030 nueva.....	35
Figura 23. Compactación de la membrana UP005.....	36
Figura 24. Permeabilidad inicial de las membranas UH030 inicial y UH030 nueva.	37
Figura 25. Permeabilidad inicial de la membrana UP005.	37

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

Figura 26. Densidad de flujo de permeado frente al tiempo para la membrana UH030 a 1.5 m/s.	39
Figura 27. Densidad de flujo de permeado frente al tiempo para la membrana UP005 a 1.5 m/s.	39
Figura 28. Densidad de flujo de permeado frente al tiempo para los ensayos comparados a 1.5 m/s y 1.5 bar para las membranas UH030 inicial, UH030 nueva y UP005.	40
Figura 29. Densidad de flujo de permeado frente al tiempo de la membrana UH030 a 2.5 m/s y 3.5 m/s para 0.75 bar y 1.5 bar.	41
Figura 30. Densidad de flujo de permeado en estado estacionario frente a la presión transmembranal para la membrana UH030 a las tres velocidades de estudio.	42
Figura 31. Densidad de flujo de permeado frente al tiempo para la membrana UP005 a 2.5 m/s y 3.5 m/s para 0.75 bar y 1.5 bar.	43
Figura 32. Densidad de flujo de permeado frente a la presión transmembranal para la membrana UP005 a las tres velocidades de estudio.	43
Figura 33. Rechazos al color, sólidos totales y DQO de la membrana UH030 para las tres velocidades de estudio, según la presión transmembranal.	45
Figura 34. Rechazos de color, sólidos totales y DQO de la membrana UP005 para las tres velocidades de estudio, según la presión transmembranal.	46
Figura 35. Rechazo al color de las membranas de estudio para las tres velocidades estudiadas, según la presión transmembranal.	47
Figura 36. Fotografía comparativa de las corrientes (de izq. a dcha.): alimento, permeado de la membrana UH030 y permeado de la membrana UP005 (ensayo a 1.5 bar y 1.5 m/s).	47
Figura 37. Rechazo a los sólidos totales de las membranas de estudio para las tres velocidades estudiadas, según la presión transmembranal.	48
Figura 38. Rechazo a la DQO de las membranas de estudio para las tres velocidades estudiadas, según la presión transmembranal.	49
Figura 39. Rechazos de la membrana UH030 a los compuestos fenólicos para las tres velocidades de estudio, según la presión transmembranal.	50
Figura 40. Rechazos de la membrana UP005 a los compuestos fenólicos para las tres velocidades de estudio, según la presión transmembranal.	51
Figura 41. Densidad de flujo de permeado frente al FRV para el ensayo a concentración con la membrana UH030 (0.75 bar y 2.5 m/s).	54
Figura 42. Evolución de los rechazos al color, sólidos totales, DQO y fenoles totales con el factor de reducción de volumen (FRV) en el ensayo a concentración. (*)	55
Figura 43. Recuperación de la permeabilidad de la membrana UH030 (inicial) tras los diferentes protocolos de limpieza después del ensayo a 1.5 m/s y 0.75 bar.	57
Figura 44. Recuperación de la permeabilidad de la membrana UP005 tras los diferentes protocolos de limpieza después del ensayo a 1.5 m/s y 0.75 bar.	58

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Procesos de membranas según la fuerza impulsora, obtenida de (Álvarez Blanco & Mendoza Roca, 2018)..... 13

Tabla 2. Características de los procesos de membranas donde la fuerza impulsora es la presión transmembranal, obtenida de (Álvarez Blanco & Mendoza Roca, 2018). 13

Tabla 3. Especificaciones de las membranas de estudio..... 25

Tabla 4. Ensayos realizados en la planta de ultrafiltración. 27

Tabla 5. Datos de la caracterización de la corriente de alimento. 32

Tabla 6. Constantes de permeabilidad hidráulica de las membranas de estudio..... 38

Tabla 7. Comparación de la caracterización del alimento y el producto final obtenido (permeado). . 56

CAPÍTULO 1. MOTIVACIÓN Y JUSTIFICACIÓN

El presente Trabajo de Fin de Máster (TFM) estudia una de las etapas integrantes del proyecto de investigación titulado “Implementación de tecnología de membranas para la valorización de los compuestos fenólicos presentes en las aguas residuales de la industria de producción de aceite de oliva” (CTM2017-88645-R), financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad dentro del programa de “Ayudas a Proyectos de I+D+I” correspondientes al Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad. En la Figura 1 se muestra un esquema global del proyecto, resaltando en verde la parte que concierne al presente trabajo.

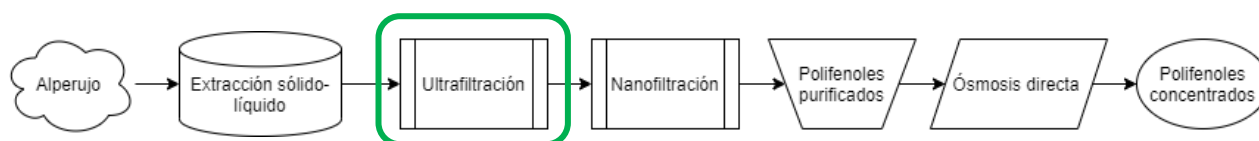


Figura 1. Esquema global del proyecto de investigación CTM2017-88645-R.

El proceso de producción de aceite de oliva genera una serie de residuos que deben ser tratados. Actualmente, estos residuos no son revalorizados y suponen un impacto ambiental para el entorno. Cada día tiene mayor importancia la búsqueda de estrategias para desarrollar una economía sostenible. Las empresas tratan de aplicar modelos de negocio y sistemas productivos enfocados hacia una economía circular, que es aquella que reduce el consumo y el desperdicio de recursos tratando de aprovechar y revalorizar los residuos generados para obtener de ellos un beneficio.

Uno de los residuos generados en el proceso productivo del aceite de oliva es el alperujo, un residuo semisólido con una alta carga contaminante, especialmente debida a su elevada concentración en polifenoles. Estos compuestos son fitotóxicos en altas concentraciones, pero también tienen importantes propiedades antioxidantes, antiinflamatorias y antimicrobianas, de gran interés para la industria (cosmética, farmacéutica y alimentaria).

El motivo de la realización de este trabajo es contribuir al desarrollo y optimización de la etapa de ultrafiltración del proyecto de investigación, con el fin de hallar las mejores condiciones de operación para recuperar y purificar los compuestos fenólicos presentes en el alperujo, reduciendo la carga contaminante de éste y facilitando la siguiente etapa de purificación, la nanofiltración. De esta forma, es posible aprovechar los compuestos fenólicos contenidos en este residuo, generando valor añadido y revalorizando la industria del olivar con la obtención de un beneficio económico. Además, es una manera de contribuir al cumplimiento de cuatro de los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030, concretamente:

- Objetivo 3. Salud y bienestar
- Objetivo 8. Trabajo decente y crecimiento económico
- Objetivo 14. Vida submarina
- Objetivo 15. Vida de ecosistemas terrestres

1.1.JUSTIFICACIÓN ACADÉMICA

La realización de este TFM tiene como finalidad completar los 12 créditos obligatorios del Máster en Ingeniería Química para poder obtener el título propio en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV). En consecuencia, el contenido del trabajo debe estar relacionado con dicha titulación. En este caso, el tema principal abordado es la tecnología de separación por membranas, estudiado en el 2º curso del máster, en el bloque optativo de Tecnologías de Membrana. Concretamente, mediante la realización de este TFM se aplican los conocimientos adquiridos en las asignaturas Aplicaciones industriales de las membranas y Procesos de separación por membranas sintéticas. Además, se ponen en práctica las competencias de Comprensión e integración, Aplicación y pensamiento práctico, Análisis y resolución de problemas, Conocimiento de problemas contemporáneos, Aprendizaje permanente, Planificación y gestión del tiempo e Instrumental específica, adquiridas en la titulación.

Finalmente, participar en este proyecto, dentro de un equipo de investigación en el Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM) de la UPV ha supuesto una formación relevante en el ámbito de la investigación y en el conocimiento de las tecnologías de membranas más novedosas y actuales.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este Trabajo de Fin de Máster es estudiar el efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos presentes en los extractos líquidos del alperujo, con el fin de hallar las mejores condiciones de operación (velocidad tangencial de circulación de la alimentación, presión transmembranal) y también lograr seleccionar la membrana más adecuada para dicho proceso.

Para conseguirlo, es necesario alcanzar los siguientes objetivos específicos:

- Extraer los compuestos fenólicos del alperujo mediante una extracción solido-líquido obteniendo un extracto acuoso rico en polifenoles.
- Acondicionar las membranas de estudio.
- Realizar ensayos en una planta de ultrafiltración a escala de laboratorio utilizando diferentes membranas y condiciones de operación (presión y velocidad tangencial).
- Hallar un protocolo de limpieza efectivo para las membranas.
- Caracterizar las corrientes del sistema, con el fin de evaluar el proceso de separación de los compuestos fenólicos respecto al resto de sustancias presentes en la alimentación al sistema de ultrafiltración.
- Seleccionar la membrana y las condiciones de operación más adecuadas para el proceso.
- Realizar un ensayo a concentración con las condiciones óptimas seleccionadas para conseguir un escenario cercano a la industria.

CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES

En el capítulo presente se describen el entorno y los antecedentes de los diferentes puntos del trabajo, así como una explicación teórica de los conceptos que se van a tratar.

3.1. EL ACEITE DE OLIVA

El aceite de oliva es un producto elaborado de alto valor que alberga numerosos beneficios nutricionales para el organismo y representa un componente clave en la dieta Mediterránea. Se obtiene a partir de la aceituna, el fruto del olivo, que está compuesta por tres partes diferenciadas: la piel (exocarpio), la parte carnosa denominada pulpa (mesocarpio) y el hueso o semilla (endocarpio). En España se encuentran registradas 262 especies de aceitunas, aunque solo 24 de ellas se cultivan en grandes extensiones. La composición del fruto depende de la variedad, el sistema de cultivo, la recolecta y el entorno, entre otros factores. El porcentaje de aceite contenido en una aceituna ronda entre 15 y 26% (Garrido Fernández et al.).

Sus componentes mayoritarios son triglicéridos y ácidos grasos insaturados, siendo el más relevante el ácido oleico, relacionado con una menor probabilidad de padecer enfermedades coronarias y reducir la presión sanguínea (Steffen et al., 2018). Pero también contiene otros compuestos como vitaminas, minerales, compuestos fenólicos, proteínas, colorantes y componentes del aroma, que presentan una gran variedad de propiedades y usos, haciendo de este producto un complemento nutritivo y beneficioso.

A nivel mundial, Europa se sitúa como primer exportador, productor y consumidor de aceite de oliva. En términos de consumo, Europa representa aproximadamente un 66% del consumo mundial. En cuanto a la producción, tres países de la cuenca mediterránea, España, Italia y Grecia, abarcan casi la totalidad de la producción europea. España encabeza la lista de países productores y representa el país productor por excelencia (Fernández-Lobato et al., 2021).

3.1.1. El sector del aceite de oliva en España

El sector del aceite de oliva pertenece al sector agroalimentario. En España, la industria agroalimentaria es uno de los principales motores de la economía del país, ya que da origen a numerosos puestos de trabajo y genera beneficios para la sociedad.

España es el primer país productor y exportador de aceite de oliva a nivel mundial. Representa, aproximadamente, un 45% de la producción mundial y un 60% a nivel europeo. Más del 80% de la superficie agrícola del país está destinada al cultivo del olivar, siendo Andalucía la comunidad de mayor producción, seguida de Cataluña, Castilla la Mancha y Extremadura (Extenda, 2017; Fernández-Lobato et al., 2021).

3.1.2. Producción de aceite de oliva

El proceso de fabricación de aceite de oliva en España se lleva a cabo en las almazaras, y ha ido evolucionando desde la técnica tradicional hacia formas más automatizadas. En la actualidad, se utilizan dos procesos: de dos fases y de tres fases, explicados en detalle más adelante.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

El proceso productivo comienza con la recepción de la aceituna en la almazara, donde se realiza un control de calidad para comprobar que el fruto se encuentra en buen estado. El primer paso es la limpieza o criba, donde se separan los residuos más voluminosos, como ramas, tierra, piedras y hojas, de las aceitunas. A continuación, se realiza un lavado, mediante circulación forzada de agua fría, para eliminar los restos de polvo o posibles pesticidas. El agua de lavado se reutiliza, tras ser tratada mediante flotación y decantación para eliminar los sólidos y restos de grasa y aceites. Tras el lavado, se pesan las aceitunas para determinar la cantidad neta aportada por el agricultor.

El sistema tradicional empleado para la extracción del aceite de oliva es un proceso discontinuo, que consta de cuatro etapas principales: molienda, batido, prensado y decantación. El aceite está contenido en las vacuolas de las células de la aceituna y, para extraerlo, es necesario romperlas mediante la molienda. En esta fase se trituran las aceitunas en molinos de piedra y se obtiene una pasta oleosa con una fase sólida y otra líquida (aceite y agua de vegetación). A continuación, se realiza el batido. En esta etapa, se agita lentamente la pasta molida para romper las emulsiones aceite-agua y aglutinar las gotas de aceite dispersas, facilitando la separación del resto de componentes. Para favorecer el proceso se calientan las paredes interiores de la batidora mediante circulación de agua caliente. El siguiente paso es el prensado. Mediante una prensa hidráulica se realiza el proceso de extracción donde se separa la parte sólida (orujo) de la parte líquida (mosto oleoso formado por el aceite de oliva, el agua de vegetación y pequeñas partículas sólidas). Para separar los sólidos finos que han quedado en el mosto se realiza una filtración. Finalmente, la mezcla líquida se lleva a decantación, donde el aceite de oliva queda en la parte superior por tener una menor densidad (0.91kg/L) que el agua de vegetación (1.01 kg/L) (Garrido Fernández et al.).

La técnica tradicional exigía grandes cantidades de mano de obra y tiempo, por lo que el proceso fue evolucionando hacia sistemas de producción continuos. A partir de la década de los setenta, las almazaras comenzaron a realizar cambios en las instalaciones que permitían operar en continuo. Los molinos de piedra comenzaron a cambiarse por otros metálicos, más eficientes y compactos (Cano Marchal et al., 2011). En la etapa de batido, para conseguir un mayor rendimiento de extracción, se aumenta la temperatura hasta 30-35°C y la duración debe ser inferior a una hora. No obstante, esto presenta un efecto negativo sobre las vitaminas y los antioxidantes del aceite, porque disminuye el contenido de polifenoles en el aceite (Garrido Fernández et al.).

Al mismo tiempo, los equipos de prensa fueron sustituidos por decánters, que extraen el aceite de la pasta sólida por centrifugación. Inicialmente, los decánters eran de tres fases, ya que tenían tres salidas: dos en fase líquida y una sólida (orujo). Las corrientes líquidas, compuestas por aceite y alpechín (agua de vegetación + agua del proceso) en distintas proporciones, se llevan a centrifugas verticales para obtener, finalmente, una única corriente de aceite. En esta centrifugación vertical se añade una pequeña cantidad de agua en la corriente rica en aceite para lavarlo y reducir su humedad. Este sistema requería grandes volúmenes de agua añadidos al decánter, lo que generaba, a su vez, una gran cantidad de alpechín (1.2-1.3 L/kg de aceituna). Esta corriente residual tiene un alto poder contaminante, ya que contiene mucha materia orgánica, entre la que destaca su elevada concentración en polifenoles. Por este motivo, se deposita en balsas para su evaporación, lo que conlleva costes adicionales y problemas medioambientales. Además, el agua añadida en el proceso diluye los polifenoles propios del aceite, reduciendo la cantidad de antioxidantes final (Garrido Fernández et al.).

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

En la década de los noventa, se comenzó a introducir un nuevo decánter de dos fases, del cual se obtienen dos salidas: aceite y alperujo. Con este sistema, no se requiere la adición de agua en el proceso, por lo que no se generan residuos líquidos. En su lugar, se obtiene alperujo, un residuo semisólido que contiene los restos sólidos junto con el agua de vegetación. La corriente oleosa se introduce en una centrífuga vertical, donde se añade una pequeña cantidad de agua, por el mismo motivo que en el proceso de tres fases y, de esta forma, se separa el aceite final de los posibles restos sólidos y el agua de lavado. Este es el único vertido acuoso generado en este sistema. Además, el rendimiento de este proceso es superior al obtenido con el de tres fases, fundamentalmente por la reducción de la cantidad de agua añadida. Esto se traduce en un aceite de mayor calidad y estabilidad en almacenamiento, por su mayor concentración en polifenoles, reduciendo el costo del proceso y los problemas medioambientales (Garrido Fernández et al.).

Como se ha observado, se ha ido extendiendo progresivamente el uso de los sistemas de producción continuos, cada vez más automatizados, incrementando la productividad y la capacidad de producción de las almazaras y reduciendo la mano de obra y el tiempo de procesado (Cano Marchal et al., 2011).

Para visualizar lo explicado anteriormente, se muestra en la Figura 2 un diagrama de bloques de los procesos de dos y tres fases para la extracción de aceite de oliva.

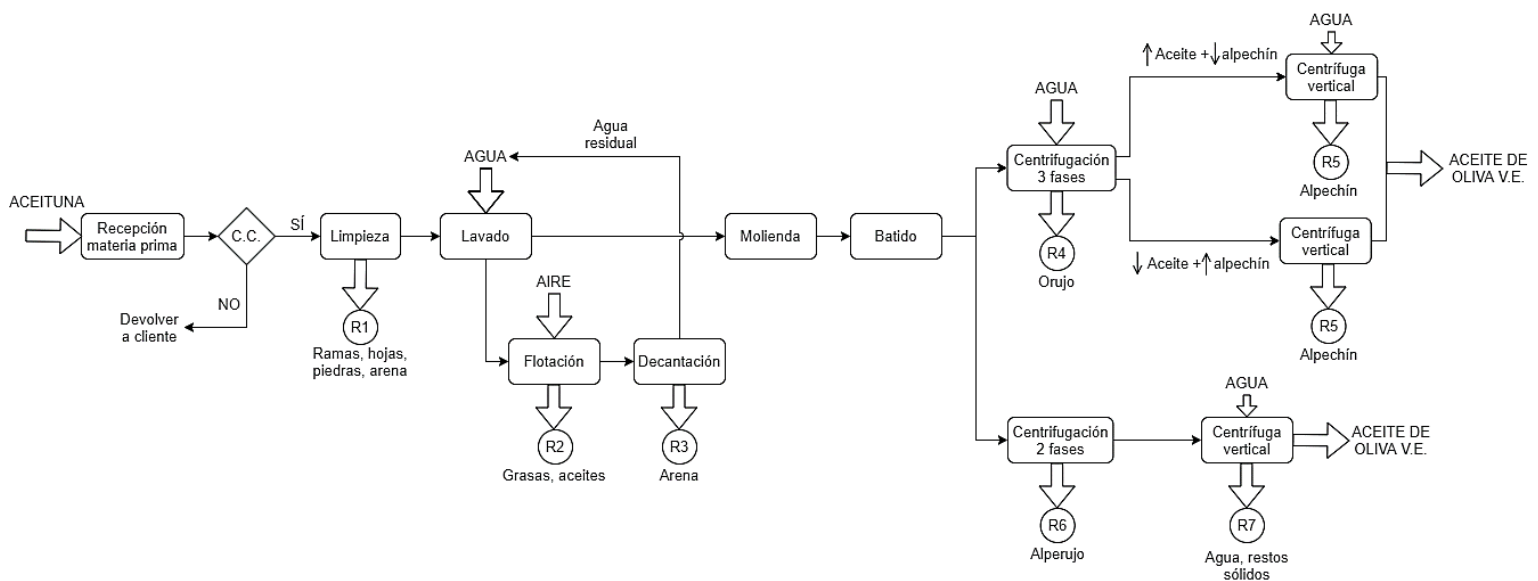


Figura 2. Diagrama de bloques de los procesos de dos y tres fases de extracción de aceite de oliva.

La metodología empleada en España es el proceso de extracción en dos fases por varios motivos. Como se ha comentado anteriormente, el gran ahorro de agua supone una menor cantidad de alpechín producido y, por tanto, se reduce el impacto ambiental del proceso. Por otro lado, el aceite elaborado con el método en dos fases contiene más polifenoles y es más estable durante el almacenamiento. Así pues, de aquí en adelante se va a tener en cuenta únicamente el proceso de dos fases.

3.1.3. Residuos generados

En el proceso de producción en dos fases del aceite de oliva se generan dos residuos principales: el alperujo y el agua de lavado del aceite. A continuación, se describen ambos residuos y su tratamiento en la actualidad.

3.1.3.1. Alperujo

El alperujo es una mezcla formada por una fase sólida (restos de piel, pulpa y huesos) y una fase líquida (parte del agua de vegetación del aceite). Contiene un porcentaje de humedad elevado (60%), pH ácido, alta salinidad y un alto contenido en materia orgánica, incluyendo la mayor parte de los compuestos fenólicos de la oliva, por lo que debe ser tratado adecuadamente para evitar problemas medioambientales.

En España se producen anualmente 5 - 6 millones de toneladas de alperujo y esta producción se concentra en un corto período de tiempo, lo que supone un gran volumen de residuo que hay que gestionar por su alto impacto medioambiental (Rubio Senent, 2011).

El alperujo es rico en nutrientes como nitrógeno, potasio y hierro, pero presenta bajas concentraciones de fósforo, sodio, calcio, magnesio, cobre y zinc, entre otros. Por ello, su potencial como fertilizante agrícola es bajo respecto a otros. Por otro lado, debido a su elevado contenido en compuestos fenólicos, el alperujo constituye un residuo fitotóxico con dificultades para ser tratado a partir de métodos convencionales (Rubio Senent, 2011).

Las empresas orujeras son las encargadas de la gestión de este nuevo residuo surgido a partir de la implementación de los sistemas de producción de aceite de oliva en 2 fases. Su alto porcentaje de humedad y su elevado contenido en azúcares aumentan su consistencia y dificultan el proceso de secado para la elaboración de aceite de orujo, lo que ha supuesto un grave problema en las orujeras españolas. Se han modificado los métodos de tratamiento para adaptarse a la composición del alperujo. Actualmente, se suele realizar una última centrifugación con el fin de extraer el aceite contenido en este residuo, pero normalmente supone un porcentaje muy bajo, en torno al 1%, por lo que el proceso de extracción se encarece. Tras esta etapa, se realiza un secado donde se alcanza un grado de humedad del 8% y finalmente se extrae el aceite residual con hexano (Rubio Senent, 2011).

Recientemente, se han diseñado técnicas basadas en la centrifugación para aprovechar la parte sólida obtenida de baja humedad como combustible, y la parte líquida, centrifugada de nuevo por su alta presencia de sólidos en suspensión, se puede aprovechar para producir más aceite de orujo y abonos líquidos, piensos y bioalcoholes. No obstante, el uso del alperujo como combustible para generar energía no es una alternativa económicamente rentable en la actualidad, lo que anima a la investigación de otros usos y aplicaciones para este residuo (Rubio Senent, 2011).

La presencia de los compuestos fenólicos en el alperujo reduce su potencial de aplicación, por lo que su detoxificación es ahora uno de los grandes retos. La extracción de los compuestos fenólicos del alperujo no solo reduce su fitotoxicidad, aumentando su potencial como fertilizante agrícola o compost, sino que, además, genera un producto de gran interés para las industrias cosmética, farmacéutica y alimentaria.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

3.1.3.2. Agua de lavado del aceite

El agua de lavado del aceite es un residuo líquido obtenido de la última fase del proceso de producción, donde se introduce la corriente de aceite en una centrífuga vertical y se adiciona agua para realizar un lavado y extraer los posibles restos sólidos y reducir el contenido de humedad. Esta cantidad de agua adicionada, junto con las impurezas extraídas, constituye el residuo líquido principal del proceso productivo. Aunque el volumen generado es reducido, se caracteriza por presentar una alta carga orgánica y fitotoxicidad por su elevado contenido en compuestos fenólicos, lo que lo convierte en un residuo altamente contaminante.

Desechar estas aguas directamente en el medio natural puede suponer la contaminación de aguas y suelos por olor, color y toxicidad. Hasta ahora se han probado varios métodos de gestión y de purificación de este residuo, como la eliminación en terreno agrícola sin cultivar, balsas de evaporación, tratamientos físico-químicos, concentración térmica, procesos de electrocoagulación y procesos Fenton, entre otros. La purificación es interesante porque, del mismo modo que el alperujo, el agua de lavado también es una fuente de compuestos fenólicos que pueden ser aprovechados y generar beneficio económico. Para ello, se han propuesto e investigado en el laboratorio procesos de membranas como microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa, que destacan por su bajo coste de instalación y operación. No obstante, el ensuciamiento de las membranas supone una dificultad en el proceso y se están investigando diversas técnicas para paliar dicho fenómeno (Zirehpour et al., 2012).

3.1.4. Compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos son moléculas orgánicas con estructura aromática o alifática que tienen enlazado al menos un grupo hidroxibenceno o fenol. Un fenol está formado por un grupo hidroxilo enlazado a un anillo bencénico, como se muestra en la Figura 3. Debido a la alta estabilidad que aporta el anillo aromático del grupo fenol, estos compuestos son resistentes a la degradación.

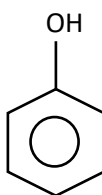


Figura 3. Estructura química del hidroxibenceno o fenol.

Los compuestos fenólicos se obtienen como producto del proceso metabólico secundario de las plantas. Se denomina polifenoles a aquellos compuestos fenólicos que contienen más de un grupo fenol enlazado a su estructura química y son responsables de proteger a las plantas de patógenos por su carácter antimicrobiano y favorecer la polinización mediante la pigmentación (Carbonell Alcaina, 2017).

Estos compuestos están presentes en las aceitunas, en un 1-3%, y, en consecuencia, una parte de éstos pasa al aceite, mientras que otra permanece en los residuos sólidos y líquidos, comentados en el apartado anterior 3.1.3. La composición de compuestos fenólicos presentes en el fruto, el aceite y los subproductos depende del suelo y método de cultivo, las condiciones climáticas, el tipo y la madurez de la aceituna, así como del método de procesado (Biel et al., 2016). Pero, debido a su polaridad, la

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

mayoría son más solubles en agua que en aceite, por lo que gran parte de estos compuestos permanece en los residuos. Aproximadamente, un 2% de los polifenoles propios de la aceituna se extraen en el aceite de oliva, quedando prácticamente el 98% en la fracción del alperujo (Rubio-Senent et al., 2017). Además, la concentración de polifenoles presentes en este residuo es elevada y, en esas cantidades, resulta fitotóxico.

Uno de los compuestos fenólicos más conocidos es la oleuropeína. Se trata de un éster glucosídico que se encuentra sobre todo en las hojas y en las aceitunas verdes. Su estructura química se puede observar en la Figura 4.

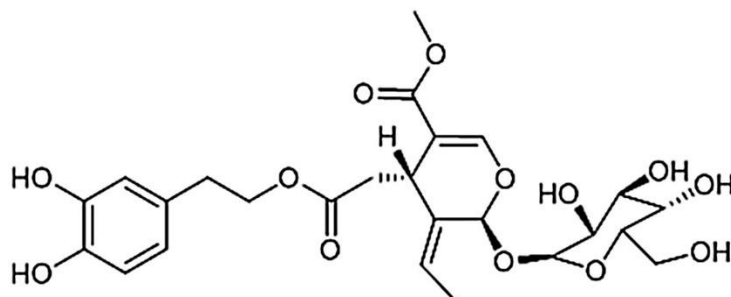


Figura 4. Estructura química de la oleuropeína, obtenida de (Liu et al., 2021).

La composición de oleuropeína en las aceitunas disminuye conforme avanza la maduración, ya que se hidroliza mediante procesos bioquímicos y da lugar a dos compuestos esenciales, hidroxitirosol (2-(3,4-dihidroxifenil)etanol) y ácido elenólico (Syed Haris, 2010).

El hidroxitirosol, junto con el tirosol (2-(4-hidroxifenil)etanol), son algunos de los polifenoles más relevantes en las aceitunas, en el aceite de oliva y en los residuos del proceso productivo, y tienen un fuerte carácter antioxidante, lo que resulta de gran utilidad para la industria cosmética, farmacéutica y alimentaria (Miralles et al., 2014). La estructura química de ambos compuestos se muestra en la Figura 5:

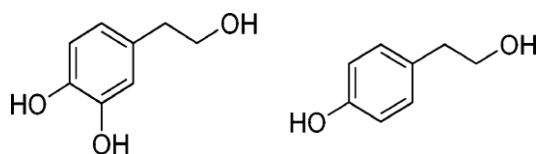


Figura 5. Estructura química del hidroxitirosol (izq.) y del tirosol (dcha.) (Miralles et al., 2014)

Por sus diversas propiedades, los compuestos fenólicos son altamente beneficiosos para el ser humano. Su gran poder antioxidante los sitúa en el punto de interés de la investigación, ya que capturan los radicales libres y especies reactivas con oxígeno, deteniendo los procesos oxidativos que degradan los alimentos y dan lugar a enfermedades degenerativas.

Numerosos estudios epidemiológicos han relacionado directamente la ingesta de alimentos ricos en compuestos fenólicos, como el aceite de oliva virgen, con un bajo riesgo de enfermedades coronarias, cardiovasculares y degenerativas, como cáncer, artritis o Alzheimer. Por otro lado, según la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), la ingesta diaria de compuestos fenólicos previene la degradación de lipoproteínas de baja densidad (LDL) y mantiene los niveles de colesterol HDL en sangre (Sánchez-Rodríguez & Mesa, 2018). Además, se ha demostrado que estos tres compuestos

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

mencionados aquí (oleuropeína, hidroxitirosol y tirosol) ofrecen una protección contra infecciones respiratorias e intestinales gracias a su poder antimicrobiano (Rubio-Senent et al., 2017; Zbakh & el Abbasi, 2012). Todo ello confluye en un alto potencial de los polifenoles para su aplicación en el sector farmacéutico, gracias a sus propiedades antiinflamatorias, antioxidantes y antimicrobianas.

Además, en la industria cosmética, los polifenoles constituyen un importante activo comercial. Así, los flavonoides son de gran interés, especialmente para cremas solares, ya que evitan la oxidación de las células y reducen la cantidad de melanina. También, los ácidos fenólicos presentes en las aceitunas (y sus derivados), como el ácido cafeico, vanílico o el ácido ferúlico, entre otros, se utilizan en preparados cosméticos como *serums* antioxidantes que se comercializan actualmente a precios elevados (Alfano et al., 2018).

Por lo comentado, se demuestra que la valorización del alperujo resulta de gran interés para recuperar los compuestos fenólicos, reduciendo su impacto medioambiental y obteniendo un producto de alto valor para la industria.

3.2. ANTECEDENTES DE LA EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

La extracción sólido-líquido es un proceso que consiste en separar una o más sustancias que forman parte de una fase sólida a través del uso de disolventes. El rendimiento de la operación está influido por diversos factores, como el tipo de disolvente, la temperatura, la naturaleza de la fase sólida y las sustancias a extraer. En este caso, la fase sólida es el alperujo, del que se pretende extraer los compuestos fenólicos.

La técnica de extracción convencional es la agitación mecánica. Consiste en mezclar la fase sólida con un disolvente mediante un agitador. Para favorecer el proceso de extracción se aumenta la temperatura del sistema. Seguidamente, se filtra la mezcla para separar el extracto obtenido. La eficiencia de esta técnica depende, principalmente, del tipo de disolvente empleado, el tiempo de extracción y la temperatura. No obstante, existen otros factores que pueden influir en el rendimiento de extracción, como el pH, el tamaño de partícula y la presencia de otros compuestos secundarios (Beres et al., 2017).

Los largos tiempos de extracción de la técnica convencional provocan la degradación de los compuestos de interés (Caldas et al., 2018) Por otro lado, tradicionalmente se han empleado disolventes orgánicos, pero, progresivamente, se han ido introduciendo nuevos métodos más sostenibles, con tiempos de extracción más bajos y una menor necesidad de disolventes orgánicos. Cabe destacar que los polifenoles son compuestos polares, por lo que son altamente solubles en disolventes polares, como disoluciones hidroalcohólicas (Beres et al., 2017). Los disolventes más utilizados para extraer compuestos fenólicos de material vegetal son etanol, metanol y acetona mezclados con agua. De los tres, el que presenta menor impacto ambiental es el etanol y ha sido clasificado como seguro según la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) (Goula et al., 2016).

Una técnica emergente es la extracción asistida por ultrasonidos (UAE), que se basa en el fenómeno de cavitación producido por el efecto de los ultrasonidos, que provoca la ruptura de burbujas en la fase líquida. Esto aumenta la temperatura y la presión, favoreciendo la entrada del líquido en la fase

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

sólida y extrayendo los compuestos de interés. En un estudio basado en la piel de la uva, se han hallado rendimientos de extracción de compuestos fenólicos dos veces superiores para la UAE que para la técnica convencional tras 9 minutos de extracción (Caldas et al., 2018). En otro estudio basado en la extracción de compuestos fenólicos a partir de orujo de uva se concluyó que el rendimiento máximo con UAE se encontraba a los 10 minutos de extracción y aumentaba con la temperatura (hasta 35°C) (Goula et al., 2016). Por otro lado, un estudio basado en salvado de arroz determinó el máximo rendimiento de extracción con UAE a los 22.5 minutos (Das et al., 2017). Otro estudio basado en alcachofas determinó que disoluciones al 50-75% de etanol eran las más eficientes de las consideradas para la extracción por UAE (Rabelo et al., 2016). Por otro lado, otro estudio concluyó que, aunque los mejores resultados para la extracción de compuestos fenólicos con UAE se obtenían con bajas concentraciones de etanol, la extracción con agua como disolvente a 25°C daba resultados semejantes y era más viable económica y medioambientalmente (García-Castello et al., 2015).

Otra técnica novedosa es la extracción asistida por microondas (MAE), donde las ondas electromagnéticas interactúan con los compuestos polares de la fase sólida, aumentando la temperatura. Esto favorece la penetración del disolvente y la rotura de las paredes celulares, lo que facilita la extracción. Se han obtenido rendimientos de extracción de compuestos fenólicos superiores mediante UAE en comparación con MAE, empleando como disolvente una mezcla etanol:agua 50:50 (v/v). No obstante, empleando solo agua, el rendimiento de MAE fue superior (Caldas et al., 2018).

En otro estudio se compararon tres técnicas de extracción no convencionales para la extracción de compuestos fenólicos a partir del alperujo: campo eléctrico pulsado (PEF) (13.3 kV/cm, 0-300 pulsos), descargas eléctricas de alta tensión (HVED) (40 kV/cm, 0-300 pulsos) y extracción asistida por ultrasonidos (UAE) (24kHz, 400W, temperatura ambiente). Se observó que, independientemente de la técnica, a mayor energía aportada (máximo 109 kJ/kg), mayor era el contenido de compuestos fenólicos totales extraídos. La técnica de HVED resultó ser la de mayor eficiencia, probablemente por su capacidad de romper el material celular facilitando la salida de los componentes de interés. Por otro lado, para la técnica de PEF se estudiaron diferentes combinaciones de disolventes y temperaturas, y se concluyó que las mejores condiciones para la extracción de compuestos fenólicos eran: etanol:agua 50:50 (v/v) y 120°C, obteniéndose un rendimiento de 5.8% (Roselló-Soto et al., 2015).

3.3. ANTECEDENTES DE LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

3.3.1. Conceptos teóricos

La tecnología de separación por membranas se basa en la aplicación de una fuerza impulsora sobre una membrana semipermeable, que actúa como interfase, para conseguir el transporte selectivo de unas sustancias a su través y limitar el paso de otras. Ese transporte selectivo es debido al tamaño molecular o a diferencias en la carga eléctrica (Álvarez Blanco & Mendoza Roca, 2018).

En un proceso de membranas existen tres corrientes:

- Alimento. Es la corriente de alimentación al proceso.
- Permeado. Es la corriente que atraviesa la membrana.
- Rechazo o concentrado. Es la corriente que sale del proceso, sin atravesar la membrana, y es la más concentrada.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

En la Figura 6 se muestra de forma gráfica el funcionamiento de una membrana.

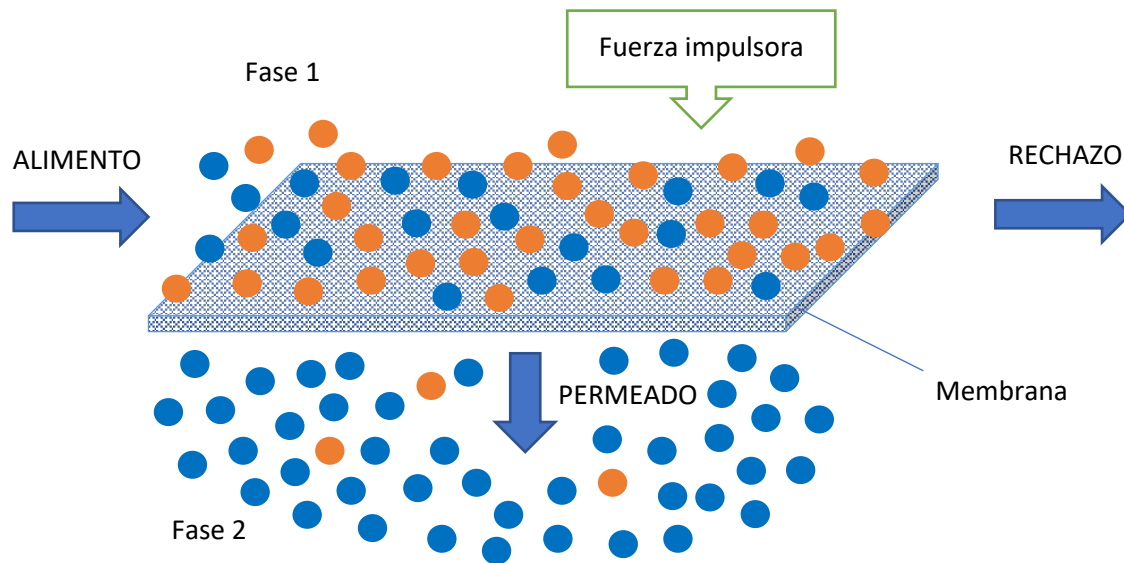


Figura 6. Representación gráfica del funcionamiento de una membrana.

La fuerza impulsora es la responsable de efectuar el transporte selectivo a través de la membrana. Ésta actúa en la parte de la alimentación y es proporcional al flujo de permeado de acuerdo con la Ecuación 1:

$$\text{Ecuación 1} \quad J_p = -A \cdot \frac{dX}{dx}$$

Donde J_p es el flujo de permeado, A es un coeficiente fenomenológico y dX/dx es la fuerza impulsora.

Como se explicará en el siguiente apartado 3.3.2, existen diferentes procesos de membranas según la fuerza impulsora. Este trabajo se centra en aquellos procesos donde la fuerza impulsora es la presión transmembranal, concretamente, en la ultrafiltración. La presión transmembranal (TMP) se define según la Ecuación 2 (Hausmann et al., 2013):

$$\text{Ecuación 2} \quad TMP = \frac{P_A + P_R}{2} - P_p$$

Donde P_A es la presión del alimento (bar), P_R la presión del rechazo (bar) y P_p la presión del permeado (bar).

En consecuencia, cuando la fuerza impulsora es un gradiente de presión entre ambos lados de la membrana, la Ecuación 3 se expresa del siguiente modo:

$$\text{Ecuación 3} \quad J_p = K \cdot TMP$$

Siendo K la permeabilidad hidráulica de la membrana ($L/(h \cdot m^2 \cdot \text{bar})$). Esta es la Ley de Darcy para el transporte a través de una membrana porosa.

3.3.2. Tipos de procesos de membranas

Según la fuerza impulsora existen diferentes procesos de membranas. Los diferentes tipos se muestran en la Tabla 1.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

Tabla 1. Procesos de membranas según la fuerza impulsora, obtenida de (Álvarez Blanco & Mendoza Roca, 2018).

Proceso	Fase 1	Fase 2	Fuerza impulsora
Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF), Ósmosis inversa (OI)	Líquido	Líquido	Presión transmembranal
Diálisis	Líquido	Líquido	Concentración
Electrodiálisis	Líquido	Líquido	Potencial electroquímico
Pervaporación	Líquido	Vapor	Presión de vapor
Separación de gases	Gas	Gas	Presión de vapor

Este trabajo se va a centrar en los procesos donde la fuerza impulsora es la presión transmembranal, concretamente en los procesos de ultrafiltración. En la Tabla 2 se muestran las características de estos procesos.

Tabla 2. Características de los procesos de membranas donde la fuerza impulsora es la presión transmembranal, obtenida de (Álvarez Blanco & Mendoza Roca, 2018).

Proceso	Tamaño de poro (μm)	Presión transmembranal (bar)	J_p ($\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$)
Microfiltración	0.1 – 10	0.5 – 2	> 200
Ultrafiltración	0.005 – 0.05	0.5 – 5	5 – 200
Nanofiltración	0.0005 – 0.005	5 – 15	5 – 80
Ósmosis inversa	< 0.001	5 – 80	5 – 50

3.3.3. Parámetros característicos

- MWCO (Umbral de corte molecular)

El umbral de corte molecular de una membrana es el peso molecular del componente que es rechazado en un 90%. Se mide en Dalton (g/mol).

- Densidad de flujo de permeado (J_p)

La densidad de flujo de permeado representa el paso del disolvente a través de la membrana por unidad de superficie y se determina con la Ecuación 4:

Ecuación 4
$$J_p = \frac{Q_p}{\text{Área}}$$

Donde J_p es la densidad de flujo de permeado ($\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$), Q_p es el caudal de permeado (L/h) y Área es la superficie de la membrana (m^2).

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

– Coeficiente de rechazo (R_i)

La capacidad de rechazo de una membrana a un componente se determina mediante el coeficiente de retención o rechazo, que se obtiene con la Ecuación 5 (Hausmann et al., 2013):

$$\text{Ecuación 5} \quad R_i = 1 - \frac{C_{P(i)}}{C_{A(i)}}$$

Donde R_i es el rechazo a dicho componente, $C_P(i)$ es la concentración del componente en el permeado (ppm) y $C_A(i)$ es la concentración del componente en el alimento (ppm).

– Índice de conversión (η)

La conversión del proceso de membranas se define como un rendimiento. Se determina con la Ecuación 6.

$$\text{Ecuación 6} \quad \eta(\%) = \frac{Q_P}{Q_A} \cdot 100$$

Donde Q_P es el caudal de permeado (L/h) y Q_A el caudal de alimento (L/h).

– Factor de reducción de volumen (FRV) y factor de concentración (FC)

El factor de reducción de volumen se define según la Ecuación 7.

$$\text{Ecuación 7} \quad FRV = \frac{Q_A}{Q_R} = \frac{V_A}{V_R}$$

Donde Q_R es el caudal de rechazo (L/h), Q_A el caudal de alimento (L/h), si el proceso es continuo y V_F es el volumen final o de rechazo (L) y V_0 es el volumen inicial o de alimento (L) si el proceso es discontinuo.

El factor de concentración se define según la Ecuación 8.

$$\text{Ecuación 8} \quad FC = \frac{C_R}{C_A}$$

Donde C_R es la concentración del rechazo (ppm) y C_A la concentración del alimento (ppm).

Estos dos parámetros representan el nivel de concentración alcanzado en el proceso.

3.3.4. Polarización por concentración

La polarización por concentración es un fenómeno habitual en los procesos de separación por membranas. Consiste en un aumento de la concentración de soluto en la superficie de la membrana debido al transporte convectivo. El disolvente atraviesa la membrana y el soluto queda retenido, generándose un gradiente de concentración en las proximidades de ésta.

Si se trabaja a presiones elevadas, se puede alcanzar una concentración límite en la superficie de la membrana y se forma una “capa gel”. En ese caso, un aumento de la presión se traduce en un aumento del espesor de dicha capa y no en un incremento de la densidad de flujo de permeado.

Algunos métodos para reducir este fenómeno son: reducir la concentración de la alimentación, trabajar con presiones bajas o aumentar la temperatura para favorecer la difusión de los solutos hacia el seno de la disolución, o aumentar la velocidad tangencial del alimento para generar turbulencia en las proximidades de la membrana y arrastrar los solutos.

3.3.5. Parámetros de influencia

En este subapartado se describen los efectos que tienen las condiciones de operación en los procesos de membranas (Álvarez Blanco & Mendoza Roca, 2018):

- Velocidad tangencial. Es la velocidad que presenta la corriente de alimento que entra a la membrana de forma tangencial. Un aumento de la velocidad tangencial implica una mayor turbulencia, reduciendo así los efectos de la polarización por concentración. En consecuencia, se obtiene un aumento del flujo de permeado. Sin embargo, aumentar la velocidad tangencial supone una mayor pérdida de carga en el módulo y un aumento en costes energéticos.
- Concentración del alimento. Normalmente, este parámetro depende de cada aplicación. Un aumento en la concentración del alimento aumenta la viscosidad y la presión osmótica de la disolución, e implica una mayor probabilidad de ensuciamiento, lo que disminuye el flujo de permeado.
- Temperatura. La temperatura tiene un efecto directo con la viscosidad de la disolución de alimento. Generalmente, al aumentar la temperatura disminuye la viscosidad y, por tanto, aumenta el flujo de permeado. En casos en los que existen compuestos termolábiles, un aumento de la temperatura puede provocar un mayor ensuciamiento.
- Presión transmembranal (fuerza impulsora). De forma general, siguiendo la Ley de Darcy (Ecuación 3), un aumento de la presión implica un aumento en el flujo de permeado ya que son directamente proporcionales. No obstante, la relación entre el flujo y la presión no es siempre lineal. Al aumentar la presión también aumenta el ensuciamiento, ya que el arrastre de solutos por convección hacia la membrana también se incrementa. En consecuencia, si se sigue aumentando la presión, se agrava el fenómeno de polarización por concentración, llegando, finalmente, a un límite donde se forma una “capa gel” y el flujo ya no depende de la presión. Un aumento de ésta solo produce un aumento del espesor de la “capa gel”. Para ver gráficamente este efecto se representa el flujo de permeado frente a la presión (Figura 7) donde se pueden diferenciar dos zonas. La primera, a bajas presiones, donde la relación es lineal y el proceso está controlado por la presión; y la segunda, a altas presiones, donde controla la transferencia de materia. En esta zona, solo se puede mejorar el flujo de permeado aumentando la temperatura y/o la turbulencia o disminuyendo la concentración.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

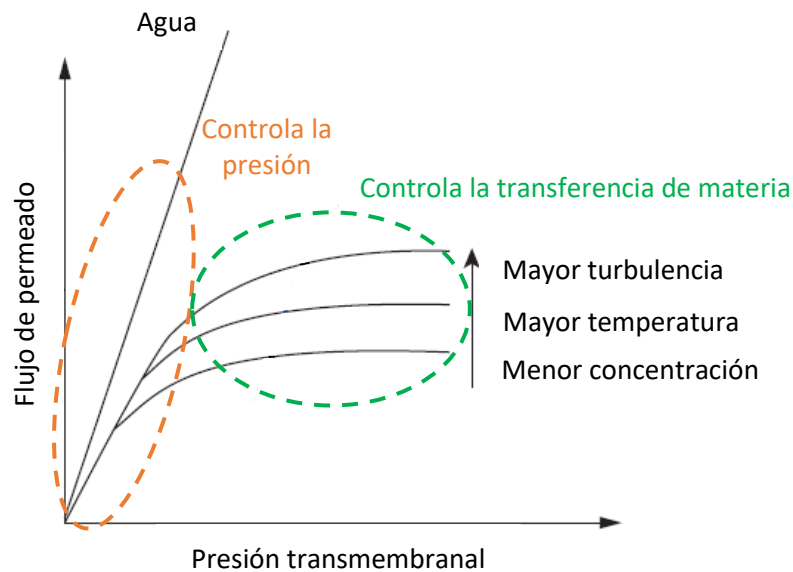


Figura 7. Efecto de la presión transmembranal sobre el flujo de permeado, modificada a partir de (Hausmann et al., 2013)

3.3.6. Propiedades de las membranas

A la hora de seleccionar una membrana, se tienen en cuenta las siguientes propiedades (Álvarez Blanco & Mendoza Roca, 2018; Hausmann et al., 2013):

- **Permeabilidad.** La permeabilidad de una membrana está relacionada con la productividad. Se representa con la densidad de flujo de permeado (J_p) (Ecuación 4) y es proporcional a la fuerza impulsora (Ecuación 1). Para conseguir una alta productividad, la permeabilidad de la membrana debe ser elevada. Los factores que influyen sobre la permeabilidad son:
 - Espesor de la membrana (inversamente proporcional)
 - Fuerza impulsora (directamente proporcional)
 - Tamaño y distribución de los poros de la membrana
 - Condiciones hidrodinámicas (velocidad tangencial de la alimentación)
 - Características de la corriente alimento (concentración, temperatura, viscosidad)
- **Selectividad.** La selectividad de una membrana es una propiedad clave que representa su capacidad para favorecer el paso de unas sustancias y rechazar otras, y se determina mediante el coeficiente de rechazo (Ecuación 5). Para seleccionar una membrana se desea que presente una alta selectividad.
- **Estabilidad.** Una membrana debe ser estable para soportar las condiciones de operación. En este sentido, se puede diferenciar:
 - Estabilidad química: resistente a pH y compuestos químicos.
 - Estabilidad térmica: resistente a la temperatura.
 - Estabilidad mecánica: resistente a la presión de operación.

3.3.7. Tipos de membranas

Las membranas pueden ser de diferentes tipos y se pueden clasificar en función de los siguientes parámetros (Álvarez Blanco & Mendoza Roca, 2018; Hausmann et al., 2013):

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

- Naturaleza. Existen membranas orgánicas e inorgánicas. Las membranas orgánicas o poliméricas son más económicas y sencillas de fabricar. Algunos ejemplos de polímeros empleados son acetato de celulosa, poliamidas aromáticas, poliacrilonitrilo o polisulfona. Por otro lado, las membranas inorgánicas son más caras, pero presentan una mayor resistencia química, térmica y mecánica. Las más utilizadas son las cerámicas, pero también pueden ser metálicas o de vidrio.
- Estructura. Las membranas pueden ser simétricas o asimétricas. Las membranas simétricas presentan una estructura isotrópica, mientras que las asimétricas tienen estructura anisotrópica. Éstas, a su vez, se distinguen en integrales, formadas por una sola capa, o compuestas. De forma general, las membranas compuestas están constituidas por una capa activa y una capa soporte apiladas. La capa activa es responsable del paso selectivo de sustancias y, por tanto, se sitúa en la zona del alimento, mientras que la capa soporte es porosa y proporciona consistencia a la membrana. En la Figura 8 se muestra un esquema de este tipo de membrana.

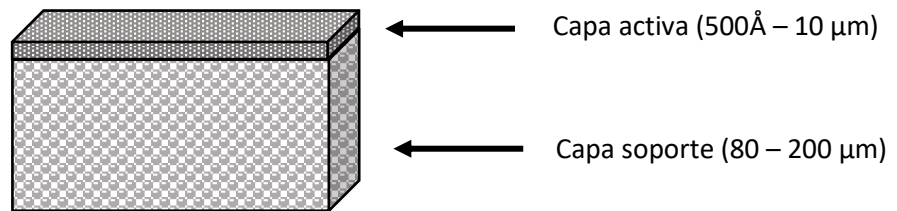


Figura 8. Esquema de la estructura de una membrana asimétrica compuesta.

- Geometría. Las membranas pueden tener diferentes formas. Las principales geometrías existentes son plana, tubular (diámetro interior > 2 mm) y fibra hueca o capilar (diámetro interior < 2 mm). Además, las membranas de geometría plana pueden colocarse enrolladas respecto a un tubo central para conseguir una configuración de arrollamiento en espiral.

3.3.8. Tipos de módulos

Un módulo de membranas es un dispositivo que alberga una o varias membranas en su interior. El módulo actúa de soporte, facilitando la entrada y salida de las corrientes. Según la configuración de las membranas utilizadas, se pueden emplear módulos de arrollamiento en espiral, planos, tubulares y de fibras huecas o capilares. Los módulos más utilizados en el proceso de ultrafiltración son los tubulares, por presentar menores problemas de obturación del canal de alimentación cuando se tratan corrientes con partículas en suspensión, y los de arrollamiento en espiral, que, aunque presentan dificultades en cuanto al ensuciamiento y la limpieza, su relación superficie/volumen es muy elevada. A diferencia de éstos, los módulos planos tienen menor utilidad por su baja relación superficie/volumen. Por último, los módulos de fibras huecas o capilares se emplean en aplicaciones donde existe una menor cantidad de partículas en suspensión (Carbonell Alcaina, 2017)

3.3.9. Ensuciamiento y limpieza de membranas

El ensuciamiento de las membranas es un fenómeno inevitable. Puede producirse en la superficie de la membrana o en el interior de los poros, siendo este último de mayor gravedad al ser más difícil de eliminar. Se pueden ensuciar las membranas por adsorción de las moléculas de soluto sobre la

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

superficie, por taponamiento de los poros, por depósitos o precipitaciones y por la formación de “capa gel”.

Las consecuencias del ensuciamiento de las membranas son visibles y afectan directamente a la eficacia del proceso (Álvarez Blanco & Mendoza Roca, 2018):

- Baja productividad por la disminución del flujo de permeado.
- Disminuye la selectividad, porque aumenta la concentración en el permeado (Ver Ecuación 5).
- Mayor pérdida de carga, que se traduce en un aumento en la caída de presión en el módulo.

Para prevenir y reducir el ensuciamiento se realizan limpiezas. Para ello, las limpiezas deben ser efectivas y realizarse con la frecuencia adecuada. Se puede diferenciar entre:

- Métodos físicos. Por ejemplo, flujo forzado en sentido contrario (retrolavado o backwashing), limpieza por ultrasonidos o promotores de turbulencia.
- Métodos químicos. Las limpiezas químicas son más efectivas que las físicas, pero presentan un mayor impacto ambiental por el uso de reactivos. Existen tres tipos:
 - Limpieza ácida: para precipitados inorgánicos.
 - Limpieza básica o alcalina: para eliminar materia orgánica.
 - Desinfectantes o biocidas: para ensuciamiento de tipo biológico.

3.3.10. Aplicaciones de las membranas

La separación por membranas se emplea en numerosas aplicaciones, que pueden resumirse en tres grupos:

- Purificación: proceso donde se eliminan las impurezas de la corriente alimento, ya sea en la corriente de rechazo o de permeado.
- Concentración: proceso que busca aumentar la concentración de un componente eliminando el disolvente en la corriente de permeado.
- Fraccionamiento: separación de los componentes de una mezcla en corrientes diferentes.

La aplicación de la tecnología de membranas en procesos de separación presenta numerosas ventajas frente a las técnicas convencionales. Si se compara la filtración convencional con la separación por membranas, la principal diferencia es la dirección del flujo de entrada. En la filtración convencional la entrada del alimento es transversal al medio filtrante, mientras que en la mayoría de aplicaciones con membranas, el flujo es tangencial a la superficie. De esta manera se reduce el ensuciamiento y la formación de torta que bloquea los poros.

Las principales ventajas de los procesos de membranas son:

- Tecnología limpia
- Posibilidad de trabajar en continuo
- Coste energético bajo (sin cambio de fase)
- Operación a temperaturas moderadas
- Procesos automatizables
- Amplia aplicabilidad
- Equipos compactos y modulares

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

No obstante, presentan algunos inconvenientes:

- Ensuciamiento de las membranas (reducción de permeabilidad y vida útil)
- Coste de las membranas elevado
- Baja selectividad en ciertas aplicaciones
- Algunos materiales son sensibles a oxidantes, a la temperatura y a efectos mecánicos.

3.3.10.1. Aplicación de la tecnología de membranas en la purificación de compuestos fenólicos a partir de extractos líquidos del alperujo

La tecnología de membranas se ha empleado en diversos estudios para recuperar y purificar los compuestos fenólicos presentes en los residuos generados en el proceso de producción de aceite de oliva. La bibliografía se centra en las corrientes líquidas obtenidas como agua residual en los procesos de dos y tres fases (especialmente en el de tres fases, por el elevado volumen generado), mientras que los estudios relativos a la purificación con membranas de los extractos líquidos obtenidos a partir del alperujo son muy escasos. El único trabajo del que se tiene constancia es un estudio realizado en la Universidad de Patras (Grecia) en el que se emplearon membranas para aislar y purificar los compuestos fenólicos totales (TPC) presentes en el alperujo. Para ello, primero realizaron un estudio de optimización para determinar las mejores condiciones de extracción (disolventes, temperatura y duración). Seguidamente, se llevó a cabo el proceso de membranas en una planta piloto compuesta por tres tipos de membranas en serie: ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa, como se muestra en la Figura 9.

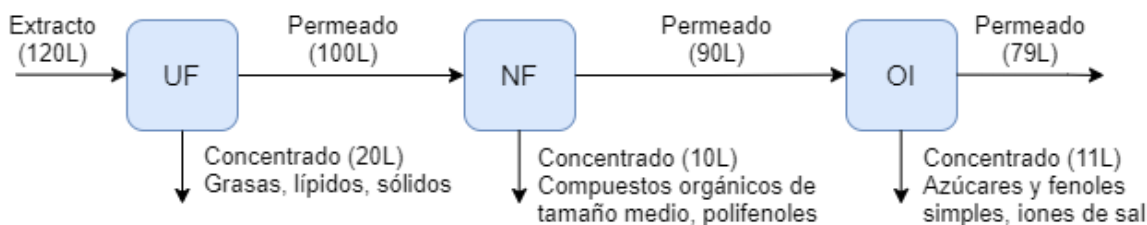


Figura 9. Diagrama de bloques del experimento en la planta piloto de membranas llevado a cabo por (Sygouni et al., 2019)

El proceso de extracción sólido-líquido para obtener el extracto alimento del proceso se realizó con agua como disolvente para abaratar costes y una relación 1:20 (m/v) para reducir el ensuciamiento de las membranas. Para la ultrafiltración se empleó una membrana cerámica (Zirconia) con un tamaño de poro de 100 nm y un área de 0.36 m². En la nanofiltración se empleó una membrana en espiral de poliamida aromática y un MWCO de 800 Da. La membrana de ósmosis inversa también era espiral y presentaba un rechazo del 99% (NaCl). El proceso se realizó por lotes y la corriente de rechazo obtenida se recirculaba al tanque alimento, mientras que el permeado se recogía en un tanque diferente para luego constituir el alimento de la siguiente etapa. Después de cada ensayo se limpiaban las membranas durante media hora con una disolución de NaOH (1N) y posteriormente se enjuagaban con agua hasta obtener valores de pH neutros. Las presiones de operación de los ensayos fueron 2bar (UF), 10 bar (NF) y 30 bar (OI) (Sygouni et al., 2019). Los resultados de concentración de compuestos fenólicos obtenidos del experimento en la planta piloto se muestran en la Figura 10.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

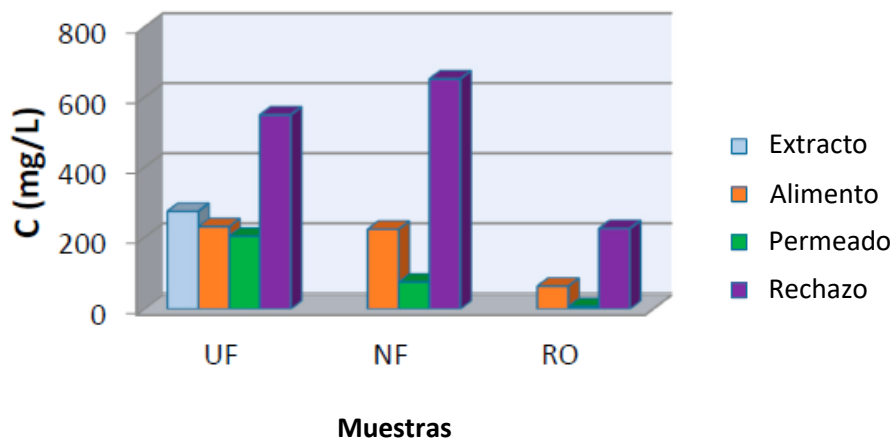


Figura 10. Concentración (mg/L) de compuestos fenólicos totales en las corrientes obtenidas en el experimento en la planta piloto realizado por (Sygouni et al., 2019)

A la vista de los resultados mostrados en la Figura 10, se observa que en las corrientes de rechazo de las etapas de UF y NF se recoge una gran cantidad de compuestos fenólicos, 550 y 652 mg/L, respectivamente, mientras que en el rechazo de la etapa de OI la concentración es mucho más baja, 225 mg/L. Además, los compuestos fenólicos retenidos en la OI son los de menor peso molecular, ya que se han eliminado los de mayor peso en las etapas anteriores. La concentración de compuestos fenólicos en la corriente de permeado final (saliente de la OI) fue de 7 mg/L, lo que indica una elevada eficiencia del sistema por la alta recuperación de estos compuestos en las corrientes de rechazo. En consecuencia, la corriente de permeado final, prácticamente libre de compuestos orgánicos, podría ser apta para riego o reutilizarse en la almazara (Sygouni et al., 2019)

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología empleada en el desarrollo del trabajo en el laboratorio, describiendo detalladamente los pasos seguidos y los equipos empleados.

4.1. ALIMENTACIÓN EMPLEADA

Las muestras de alimento empleadas para la planta de ultrafiltración son de alperujo proveniente de la campaña de recogida de la aceituna 2020-2021, concretamente, de la almazara de la Cooperativa San Isidro de Segorbe (Valencia). Cuando se recibieron las muestras, se almacenaron a 5°C para evitar la proliferación de microorganismos que pudiesen contaminar las muestras de alperujo.

Para preparar la alimentación, se realiza una extracción sólido-líquido para extraer del alperujo sólido los compuestos fenólicos. La cantidad de alperujo usada en cada extracción es de 300 g.

4.1.1. Extracción asistida por ultrasonidos

El primer paso es realizar la extracción sólido-líquido para extraer los compuestos fenólicos del alperujo. La extracción se realiza mediante la técnica UAE (Extracción asistida por ultrasonidos). La fase sólida es el alperujo y el disolvente empleado es agua ultrapura. Previamente, en el proyecto de investigación, se han hallado las mejores condiciones de operación para llevar a cabo la extracción, las cuales se han utilizado para realizar la extracción sólido-líquido en este TFM. Por ello, para llevar a cabo la extracción, se ha fijado la temperatura del baño de ultrasonidos en 40°C y el tiempo de extracción en 45 minutos. La frecuencia empleada es de 37 kHz y la potencia 220W.

El equipo de ultrasonidos empleado es de la marca Elma, concretamente, el modelo Elmasonic P 70 H, mostrado en la Figura 11.



Figura 11. Equipo de ultrasonidos Elmasonic P 70 H (Elma)

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

El medio de reacción es una mezcla de alperujo en agua al 1:10 (m/v), es decir, se añaden 300 g de alperujo en 3L de agua ultrapura. Para ello, primero se introducen los 3L en el baño y se establece la temperatura del extractor en 40°C. Para homogeneizar la temperatura del medio y la mezcla sólido-líquido, se introducen dos varillas agitadoras en los laterales, que giran a una velocidad de 200 rpm. Por otro lado, para ayudar a controlar las fluctuaciones de la temperatura, se introduce una sonda conectada a un sistema de refrigeración, formado por un baño termostático y un refrigerador en espiral, que se coloca en la parte central del extractor. En la Figura 12 se puede observar el extractor en funcionamiento.

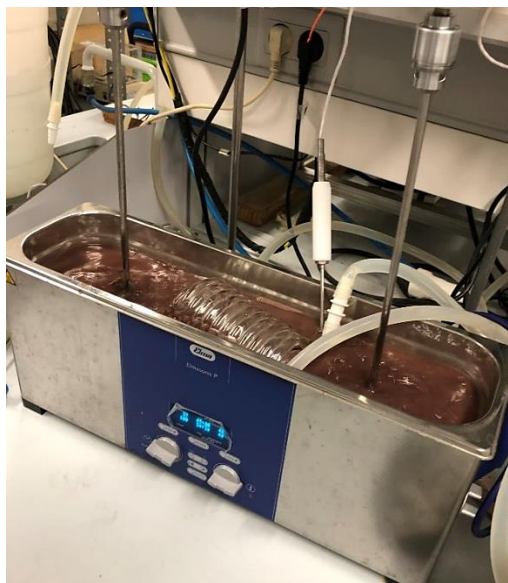


Figura 12. Imagen del proceso de extracción asistida por ultrasonidos.

Una vez finaliza el tiempo de extracción, se hace pasar la mezcla por un colador para eliminar los restos de sólidos más voluminosos (huesos principalmente).

En cada extracción se obtienen 3L de extracto. No obstante, debido a que se necesitan volúmenes superiores para los ensayos de ultrafiltración, se repite el proceso de extracción hasta obtener unos 6-9L de extracto.

4.1.2. Centrifugación

El objeto de la centrifugación es separar el extracto en dos fases: una líquida (agua + compuestos extraídos) y una sólida (sólidos en suspensión). La centrífuga empleada es de la marca Sigma, concretamente el modelo Sigma 6-16KS, mostrada en la Figura 13.

Los recipientes para centrifugar la muestra se rellenan con 400mL de extracto cada uno. En total, se pueden centrifugar 6 recipientes al mismo tiempo, por lo que es necesario realizar más de una centrifugación para tratar todo el extracto. Se realiza la centrifugación a 9600 rpm durante 10 minutos, además del tiempo de aceleración y parada.



Figura 13. Centrífuga Sigma 6-16KS (Sigma).

4.1.3. Filtración a vacío

Debido a la falta de compactación de las muestras en la centrífuga, es necesario realizar una filtración a vacío. El motivo principal de este paso es eliminar sólidos en suspensión no eliminados en la etapa de centrifugación para minimizar el ensuciamiento de las membranas de ultrafiltración, ya que los compuestos de interés son los polifenoles, e interesa reducir todo lo posible la presencia de otras partículas que contribuyen al ensuciamiento. Para ello, se emplea una bomba de vacío LABOPORT de KNF y filtros de celulosa de 60 μm .

Finalmente, el extracto centrifugado y filtrado, se almacena en una garrafa y se guarda refrigerado a 5°C para conservar los compuestos orgánicos presentes antes de los ensayos. El extracto obtenido se mantiene almacenado un máximo de 5 días.

4.2. PLANTA DE ULTRAFILTRACIÓN

En este apartado se describe la configuración y el funcionamiento de la planta de ultrafiltración empleada en el estudio.

La planta empleada es de Orelis (Francia). La disolución a tratar se introduce en el tanque de alimento (8L), que se encuentra refrigerado por una camisa conectada al sistema de refrigeración empleado en la extracción sólido-líquido. Por tanto, la sonda de temperatura ahora se introduce en el tanque de alimentación de la planta. Tras conseguir la temperatura deseada en el tanque, se bombea el alimento hacia el módulo de membranas. La bomba de la planta es de tipo desplazamiento positivo, de velocidad variable y la máxima presión que puede alcanzar es 4 bar.

Se emplea un módulo plano tipo Rayflow de Orelis (Francia) que puede albergar dos membranas planas con un área activa de 0,01292 m². La configuración de las membranas empleada para los ensayos es en paralelo. De cada una sale una corriente de rechazo y otra de permeado. La corriente de permeado de cada membrana se recoge en un vaso de precipitados, colocado en una balanza de precisión Kern (Alemania) (d=0.01 g). Mediante un ordenador se registran los datos en una hoja Excel y se obtiene, por diferencia de pesada, el flujo de permeado de cada membrana. Por otro lado, las corrientes de rechazo se juntan y se recirculan al tanque de alimento. El caudal y la presión transmembranal se

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

ajustan con ayuda del caudalímetro y los manómetros de entrada y de salida del módulo de membranas. En la Figura 14 se muestra un esquema de la planta de ultrafiltración y en la Figura 15 se puede ver una imagen real de ésta. Por último, en la Figura 16 se muestra el módulo de membranas Rayflow.

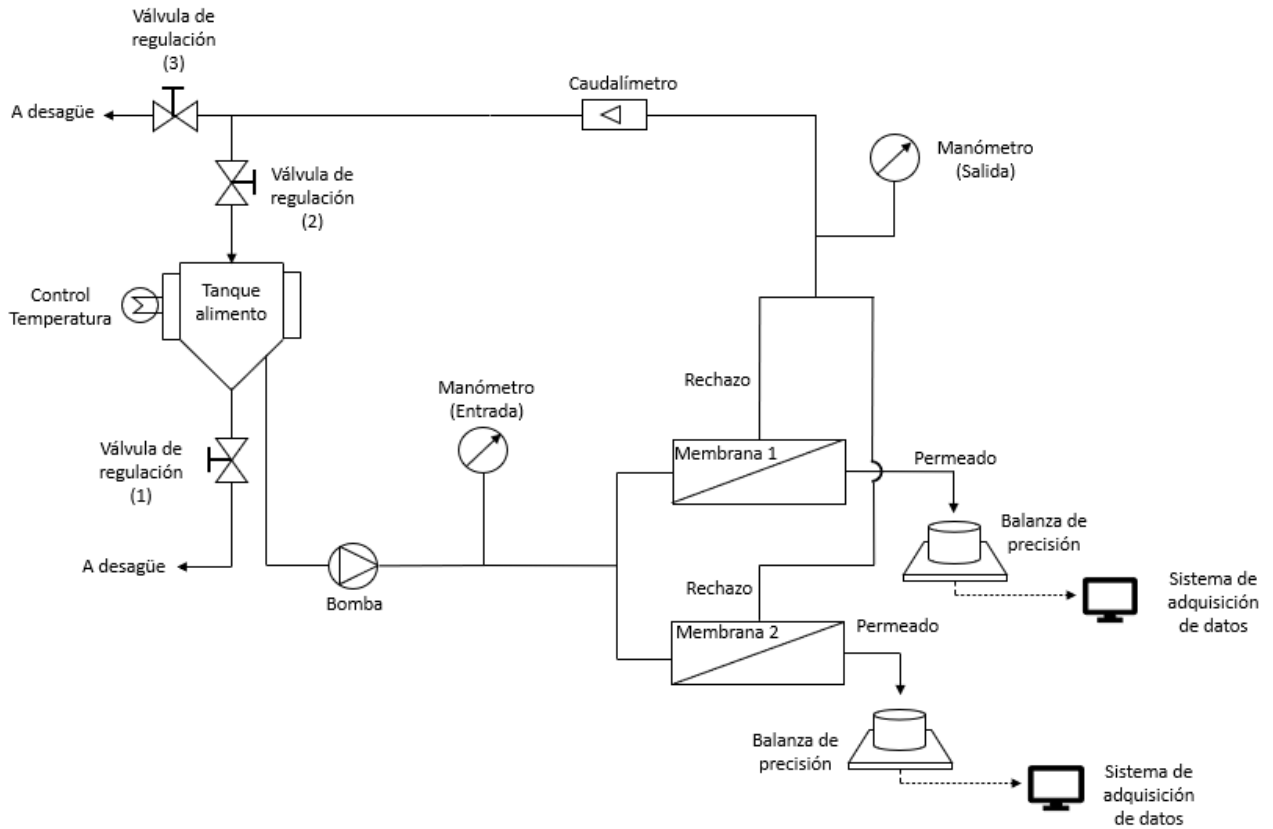


Figura 14. Esquema de la planta de ultrafiltración.



Figura 15. Imagen de la planta de ultrafiltración.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo



Figura 16. Módulo de membranas Rayflow.

4.3. MEMBRANAS UTILIZADAS

Para realizar los ensayos de ultrafiltración se han estudiado dos membranas planas de ultrafiltración orgánicas y asimétricas. Ambas membranas son del mismo fabricante, Microdyn-Nadir, y presentan diferente tamaño de poro y diferente material: UH030 y UP005. En la Tabla 3 se muestran las especificaciones de cada una.

Tabla 3. Especificaciones de las membranas de estudio.

	UH030	UP005
Material	PESH ⁽¹⁾	PES ⁽²⁾
Material soporte	PE ⁽³⁾ /PP ⁽⁴⁾	PP
Nominal MWCO⁽⁵⁾ (kDa)	30	5
Permeabilidad (LMH/bar)	>35	>10
Espesor (µm)	210 – 250	210 – 250
Rango pH	0 – 14	0 – 14

(1) Polietersulfona hidrofílica

(2) Polietersulfona

(3) Polietileno

(4) Polipropileno

(5) Umbral de corte molecular (Molecular Weight Cut-Off)

Con el tiempo se observó que la membrana UH030 presentaba un comportamiento inestable ante cambios de presión y se decidió sustituirla por una nueva, obtenida del mismo pliego que la inicial. En la Figura 17 se muestra cómo se encontraban las membranas en el momento en el que se cambió la UH030 inicial por la nueva.



Figura 17. Imagen de las membranas UH030 (izquierda) y UP005 (derecha) al cambiar la membrana UH030 por una nueva.

4.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.4.1. Acondicionamiento y compactación de las membranas

Inicialmente, es necesario hidratar las membranas. Para ello, se dejaron sumergidas en agua ultrapura durante 24 horas. Seguidamente, tras montar el módulo con las dos membranas de estudio, se realizó la compactación, principalmente por dos motivos. El primero es acondicionar las membranas para asegurar un comportamiento estable para las presiones que se aplicarán en los ensayos experimentales posteriores. Y, en segundo lugar, eliminar los posibles restos de conservantes que tienen las membranas. Las condiciones se mantienen durante un mínimo de 3 horas, siempre que el flujo sea estable. La compactación inicial se realizó a 2.1 bar y 2,6 m/s durante 3 horas.

4.4.2. Permeabilidad inicial

El primer ensayo consiste en determinar la permeabilidad inicial de las membranas al agua. Para ello, se realizó un ensayo con agua ultrapura, a 1 m/s, y se varió la presión transmembranal (TMP). Concretamente, se aplicaron cuatro presiones entre 0.5 y 2 bar, manteniendo cada valor durante media hora. De esta forma, se obtuvo una recta con 4 puntos, correspondientes a la permeabilidad al agua para cada presión. De la pendiente de esta recta se obtuvo la constante de permeabilidad al agua de cada membrana, acorde con la ley de Darcy, según la Ecuación 3.

Finalmente, cabe destacar que las membranas deben conservarse siempre en agua ultrapura, por lo que, después de cada operación, se deja la planta de ultrafiltración con agua limpia.

4.4.3. Ensayos experimentales

Para realizar el estudio se probó un rango de velocidades entre 0.5 y 3.5 m/s, aplicando tres presiones diferentes para cada una y manteniendo constante la concentración de la alimentación mediante la recirculación del rechazo y el permeado. Se comenzó por una velocidad intermedia de 1.5 m/s. A la vista de los resultados, que se muestran en el Capítulo 5. Resultados, se concluyó que no resultaba adecuado seguir probando velocidades inferiores. Por otro lado, para las velocidades superiores a 1.5 m/s, no fue posible alcanzar las presiones de 2.5 bar y 3.5 bar, ya que el módulo que alberga las membranas presentaba fugas. En consecuencia, los ensayos realizados son los mostrados en la Tabla 4.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

Tabla 4. Ensayos realizados en la planta de ultrafiltración.

Velocidad tangencial (m/s)	TMP (bar)	Configuración	Membrana
1.5	0.75	Dos membranas en paralelo	UH030 inicial y UP005
	1.5*		UH030 inicial y UP005
	2.5		UH030 nueva y UP005
2.5	0.75	Una sola membrana	UH030 nueva / UP005
	1.5		UH030 nueva / UP005
3.5	0.75	Una sola membrana	UH030 nueva / UP005
	1.5		UH030 nueva / UP005

(*) Para comprobar la repetibilidad de la membrana UH030 inicial con la nueva se repitió este ensayo.

Para poder alcanzar las velocidades de 2.5 y 3.5 m/s ha sido necesario realizar los ensayos por separado para cada membrana, ya que con la configuración en paralelo no era posible alcanzar dichas velocidades.

Para realizar los ensayos se fijó una temperatura de 20°C. Como el extracto se guarda en nevera, se aumenta su temperatura hasta la de operación con ayuda del encamisado y de una resistencia eléctrica que se introduce en el tanque. Una vez obtenida la temperatura, se debe extraer el agua que había inicialmente en la planta para evitar que se diluya el extracto. Para comenzar el ensayo, se ajustan el caudal y la presión según las condiciones dadas. Es importante controlar continuamente la temperatura y ajustarla cuando sea necesario con el sistema de refrigeración.

Cada ensayo tiene una duración mínima de 3h y para cada membrana se toman dos muestras de permeado: una a la mitad del ensayo y otra al final, en tubos Falcon de 50 mL. El tiempo se estableció en 3h porque se debe alcanzar el estado quasi-estacionario.

Tras tomar la última muestra de permeado, si el flujo es estable, se detiene la planta y finaliza el ensayo. En el caso de que se pueda reutilizar el extracto, se guarda en una garrafa y se almacena en la nevera.

Una vez finalizados los ensayos de la Tabla 4, se seleccionó la membrana y las condiciones de operación más adecuadas, en base a los resultados obtenidos de flujo de permeado y rechazo, y se realizó un ensayo a concentración. El objetivo de este ensayo es simular unas condiciones de operación más cercanas a las que se utilizan en la industria para obtener unos resultados más representativos. El modo de operación es similar al resto de ensayos, pero en este caso, no se recirculó el permeado al tanque alimento, concentrándose así la corriente de alimentación. El tiempo del ensayo fue mucho más elevado, ya que el volumen del tanque alimento debía reducirse significativamente, siendo el objetivo alcanzar un valor de FRV en torno a 2. Esto se explicará detalladamente en el Capítulo 5. Resultados.

4.5. LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS

4.5.1. Protocolo de limpieza

Después de cada ensayo con el extracto, se realiza una limpieza de las membranas con el objetivo de recuperar la permeabilidad inicial. La limpieza se considerará válida si se consigue recuperar la permeabilidad en al menos un 90% respecto de la inicial.

Fue necesario determinar el protocolo de limpieza más adecuado. Inicialmente, se probó una limpieza solo con agua, pero no fue posible recuperar la permeabilidad, para lo que fue necesario adicionar un detergente, concretamente, P3-Ultrasil 115 de Ecolab. Emplear un detergente conlleva unos inconvenientes, como un gasto adicional y un impacto en el medio ambiente superior al del agua.

A continuación, se describen brevemente las limpiezas que se han realizado hasta hallar el protocolo adecuado. En el Capítulo 5. Resultados se mostrarán detalladamente los resultados alcanzados con cada protocolo de limpieza ensayado.

Tras el ensayo a 1.5 m/s y 0.75 bar:

- 1h. Limpieza con agua ultrapura a temperatura ambiente (1.5m/s, 0.75 bar)
- 1h. Limpieza con agua ultrapura a 35°C (1.5m/s, 0.75 bar)
- 1h. Limpieza con disolución de P3-Ultrasil 115 en agua ultrapura 1% (v/v) a temperatura ambiente y enjuague con agua a 35°C (1.5m/s, 0.75 bar)

(En este punto, la membrana UP005 sí recuperó la permeabilidad, pero la membrana UH030 no. Por tanto, continuó el desarrollo del protocolo de limpieza para recuperar la permeabilidad de la membrana UH030).

- 1h. Limpieza con disolución de P3-Ultrasil 115 en agua ultrapura 1% (v/v) a 35°C (1.5m/s, 0.75 bar)
 - Etapa de limpieza en profundidad de la planta de ultrafiltración. Tras observar que salían residuos gelatinosos del interior de la planta, se realizó un enjuague exhaustivo para eliminar dichos restos. A partir de este punto, se decidió reducir la presión aplicada en las limpiezas con el fin de evitar posibles fenómenos de ensuciamiento derivados de restos presentes en la planta.
- 1h. Limpieza con disolución de P3-Ultrasil 115 en agua ultrapura 1% (v/v) a 40°C (1.5m/s, 0.5 bar)

Se recuperó la permeabilidad para ambas membranas y se realizó el siguiente ensayo. Tras el ensayo a 1.5 m/s y 1.5 bar:

- 1h 30min. Limpieza con disolución de P3-Ultrasil 115 en agua ultrapura 1% (v/v) a 40°C (1.5m/s, 0.5 bar) (Con 1h no fue suficiente)

Tras el ensayo a 1.5 m/s y 2.5 bar:

- 1h. Limpieza con disolución de P3-Ultrasil 115 en agua ultrapura 1% (v/v) a 40°C (1.5m/s, 0.5 bar)

Al observar que se recuperaba la permeabilidad para las dos membranas, se eligió este último protocolo de limpieza como el más apropiado. La disolución de limpieza se guarda para reutilizarla en

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

la siguiente limpieza. Normalmente, presenta un color oscuro, propio de los restos de extracto que ha eliminado. Por ello, se suele utilizar en dos limpiezas consecutivas o, si no hay volumen suficiente, se elabora una nueva disolución y se mezcla con la ya usada.

A la vista de los resultados, que se mostrarán en detalle en el Capítulo 5. Resultados, se fue observando que los valores de permeabilidad al agua obtenidos tras las limpiezas eran cada vez más elevados. Por dicho motivo, se decidió suavizar las condiciones de limpieza con el fin de proteger el polímero de la membrana. A partir del ensayo de 0.75 bar y 3.5 m/s para la membrana UH030, se cambiaron las condiciones de limpieza a 35°C y 0.7% (v/v), con resultados satisfactorios en la recuperación de la permeabilidad, como se comentará más adelante.

4.5.2. Enjuague de las membranas

Antes de la limpieza se realiza un aclarado de la instalación y de las membranas con agua para eliminar los restos de extractos de los equipos, así como la suciedad más débilmente adherida a la superficie de la membrana. Para ello, se hacen pasar 4L de agua destilada por la planta. De igual modo, después de cada limpieza es necesario eliminar los restos de la disolución de detergente. Para ello, se realiza un enjuague con agua de red, sin recirculación. Para que el enjuague sea eficiente, se monitoriza el pH durante el proceso. Primero se mide el pH del agua de red, en torno a 7.6. El pH de la disolución de limpieza se encuentra en torno a 12.5. Durante el enjuague, se toman muestras de la corriente de rechazo que va a desagüe y se mide su pH. El enjuague finaliza cuando se alcanza el pH del agua de red en la corriente saliente de la planta de ultrafiltración.

Por último, se enjuaga la planta con agua destilada, con el fin de eliminar los restos del agua de red y se vuelve a llenar la planta con agua destilada para el siguiente paso.

4.5.3. Recuperación de la permeabilidad

El último paso de la limpieza es comprobar si las membranas han recuperado, al menos, un 90% de la permeabilidad inicial. Para realizar el ensayo de permeabilidad, se fijaron las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura = 20°C
- Presión = 0.75 – 1.5 bar
- Velocidad tangencial = 1m/s

Mediante el registro de datos en el ordenador, se observó la evolución del flujo de permeado con el tiempo. El ensayo finalizó cuando el flujo permanecía estable.

4.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS CORRIENTES

Para realizar el seguimiento del proceso se realiza la caracterización de las corrientes de alimento y de permeado. Para cada ensayo experimental se recogieron dos muestras de permeado para cada membrana (1.5h y 3h). En el caso del ensayo a concentración, se tomaron muestras de las corrientes de permeado y rechazo para cada FRV.

En la caracterización se miden los siguientes parámetros:

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

- Sólidos totales. Para determinar los sólidos totales de la muestra se toma un volumen de 15 mL y se introduce en un bote de 30 mL, previamente pesado en una balanza de precisión Kern (Alemania) (d=0.1 mg). A continuación, se introduce en una estufa de J.P. Selecta (cód. 2000210, n.º serie: 0456102) durante 24 horas, a 105°C. Transcurrido el tiempo, se vuelve a pesar. La cantidad de sólidos totales se obtiene por diferencia de pesada.
- Demanda Química de Oxígeno (DQO). La DQO indica la cantidad de oxígeno disuelto que es necesario para oxidar la materia orgánica presente en la muestra. Se puede interpretar como la cantidad de materia orgánica presente en el extracto. Para cuantificar este parámetro se emplea un kit UN3316 de la marca Merck Chemicals, que incluye la hoja de instrucciones a seguir y los reactivos a utilizar.
- Color. La medición del color se realiza siguiendo la norma ISO 7887:2011. Para determinar el color se mide la absorbancia de la muestra a tres longitudes de onda: 436, 525 y 620 nm. El color se obtiene con la Ecuación 9:

$$\text{Ecuación 9} \quad \text{Color} = \frac{A_{436}^2 + A_{525}^2 + A_{620}^2}{A_{436} + A_{525} + A_{620}}$$

Para medir la absorbancia se ha empleado un espectrofotómetro Hach DR6000, mostrado en la Figura 18.



Figura 18. Espectrofotómetro Hach DR600 (Espectrofotómetro DR6000 | Hach España - Aspectos Generales | Hach).

- Conductividad. La conductividad hace referencia a la concentración de iones presentes en la muestra. Se determina con un conductímetro GLP 31+ de Crison (número de serie: 91310).
- pH. El pH evalúa la acidez de la muestra y se determina con un pHímetro GLP 21+ de Crison (número de serie: 91904).
- Evaluación del perfil fenólico. Este parámetro es fundamental para este estudio, ya que se pretende recuperar y purificar los compuestos fenólicos presentes en el alperujo. Por tanto, analizar las concentraciones de polifenoles en las corrientes de alimento y permeado es un punto clave para seleccionar una membrana y unas condiciones de operación óptimas. Los compuestos fenólicos presentes en las muestras se determinan mediante cromatografía líquida de alta eficacia, acoplada a espectrometría de masas. Para ello, se emplea un cromatógrafo de líquidos (LC) acoplado al espectrómetro de masas (MS) mediante una

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

interfase de tipo *electrospray* (ESI). El analizador consiste en un cuadrupolo-tiempo-de-vuelo (qToF, por sus siglas en inglés). El equipo LC-ESI-qToF-MS de Agilent (modelo G6546A, serie SG1946E201) se muestra en la Figura 19.



Figura 19. Equipo LC-ESI-qToF-MS utilizado para la caracterización del perfil fenólico.

Debido a la alta sensibilidad del equipo LC-ESI-qToF-MS, las muestras deben ser lo más puras posible. Por ello, las muestras de alimento se filtran, mediante filtros de jeringa Fisherbrand (0,2 μm) de PES. Además, se diluyen con agua ultrapura (20-50% v/v) para ajustar la concentración al rango lineal del método cromatográfico y no saturar el detector.

- Método de Folin-Ciocalteu. Se trata de una técnica para determinar el contenido total de compuestos fenólicos. Consiste en añadir a la muestra de estudio el reactivo de Folin-Ciocalteu, formado por molibdato de sodio y wolframato de sodio en ácido fosfórico. En medio básico, este reactivo de color amarillo reacciona con los fenoles y polifenoles contenidos en la muestra y da lugar a un compuesto de color azul (Cicco et al., 2009). La reacción que tiene lugar es de tipo redox: los compuestos fenólicos se oxidan, reduciendo al reactivo de Folin-Ciocalteu. Para ello, es necesario agitar la muestra durante 3 minutos y, posteriormente, añadir carbonato de sodio (20%, m/v) y dejar reaccionar en ausencia de luz durante 1 hora. Transcurrido el tiempo, se mide la absorbancia con el espectrofotómetro de la Figura 18 a 765 nm. Esta medida se cuantifica con una recta patrón elaborada a partir de disoluciones de tirosol y se determinan los compuestos fenólicos totales de la muestra en mg de tirosol/L (considerando como si fuesen tirosol).

CAPÍTULO 5. RESULTADOS

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos de los ensayos realizados con las membranas de ultrafiltración UH030 y UP005. En primer lugar, se muestra la caracterización de la corriente de alimento. Seguidamente, se muestran los resultados de los ensayos de compactación y la determinación de la permeabilidad hidráulica inicial. A continuación, se presentan los resultados experimentales de los ensayos realizados a concentración constante, tanto los gráficos de flujo de permeado como los coeficientes de rechazo de los parámetros de estudio (color, sólidos totales, DQO y compuestos fenólicos). Tras el análisis de los resultados, se justifica la selección de las mejores condiciones de operación y se expone y analiza el ensayo a concentración, realizado con el fin de simular unas condiciones de operación más próximas a las de la industria. Finalmente, se muestra el desarrollo del protocolo de limpieza de las membranas de estudio y su evolución tras cada ensayo a lo largo del proyecto.

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CORRIENTE DE ALIMENTO

En el presente apartado se muestran las características de la corriente de alimento empleada. En la Tabla 5 se presentan los datos de la caracterización, obtenidos como el promedio de los diferentes extractos empleados.

Tabla 5. Datos de la caracterización de la corriente de alimento.

Color	2,092
Sólidos Totales (g/L)	7,437
DQO (mg/L)	11053,333
Compuestos fenólicos (mg/kg alperujo)	6800
<i>Fenoles simples</i>	61,586
<i>Secoiridoides</i>	2232,665
<i>Flavonoides</i>	4424,505
<i>Ácidos fenólicos y aldehídos</i>	80,354
<i>Lignanos</i>	0,890
pH	5,067
Conductividad (μS/cm)	1694,889

A la vista de los datos de la Tabla 5, se observa que la corriente de alimento empleada en el proceso presenta un color intenso y un alto poder de ensuciamiento, por su elevada concentración de sólidos totales y DQO.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

En cuanto a los compuestos fenólicos, se han diferenciado 5 familias químicas: lignanos, secoiridoides, fenoles simples, ácidos fenólicos y aldehídos y flavonoides, gracias al análisis mediante LC-ESI-qToF-MS. Un ejemplo de un cromatograma obtenido durante el análisis de un extracto acuoso de alperujo se puede observar en la Figura 20. Concretamente, corresponde a un extracto obtenido tras 45 minutos de agitación y aplicación de ultrasonidos, a 40°C. Las señales de la Figura 20 corresponden a cada uno de los iones extraídos presentes en la muestra analizada. Concretamente, en la figura se muestra un aumento entre los minutos 1 y 15 del cromatograma completo.

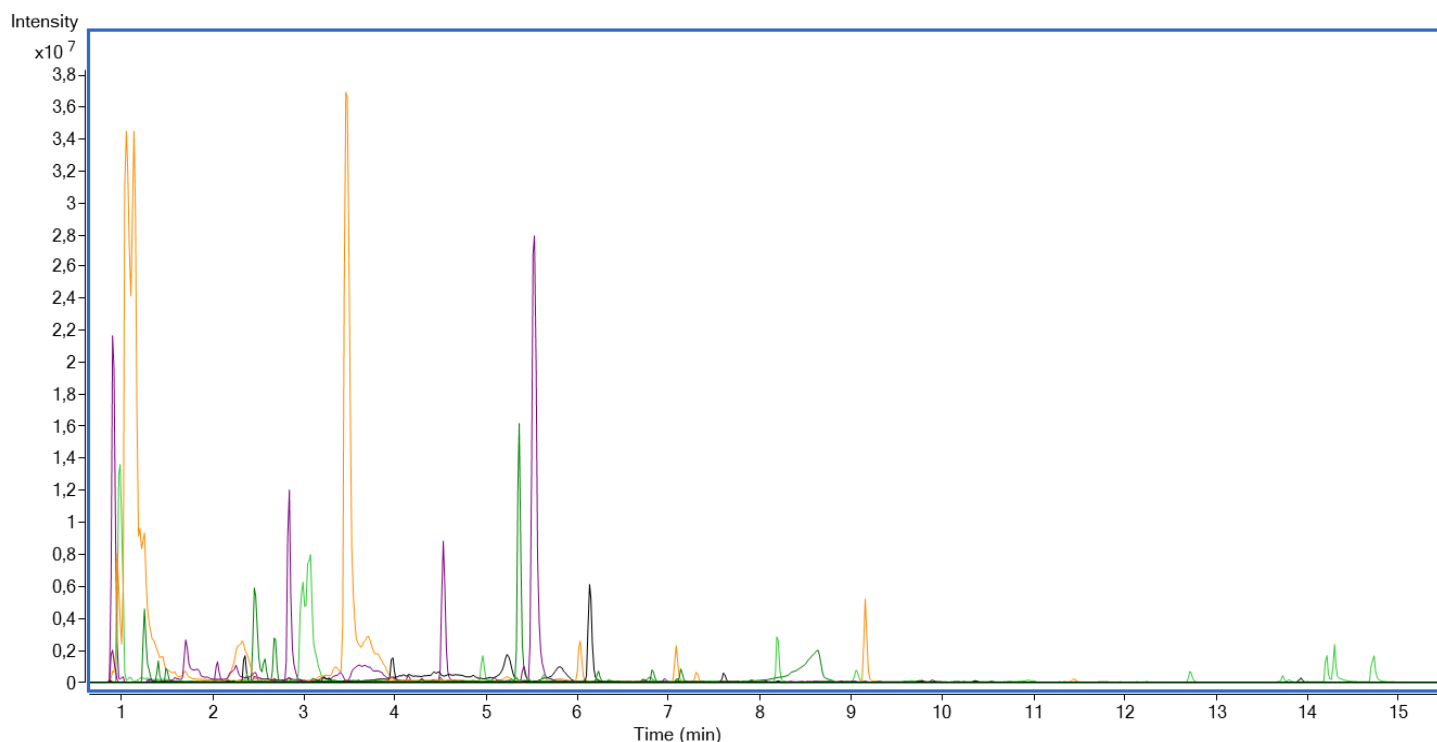


Figura 20. Ejemplo de cromatograma obtenido con el equipo LC-ESI-qToF-MS de un extracto acuoso de alperujo (250 rpm, 40 °C, 45 min).

Para observar mejor las variaciones de concentración de cada familia en la corriente alimento, se presenta el gráfico de la Figura 21. La concentración de compuestos fenólicos total es alta, de 6800 mg/kg alperujo (Tabla 5), siendo la familia predominante la de los flavonoides (Figura 21). Por otro lado, como cabía esperar por las características del alperujo (Ver apartado 3.1.3.1 Alperujo), el pH es ácido (5.067) y su conductividad, 1694.889 $\mu\text{S}/\text{cm}$, es elevada, si se tiene en cuenta que la conductividad del agua para consumo humano se encuentra entre 820 y 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Ajuntament de València).

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

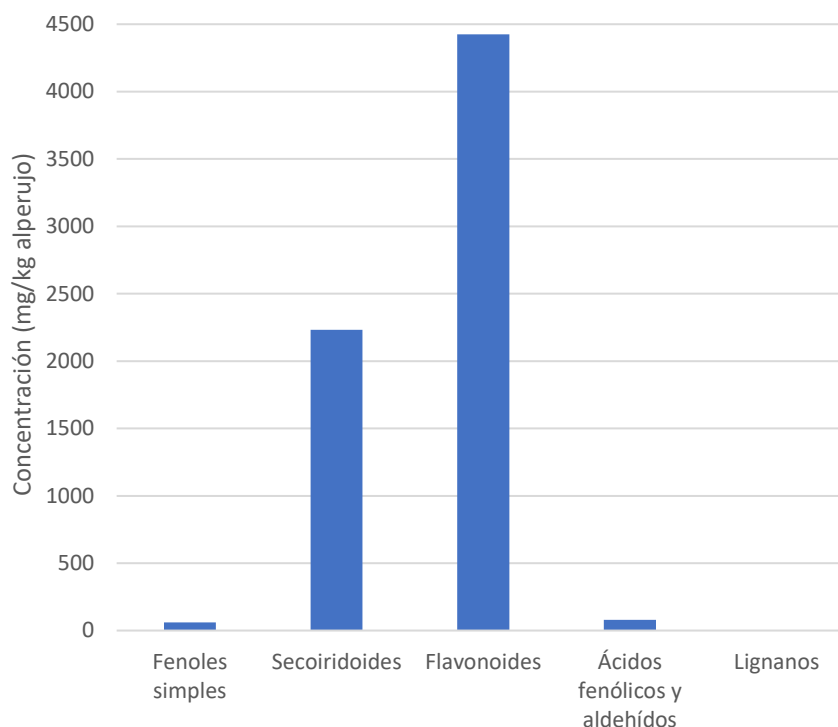


Figura 21. Concentración de las familias químicas de los compuestos fenólicos presentes en la corriente de alimento.

5.2. COMPACTACIÓN DE LAS MEMBRANAS

En este apartado se presentan los resultados de los ensayos de compactación de las membranas de estudio, representando la evolución de la densidad de flujo de permeado frente al tiempo. Como se comentó en el apartado 4.4.1 Acondicionamiento y compactación de las membranas, esta etapa tiene el objeto de retirar el conservante residual y acondicionar las membranas a las condiciones de operación más exigentes para asegurar que serán estables. En la Figura 22 se muestra la compactación de las membranas UH030 inicial y UH030 nueva.

La compactación se realiza a la presión máxima a la que se va a trabajar, para preparar la membrana para trabajar en dichas condiciones y comprobar su estabilidad. Aunque cabría esperar que los flujos de ambas membranas fueran similares, en la Figura 22 se observa que existe una clara diferencia. Esta diferencia se puede explicar por los siguientes aspectos:

- En la compactación de la nueva UH030, se aplicó una presión transmembranal ligeramente superior a la de la UH030 inicial (2.5 bar frente a 2.1 bar). Inicialmente, cuando se realizó la primera compactación, las membranas estaban colocadas en serie, y para la presión de 2.5 bar, la pérdida de carga en el módulo era muy elevada y aparecían fugas, por lo que no fue posible alcanzar dicha presión. Tras la compactación inicial se decidió cambiar la configuración a paralelo.
- En cualquier caso, si se comparan los valores de permeabilidad para el ensayo realizado con la membrana UH030 inicial y la UH030 nueva (usada para el reemplazo), se obtienen valores

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

de $152 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ y $173 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$, respectivamente. Estos valores son, en efecto, distintos, pero esperables cuando se trabaja con recortes de membranas planas debido al pequeño tamaño de dichos recortes.

- Por otro lado, cabe destacar que la planta de ultrafiltración presentaba suciedad interna, problema que no se detectó hasta probar el protocolo de limpieza. Por estos motivos, se justifica el menor flujo de la membrana UH030 inicial respecto de la nueva. Además, el hecho de que la planta presentara suciedad justifica la reducción del flujo de permeado con el tiempo en la membrana inicial (aproximadamente 50 unidades). Aunque la nueva UH030 muestra variaciones de flujo a lo largo del tiempo, éstas se encuentran en un rango más reducido. Dichas variaciones pueden ser debidas a fluctuaciones de la presión transmembranal ya que, a mayor presión, la inestabilidad de los manómetros se acentuaba. Por este motivo, el ensayo se alargó en el tiempo hasta que el flujo fue relativamente estable.

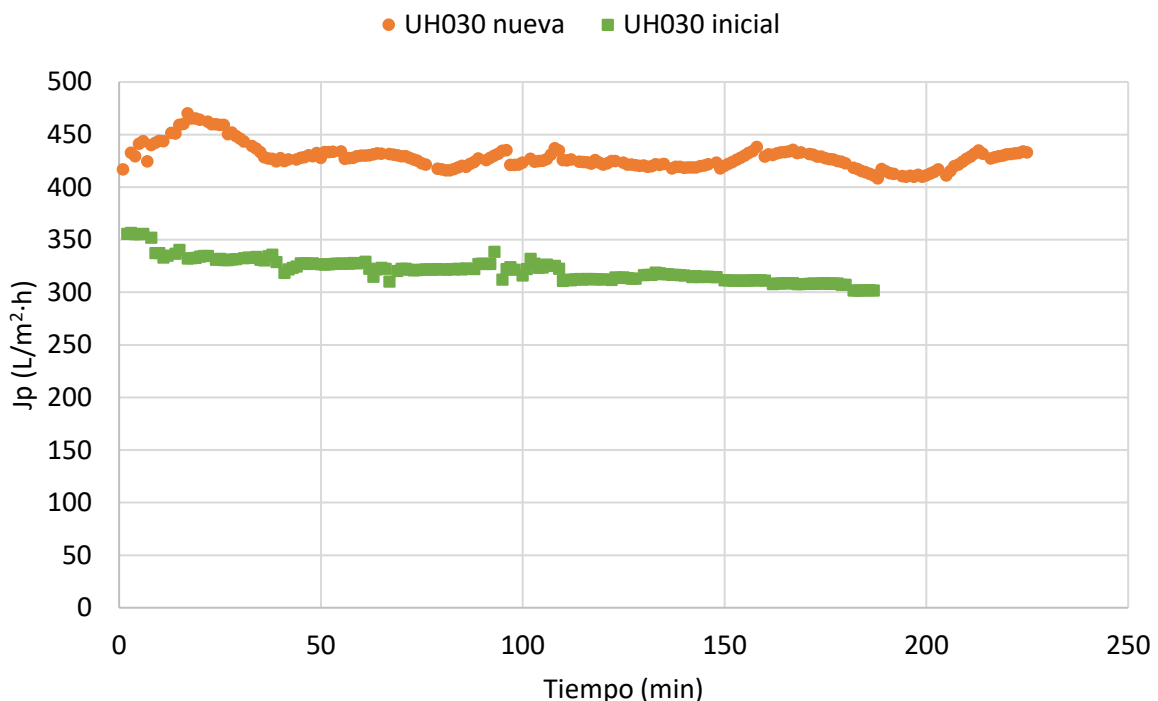


Figura 22. Compactación de las membranas UH030 inicial y UH030 nueva.

En la Figura 23 se muestra la compactación de la membrana UP005. En primer lugar, cabe destacar que el flujo de permeado de la membrana UP005 es muy inferior al de la UH030 debido a que presenta un tamaño de poro inferior, como se indicó en la Tabla 3. En este caso, se observa en la Figura 23 que el flujo de permeado, a diferencia de lo que ocurre para la membrana UH030, aumenta con el tiempo, aproximadamente en $10 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$, desde el inicio hasta el final del ensayo. Esto puede ser debido a que se está extrayendo el conservante de la membrana lentamente, ya que, al tener menor tamaño de poro, puede resultar más costosa la extracción. Al final del ensayo, se observa como el flujo se estabiliza en torno a $35 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

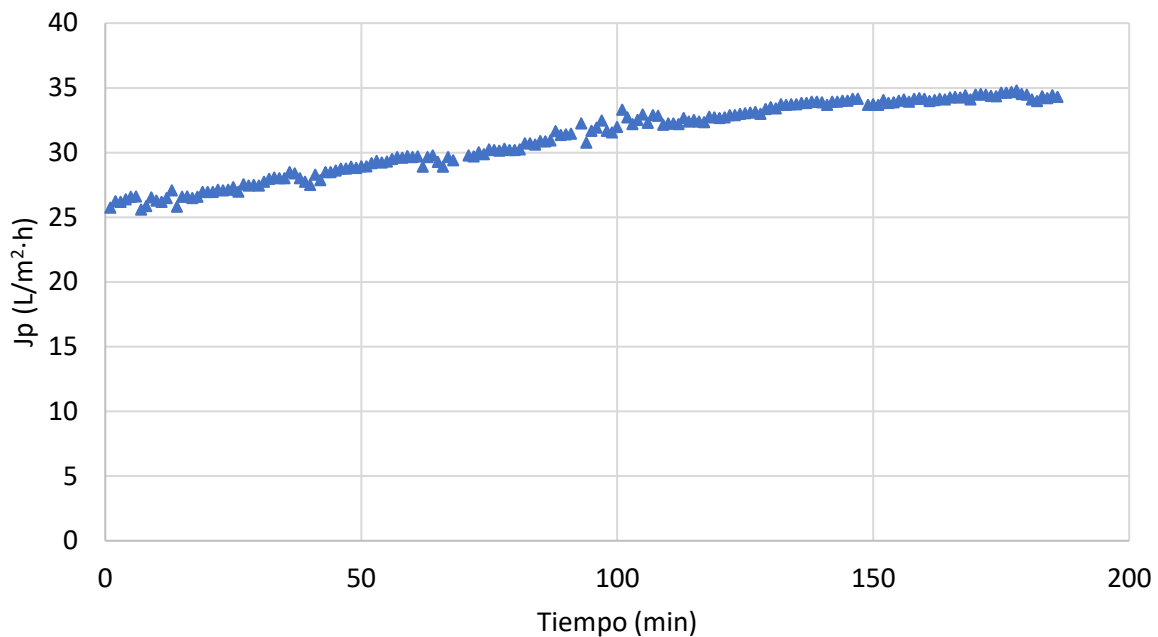


Figura 23. Compactación de la membrana UP005.

5.3. PERMEABILIDAD INICIAL

En el presente apartado se muestran los resultados de los ensayos realizados para determinar la permeabilidad hidráulica inicial. Para ello, se representa el flujo de permeado frente a la presión transmembranal (TMP). Acorde con la Ecuación 3, de la pendiente de la recta de tendencia obtenida para cada ensayo, se halla directamente la constante de permeabilidad hidráulica (K) de cada membrana. En la Figura 24 se muestra el ensayo de permeabilidad inicial para las membranas UH030 inicial y UH030 nueva.

Se observa en la Figura 24 una clara diferencia entre la permeabilidad inicial obtenida para ambas membranas. *A priori*, cabría pensar que deberían ser muy similares ya que se trata de la misma membrana, pero ya en el ensayo de compactación (Figura 22) se apreció un flujo diferente. Autores que han trabajado con membranas planas han observado que, cuando se hacen recortes de un mismo pliego, puede haber diferencias en el flujo resultante ya que, si el polímero no se encuentra perfectamente homogéneo, la distribución de poros varía de una zona a otra del pliego (van der Bruggen et al., 2002). Además, cabe destacar el hecho de que la planta de ultrafiltración presentaba suciedad interna al inicio del trabajo, lo que pudo ensuciar ligeramente la membrana y resultar así una permeabilidad inicial inferior. Este resultado justifica el menor flujo de permeado observado en el ensayo de compactación para la membrana UH030 inicial (Figura 22).

Para comprobar si los resultados obtenidos con estas membranas eran comparables se realizó una réplica del ensayo de 1.5 m/s y 1.5 bar, cuyos resultados se mostrarán más adelante.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

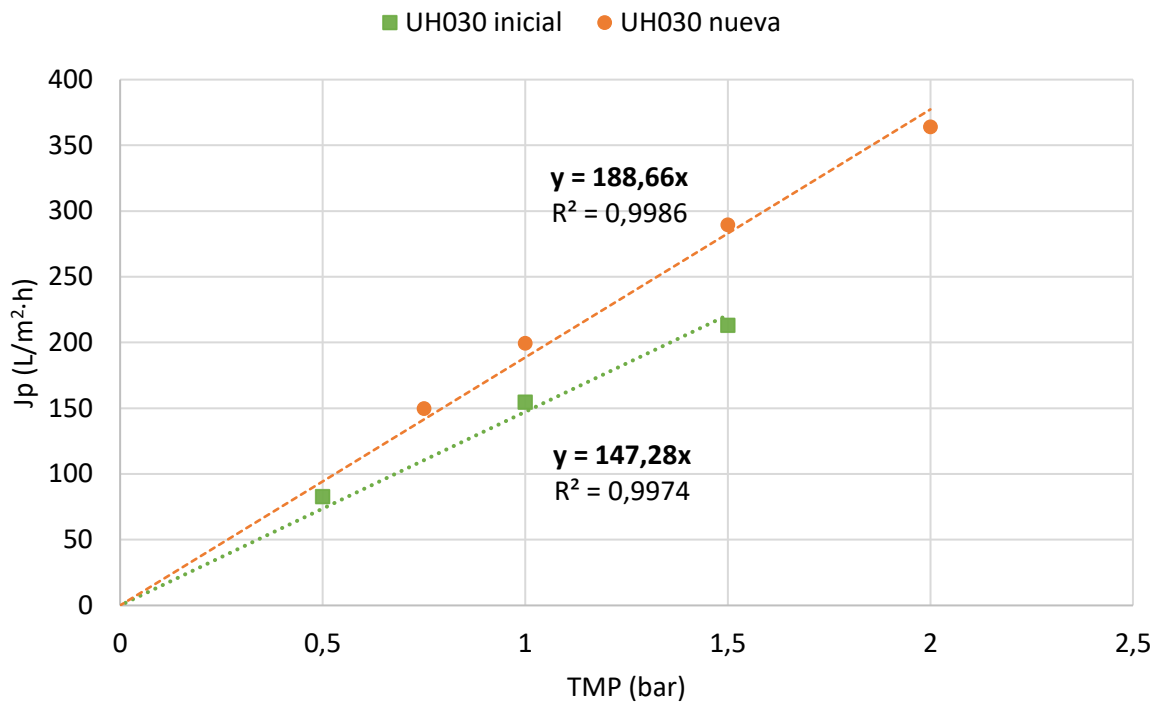


Figura 24. Permeabilidad inicial de las membranas UH030 inicial y UH030 nueva.

A continuación, se muestra en la Figura 25 el ensayo de permeabilidad inicial para la membrana UP005.

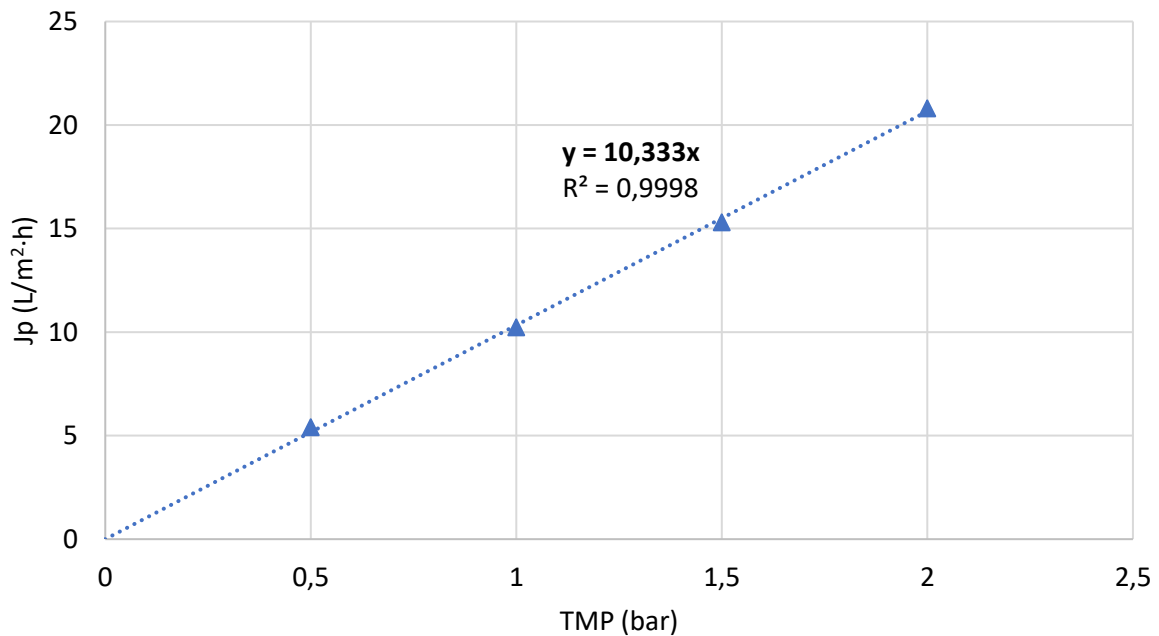


Figura 25. Permeabilidad inicial de la membrana UP005.

Como cabía esperar, la permeabilidad hidráulica inicial de la membrana UP005, mostrada en la Figura 25, es muy inferior a las permeabilidades obtenidas de las membranas UH030, ya que presenta un tamaño de poro inferior y, por tanto, menor flujo de permeado.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

A modo resumen, en la Tabla 6 se recogen los resultados obtenidos de las constantes de permeabilidad hidráulica para las membranas de estudio.

Tabla 6. Constantes de permeabilidad hidráulica de las membranas de estudio.

Membrana	Constante de permeabilidad hidráulica, K (L/m ² ·h·bar)
UH030 inicial	147,28
UH030 nueva	188,66
UP005	10,33

5.4. DENSIDAD DE FLUJO DE PERMEADO EN LOS ENSAYOS A CONCENTRACIÓN CONSTANTE

En este apartado se presentan los resultados de la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo de los ensayos experimentales realizados a concentración constante, agrupados según la configuración de las membranas en el módulo.

5.4.1. Ensayos con las membranas en paralelo

Con las membranas en configuración en paralelo se estudió una sola velocidad, 1.5 m/s, y se replicó el ensayo de 1.5 bar para comprobar la repetibilidad de la nueva membrana UH030. En primer lugar, se muestran, en la Figura 26, los resultados de la densidad de flujo de permeado con el tiempo de la membrana UH030 para las tres presiones estudiadas.

Acorde con la información de la Tabla 4, los ensayos a 0.75 bar y 1.5 bar se realizaron con la membrana UH030 inicial, mientras que el de 2.5 bar se realizó con la nueva. A la vista de los resultados en la Figura 26, se puede suponer *a priori* que el comportamiento de las membranas es similar y que los ensayos siguen lo esperado teóricamente: a mayor presión, mayor densidad de flujo de permeado. Este efecto es más pronunciado al inicio de los ensayos, donde el ensuciamiento es menor y el flujo de permeado es considerablemente mayor a presiones más elevadas. Del mismo modo, cuanto más alta es la presión, a pesar de que la densidad de flujo de permeado inicial es más alta, mayor es la caída del mismo con el tiempo, ya que la membrana se ensucia más rápidamente.

Conforme avanza el ensayo, las diferencias entre las curvas obtenidas a distintas presiones disminuyen y al final del gráfico, prácticamente las tres curvas confluyen en un rango de valores muy reducido. En consecuencia, se puede decir que esta membrana se encuentra cerca de la zona estacionaria, donde controla la transferencia de materia y el flujo de permeado es independiente de la presión (Ver Figura 7). Esto se justificará detalladamente en el siguiente apartado.

Según lo comentado respecto a los resultados obtenidos con la membrana UH030, resulta razonable estudiar velocidades superiores a 1.5 m/s, que intensifiquen el arrastre de solutos, reduciendo el ensuciamiento, con el fin de conseguir aumentar la densidad de flujo de permeado a las presiones más elevadas. Por este motivo, se decidió aumentar la velocidad.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

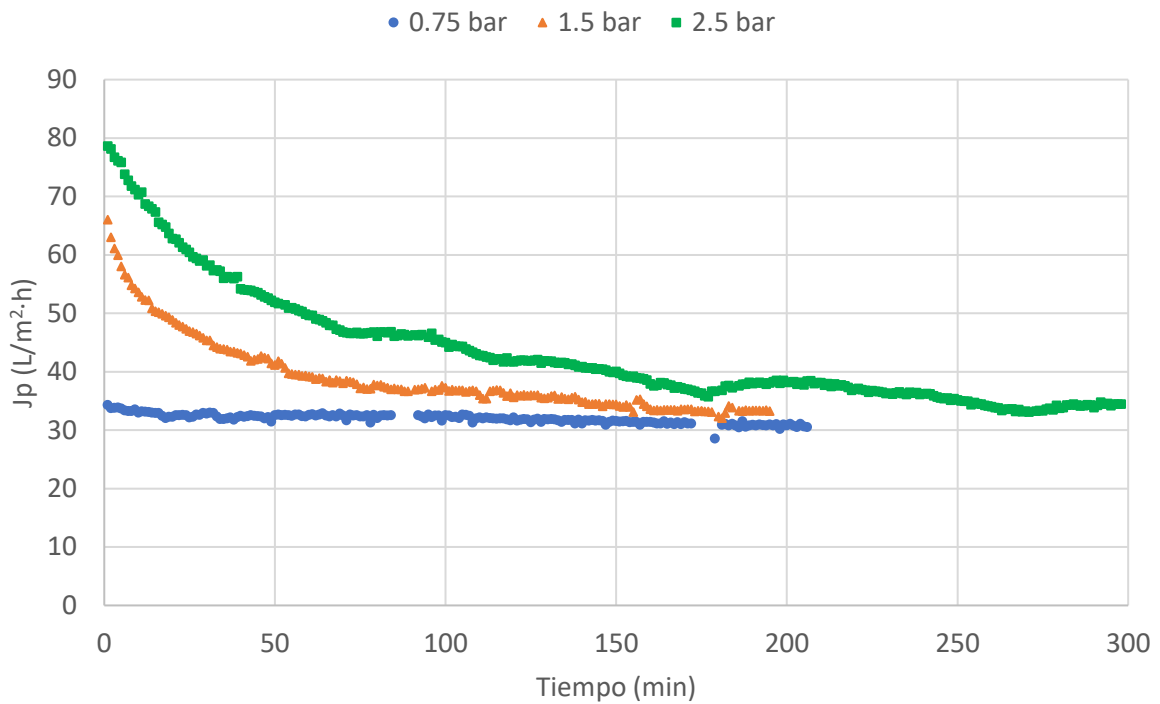


Figura 26. Densidad de flujo de permeado frente al tiempo para la membrana UH030 a 1.5 m/s.

En cuanto a la membrana UP005, en la Figura 27 se muestran los resultados de flujo de permeado para la velocidad de 1.5 m/s a las tres presiones estudiadas.

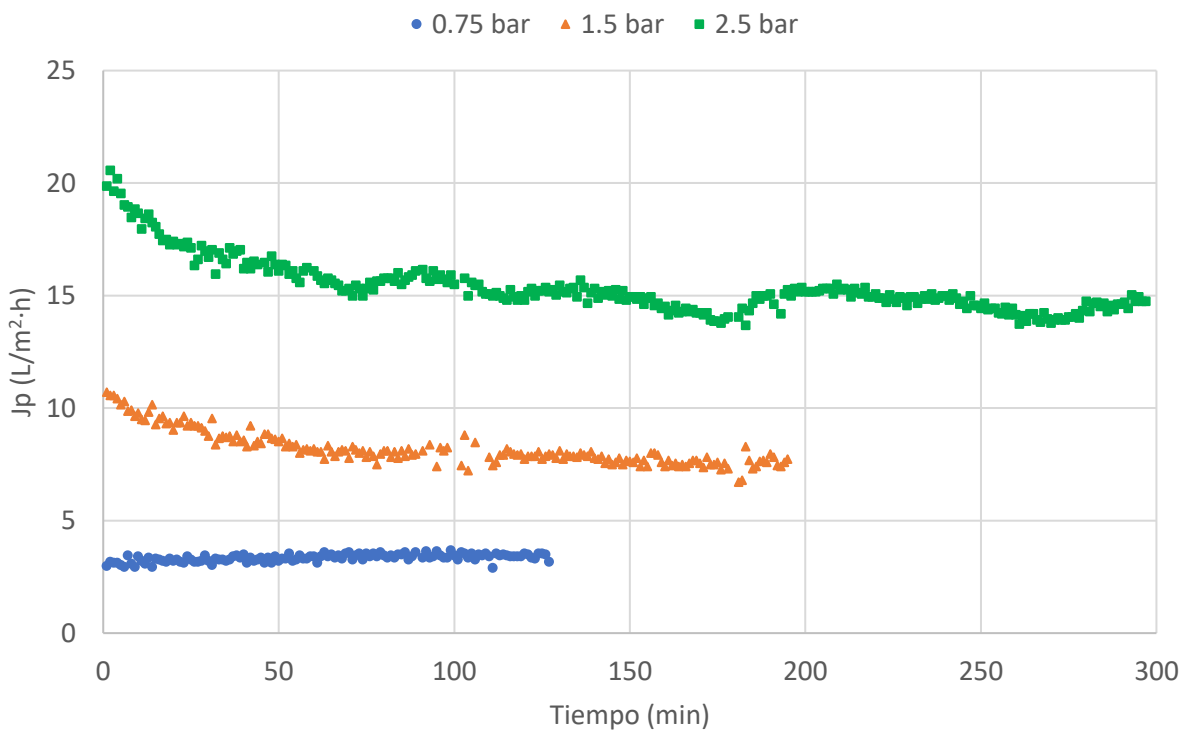


Figura 27. Densidad de flujo de permeado frente al tiempo para la membrana UP005 a 1.5 m/s.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

En la Figura 27 se observa que, a diferencia de la membrana UH030, en la UP005 sí tiene efecto el aumento de la presión sobre la densidad de flujo de permeado cuando se alcanza el estado estacionario. Durante todo el ensayo, hay una clara diferencia en la densidad de flujo de permeado obtenida con las tres presiones, siendo la curva de mayor flujo la de la presión más elevada. Del mismo modo que para la membrana UH030, el flujo cae de forma más pronunciada con el tiempo cuanto mayor es la presión aplicada. Además, a la presión transmembranal de 0.75 bar y una velocidad de 1.5 m/s no se observó ensuciamiento, puesto que el flujo de permeado permaneció estable con el tiempo.

Tras cambiar la membrana UH030, se realizó de nuevo el ensayo a 1.5 bar y 1.5 m/s para comprobar la repetibilidad de los resultados entre la membrana inicial y la nueva. Los resultados de este ensayo se muestran en la Figura 28.

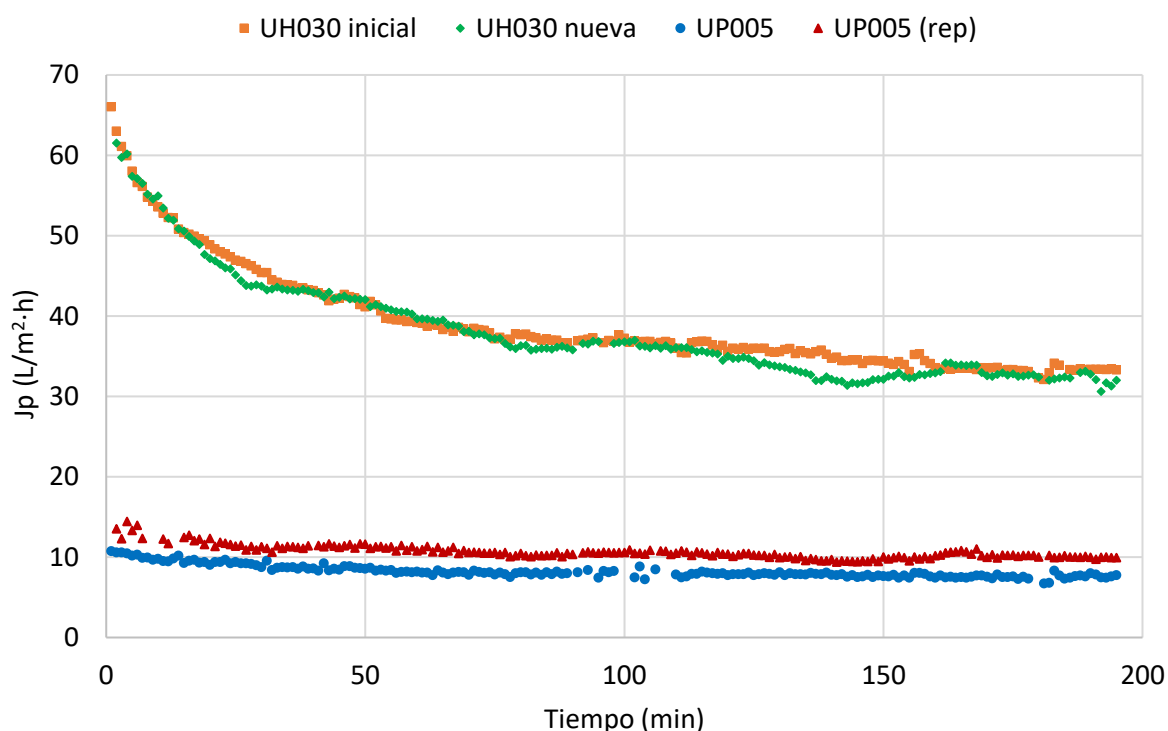


Figura 28. Densidad de flujo de permeado frente al tiempo para los ensayos comparados a 1.5 m/s y 1.5 bar para las membranas UH030 inicial, UH030 nueva y UP005.

A la vista de los resultados observados en la Figura 28, se puede decir que prácticamente no hay diferencia en la densidad de flujo de permeado entre ambos ensayos. Para la membrana UH030, las dos curvas se encuentran prácticamente superpuestas, por lo que la repetibilidad es muy buena y la nueva membrana es adecuada para sustituir a la inicial. En cuanto a la membrana UP005, los resultados obtenidos en el ensayo de repetibilidad también son satisfactorios.

A partir de este punto, todos los ensayos realizados con la membrana UH030 corresponden a la nueva.

5.4.2. Ensayos con una sola membrana

Debido a la necesidad de aumentar la velocidad tangencial, fue necesario cambiar la configuración de las membranas. En paralelo no era posible alcanzar la siguiente velocidad, por lo que se probó la configuración en serie, pero la pérdida de carga en el módulo era demasiado elevada y fue necesario

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

realizar los ensayos de cada membrana por separado, para asegurar que todos los ensayos fuesen comparables. Así, se estudiaron las velocidades de 2.5 m/s y 3.5 m/s.

5.4.2.1. Membrana UH030

En primer lugar, en la Figura 29 se presentan los resultados de densidad de flujo de permeado para la membrana UH030 a las velocidades 2.5 m/s y 3.5 m/s.

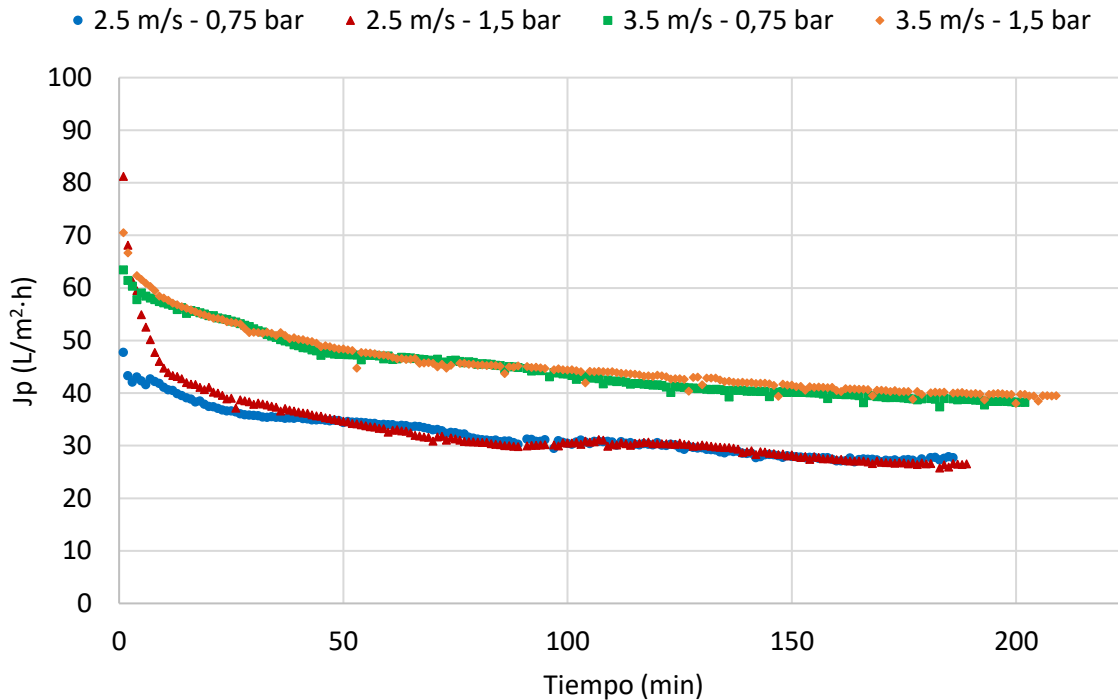


Figura 29. Densidad de flujo de permeado frente al tiempo de la membrana UH030 a 2.5 m/s y 3.5 m/s para 0.75 bar y 1.5 bar.

En el gráfico de la Figura 29 se observa una diferencia de $10 L/hm^2$ aproximadamente entre las curvas de velocidades distintas. No obstante, no se aprecia un efecto de la presión sobre el flujo de permeado, ya que las curvas para cada velocidad están prácticamente superpuestas. Para observar este efecto en detalle se representa la densidad de flujo de permeado en estado estacionario frente a la presión en la Figura 30.

Comparando la Figura 30 con la Figura 7, se puede observar que, para las tres velocidades estudiadas, la membrana UH030 se encuentra en la zona donde el proceso está controlado por la transferencia de materia y un aumento de la presión no produce un aumento del flujo de permeado, porque ya no controla el proceso. No obstante, la velocidad tangencial sí tiene un efecto importante en la densidad de flujo de permeado. Este fue el motivo por el cual se decidió probar velocidades más altas en lugar de seguir aumentando la presión. Por otro lado, acorde con la teoría explicada en el apartado 3.3.5 Parámetros de influencia, se observa que el mayor flujo de permeado se obtiene a la máxima velocidad tangencial.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

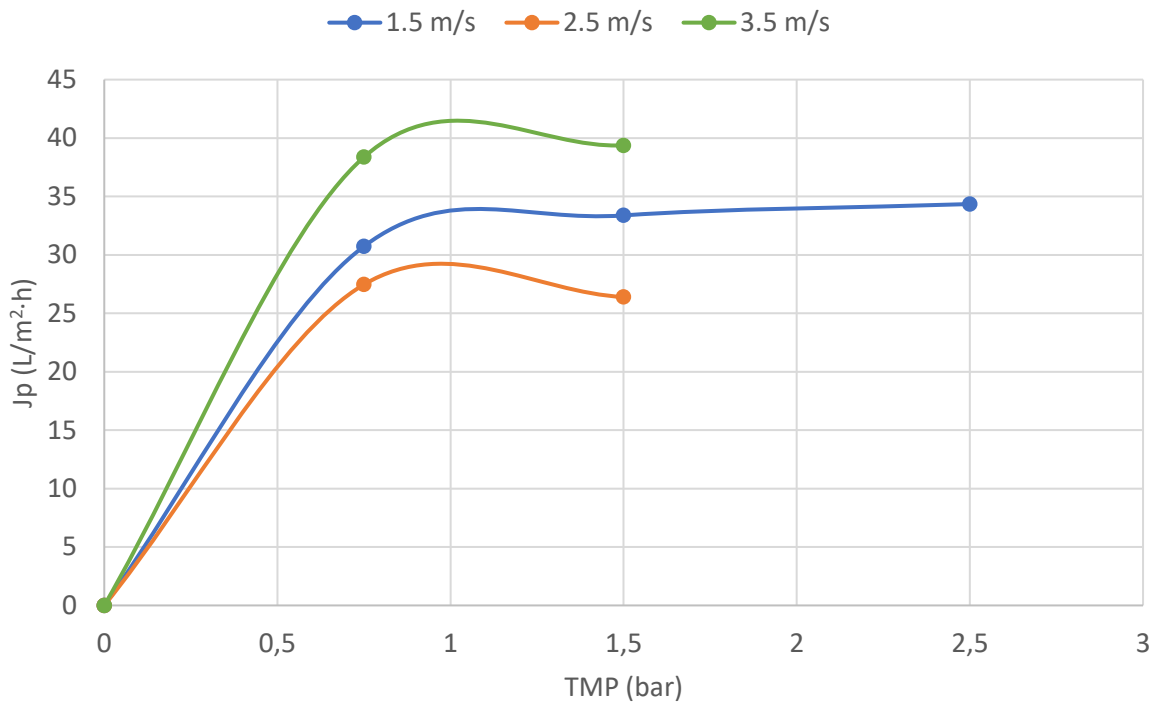


Figura 30. Densidad de flujo de permeado en estado estacionario frente a la presión transmembranal para la membrana UH030 a las tres velocidades de estudio.

5.4.2.2. Membrana UP005

En la Figura 31 se muestran los resultados de densidad de flujo de permeado de la membrana UP005 para las velocidades 2.5 m/s y 3.5 m/s. A la vista de los resultados obtenidos, se observa que, a diferencia de la membrana UH030, en la UP005 la presión sí produce un aumento en el flujo de permeado, aproximadamente de 5 L/hm². Esto indica que la membrana se encuentra en una zona donde el proceso todavía está controlado por la presión transmembranal, y esto se puede observar en la Figura 32. No obstante, la variación de la velocidad tangencial no implica un cambio relevante en la densidad de flujo de permeado.

En el caso de la membrana UP005, se observa en la Figura 32 que un aumento de la presión se traduce en un pronunciado aumento de la densidad flujo de permeado, por lo que esta membrana se encuentra en la zona de la Figura 7 donde el proceso está controlado la presión. En cuanto a la velocidad tangencial, se observa que la curva más baja corresponde con la menor velocidad, como cabía esperar, según lo explicado en el apartado 3.3.5 Parámetros de influencia.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

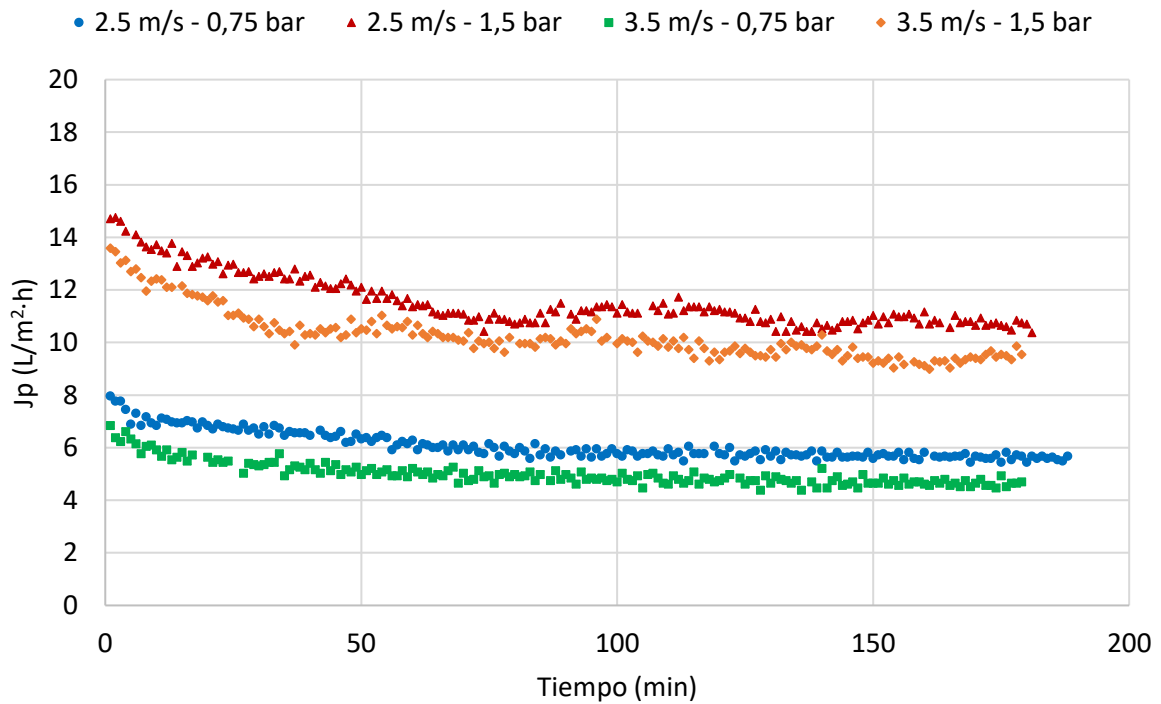


Figura 31. Densidad de flujo de permeado frente al tiempo para la membrana UP005 a 2.5 m/s y 3.5 m/s para 0.75 bar y 1.5 bar.

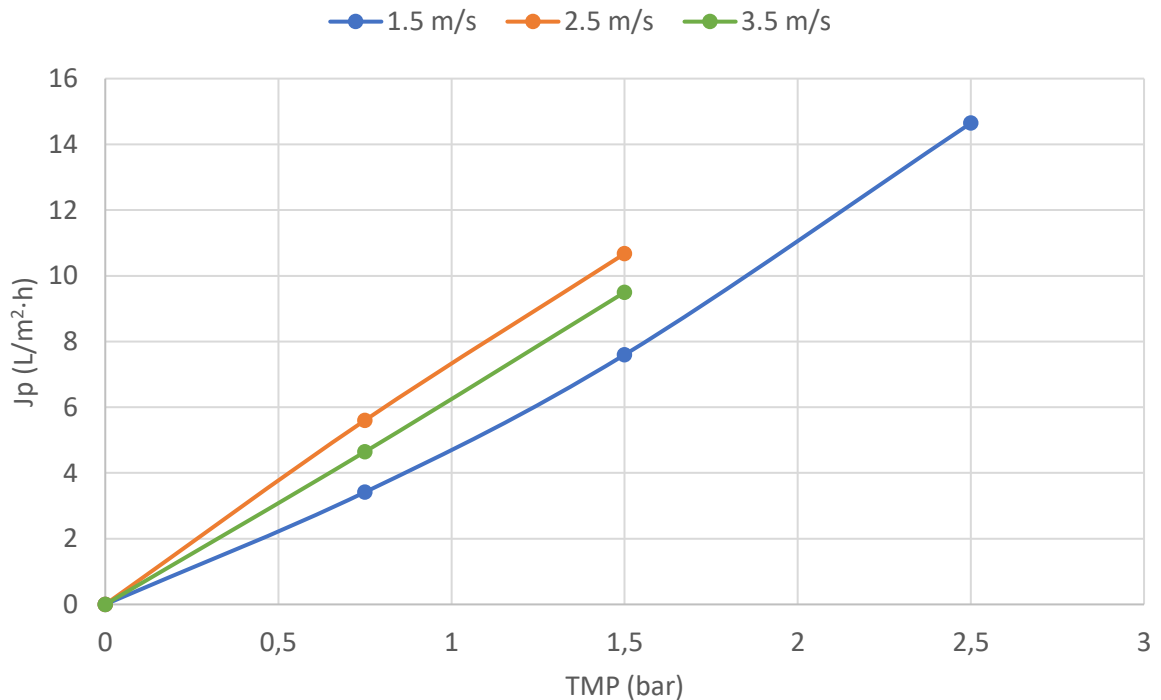


Figura 32. Densidad de flujo de permeado frente a la presión transmembranal para la membrana UP005 a las tres velocidades de estudio.

5.5. RECHAZOS EN LOS EN LOS ENSAYOS A CONCENTRACIÓN CONSTANTE

En este apartado se presentan los resultados de los rechazos al color, sólidos totales, DQO y compuestos fenólicos, obtenidos para las membranas de estudio, para todos los ensayos experimentales mostrados en el apartado anterior. Para hallar el coeficiente de rechazo de las membranas de estudio para cada parámetro se aplica la Ecuación 5.

Como se ha comentado anteriormente, el objetivo de este estudio es la recuperación de los compuestos fenólicos del alperujo. A través del proceso de membranas de ultrafiltración, se busca recuperar dichos compuestos en una corriente, purificándolos y separándolos del resto de sustancias presentes en este residuo. Por ello, el coeficiente de rechazo de los compuestos fenólicos de las membranas de estudio debe ser bajo, para que la corriente rica en estos compuestos sea el permeado. Asimismo, los coeficientes de rechazo al color, sólidos totales y DQO deben ser elevados, para que el producto obtenido se encuentre lo más purificado posible. El rechazo de los compuestos fenólicos se explicará seguidamente en un subapartado diferente, porque es el objetivo del trabajo y requiere una discusión más detallada.

5.5.1. Rechazos de las membranas de estudio al color, sólidos totales y DQO

Como se ha comentado, en este proceso se pretende que los rechazos al color, sólidos totales y DQO, sean lo más elevados posible para obtener una corriente purificada de polifenoles. Con el objeto de estudiar detalladamente cada membrana, se presentan los resultados en diferentes apartados.

5.5.1.1. Membrana UH030

En la Figura 33 se presentan los resultados de los coeficientes de rechazo al color, sólidos totales y DQO obtenidos para la membrana UH030, agrupados según la velocidad tangencial y la presión transmembranal. Cabe destacar que los ensayos a 0.75 bar y 1.5 bar para la velocidad de 1.5 m/s se realizaron con la membrana UH030 inicial y el resto con la nueva, pero la repetibilidad inter-ensayos ya se ha discutido previamente en los apartados 5.2 y 5.3.

A la vista de los resultados obtenidos para la membrana UH030 (Figura 33), se puede decir que, en líneas generales, al aumentar la velocidad y la presión, aumenta el coeficiente de rechazo. El parámetro más rechazado por la membrana es el color, mientras que el rechazo a los sólidos totales y la DQO varía con la velocidad tangencial. Según lo explicado en el apartado 3.3 Antecedentes de la tecnología de membranas, un aumento de la presión transmembranal implica un mayor flujo de permeado, lo que supone un incremento en el coeficiente de rechazo, pero también una mayor probabilidad de ensuciamiento. Esto puede justificar la reducción de los rechazos en el ensayo de 1.5 bar, para la velocidad más baja, ya que la membrana podría haberse ensuciado más. Pero, como cabía esperar, para la presión más alta se tienen los rechazos más elevados, a excepción de la DQO, que es ligeramente inferior. En cuanto a las velocidades superiores, se observa que los rechazos de color y DQO son similares, especialmente para 3.5 m/s, y de forma general, siguen lo esperado. No obstante, cabe destacar el elevado rechazo a la DQO en el ensayo de 0.75 bar y 2.5 m/s, donde también se observa una diferencia notable en el rechazo a los sólidos totales con respecto a la presión de 1.5 bar. Esto puede ser debido a que el extracto alimento del ensayo de 0.75 bar y 2.5 m/s presentó una concentración de sólidos totales inferior a la habitual, por lo que el rechazo también se redujo.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

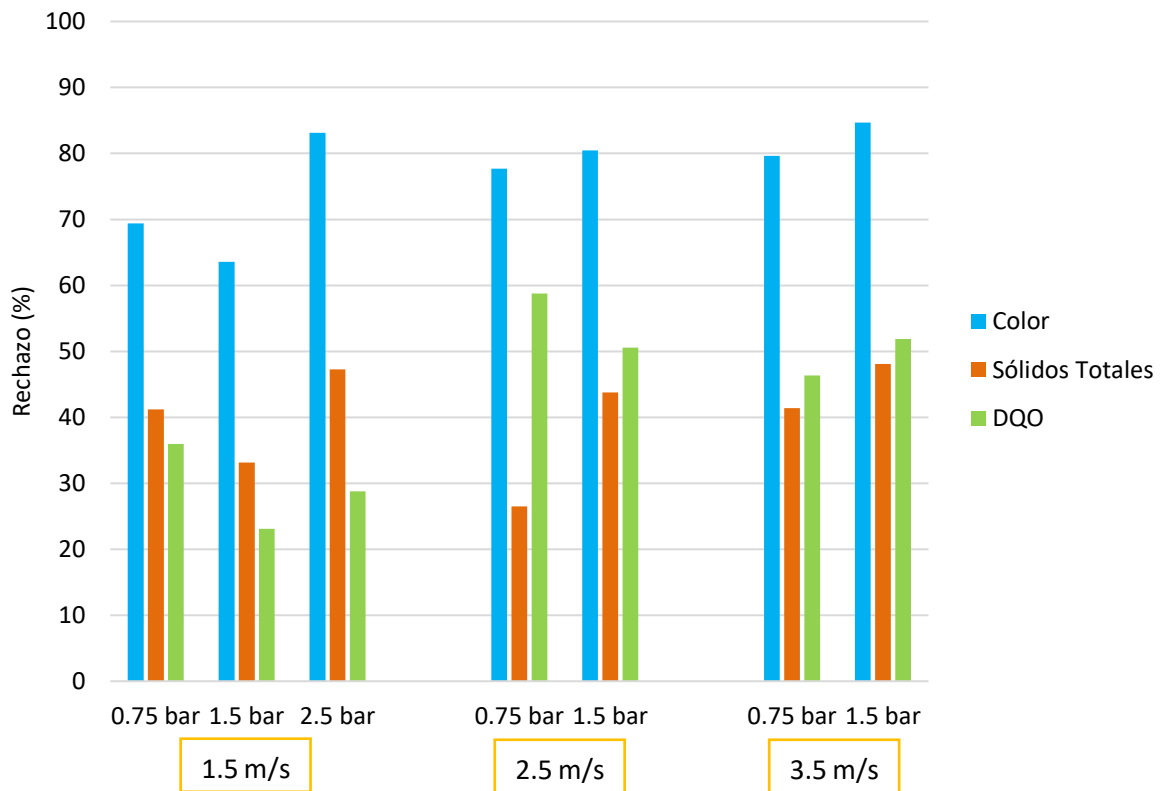


Figura 33. Rechazos al color, sólidos totales y DQO de la membrana UH030 para las tres velocidades de estudio, según la presión transmembranal.

5.5.1.2. Membrana UP005

A continuación, se analizan los rechazos al color, sólidos totales y DQO obtenidos con la membrana UP005, mostrados en la Figura 34.

Del mismo modo que para la membrana UH030, se puede afirmar, a la vista de la Figura 34, que el parámetro más rechazado es el color, mientras que los sólidos totales y la DQO varían según la velocidad. A grandes rasgos, se observa que los rechazos aumentan con la presión y la velocidad, exceptuando el caso de 3.5 m/s, donde cabría esperar rechazos superiores. No obstante, los resultados son congruentes con los flujos obtenidos en la Figura 32. Por último, cabe destacar que los mayores rechazos para la membrana UP005 se obtienen con la velocidad de 2.5 m/s.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

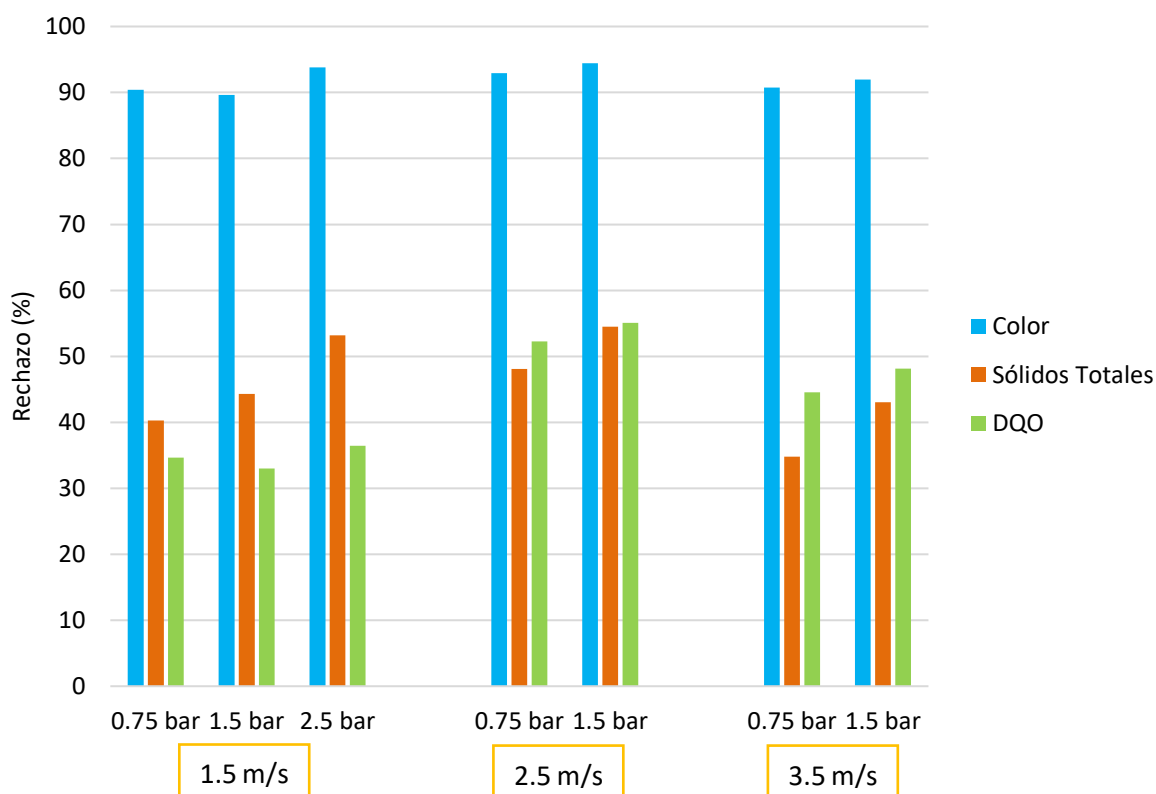


Figura 34. Rechazos de color, sólidos totales y DQO de la membrana UP005 para las tres velocidades de estudio, según la presión transmembranal.

5.5.1.3. Comparación de los rechazos al color, sólidos totales y DQO entre membranas

En este subapartado, se comparan los resultados de los rechazos al color, sólidos totales y DQO entre las dos membranas estudiadas. En primer lugar, se comparan los coeficientes de rechazo al color en la Figura 35.

Como se ha comentado anteriormente, los rechazos de ambas membranas al color son elevados. En líneas generales, se puede observar en la Figura 35 que la membrana UP005 presenta valores de rechazo superiores a los de la UH030 en todos los ensayos. Esta diferencia es más notoria en los ensayos realizados a la velocidad más baja y para las presiones de 0.75 bar y 1.5 bar. En el resto de ensayos la diferencia entre ambas membranas es menor.

A modo de ejemplo, en la Figura 36 se muestra una fotografía comparativa de las corrientes de alimento, permeado de la membrana UH030 y permeado de la membrana UP005, para percibir visualmente el rechazo al color de cada membrana. Las muestras pertenecen al ensayo a 1.5 bar y 1.5 m/s.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

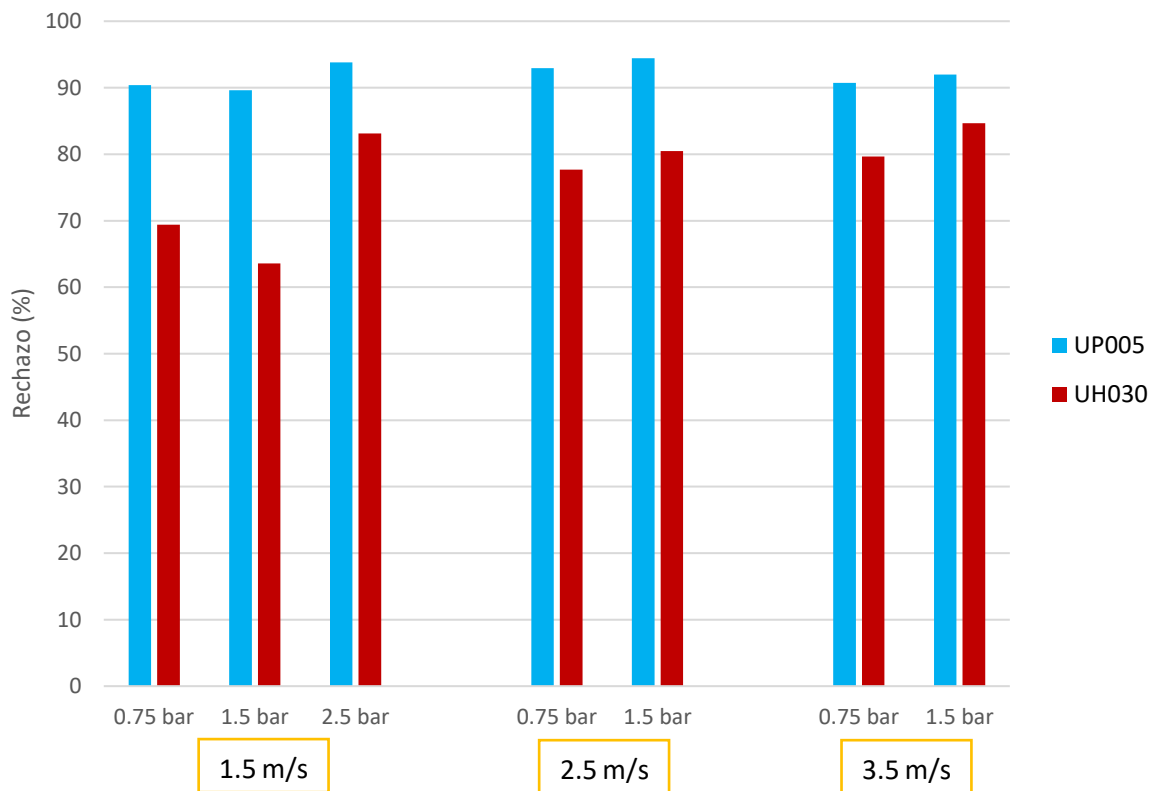


Figura 35. Rechazo al color de las membranas de estudio para las tres velocidades estudiadas, según la presión transmembranal.

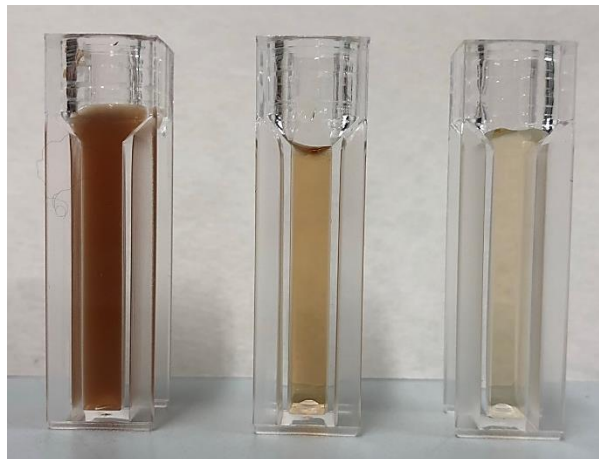


Figura 36. Fotografía comparativa de las corrientes (de izq. a dcha.): alimento, permeado de la membrana UH030 y permeado de la membrana UP005 (ensayo a 1.5 bar y 1.5 m/s).

A continuación, en la Figura 37 se muestran los rechazos de ambas membranas a los sólidos totales.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

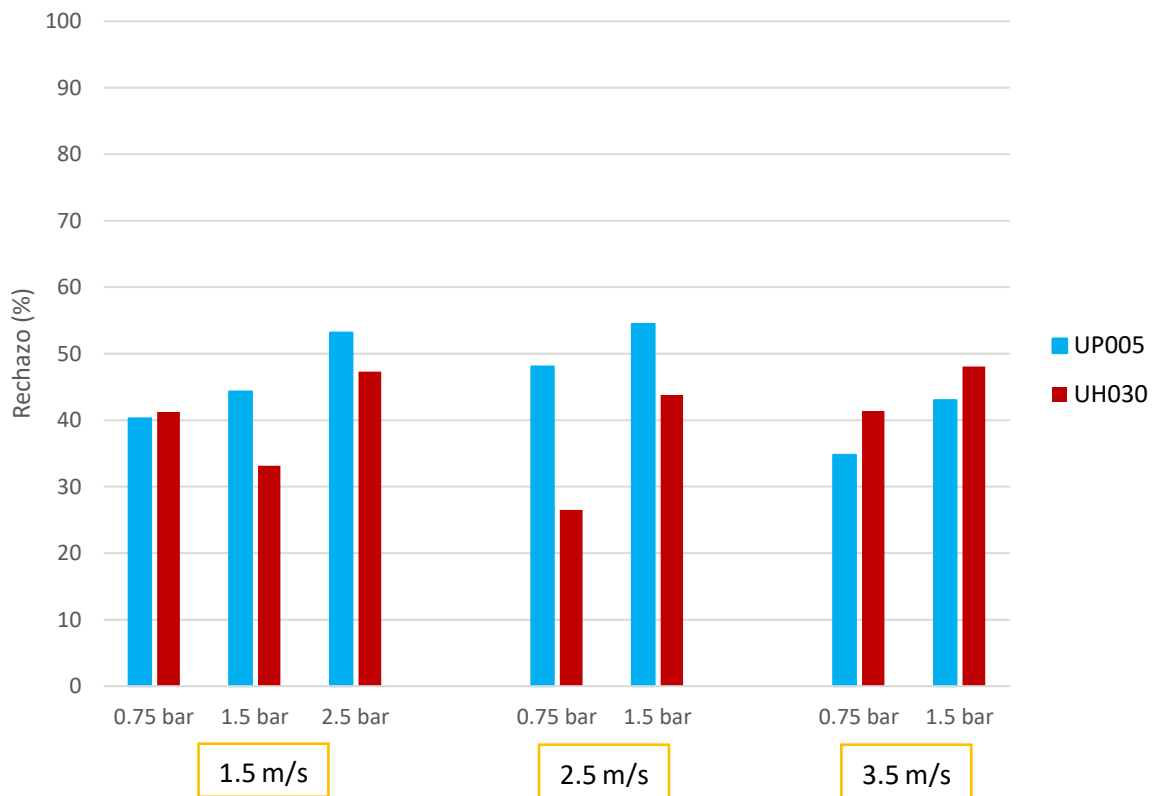


Figura 37. Rechazo a los sólidos totales de las membranas de estudio para las tres velocidades estudiadas, según la presión transmembranal.

A la vista de los resultados de la Figura 37, se puede decir que, por lo general, los rechazos a los sólidos totales de ambas membranas son similares, con la excepción del ensayo de 0.75 bar y 2.5 m/s. El rechazo a los sólidos totales se muestra más afectado por el aumento de presión que por el aumento de la velocidad tangencial. Probablemente el rechazo se incrementó debido al mayor ensuciamiento en la superficie de la membrana provocado por el aumento de presión.

Finalmente, en la Figura 38 se presentan los resultados de los rechazos a la DQO de ambas membranas. A simple vista, se observa que los ensayos a 1.5 m/s tienen los rechazos a la DQO más bajos, como cabía esperar según lo explicado en el apartado 3.3.5 Parámetros de influencia ya que, a menor velocidad tangencial, menor densidad de flujo de permeado y, por tanto, menor coeficiente de rechazo. Por otro lado, los ensayos a 2.5 m/s son los que mayor rechazo de DQO presentan, superando a los de la velocidad más elevada, si bien los resultados son parecidos. En este caso, tampoco son significativas las diferencias obtenidas entre los resultados para ambas membranas.

A modo resumen, se puede concluir que el color es el parámetro más rechazado por las membranas y la UP005 presenta un mayor rechazo en todos los ensayos. En cuanto a los sólidos totales y la DQO, los resultados son similares para ambas membranas y se obtienen rechazos más altos con una u otra membrana en función de las condiciones de operación.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

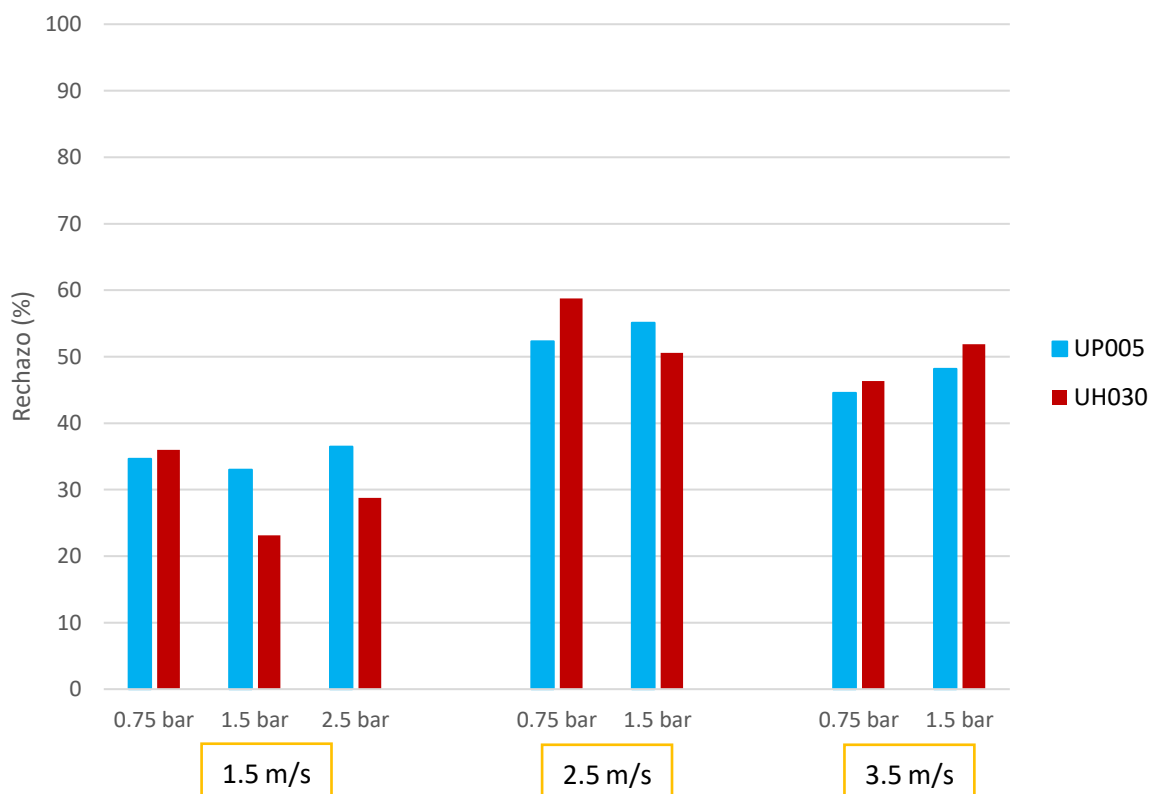


Figura 38. Rechazo a la DQO de las membranas de estudio para las tres velocidades estudiadas, según la presión transmembranal.

5.5.2. Rechazo a los compuestos fenólicos

En este apartado se presentan los coeficientes de rechazo a los compuestos fenólicos obtenidos para las membranas de estudio. Cabe recordar que el objetivo es rechazar lo menos posible compuestos fenólicos para, así, recuperarlos en la corriente de permeado. Como se ha comentado en el apartado 5.1 Caracterización de la corriente de alimento, el extracto de alperujo contiene polifenoles de diversas familias químicas. Así, es posible que el rechazo a los compuestos fenólicos varíe considerablemente según el tipo de compuesto y la sub-clase química a la que pertenezca. Por tanto, se van a presentar los rechazos individuales de cada familia química de compuestos fenólicos, ya que un valor de rechazo global simplificaría en gran medida la información obtenida y se omitirían resultados interesantes. Para ver de forma detallada estos resultados, se exponen en dos apartados, según la membrana empleada.

5.5.2.1. Membrana UH030

A continuación, se muestran en la Figura 39 los resultados de los rechazos a los compuestos fenólicos para la membrana UH030.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

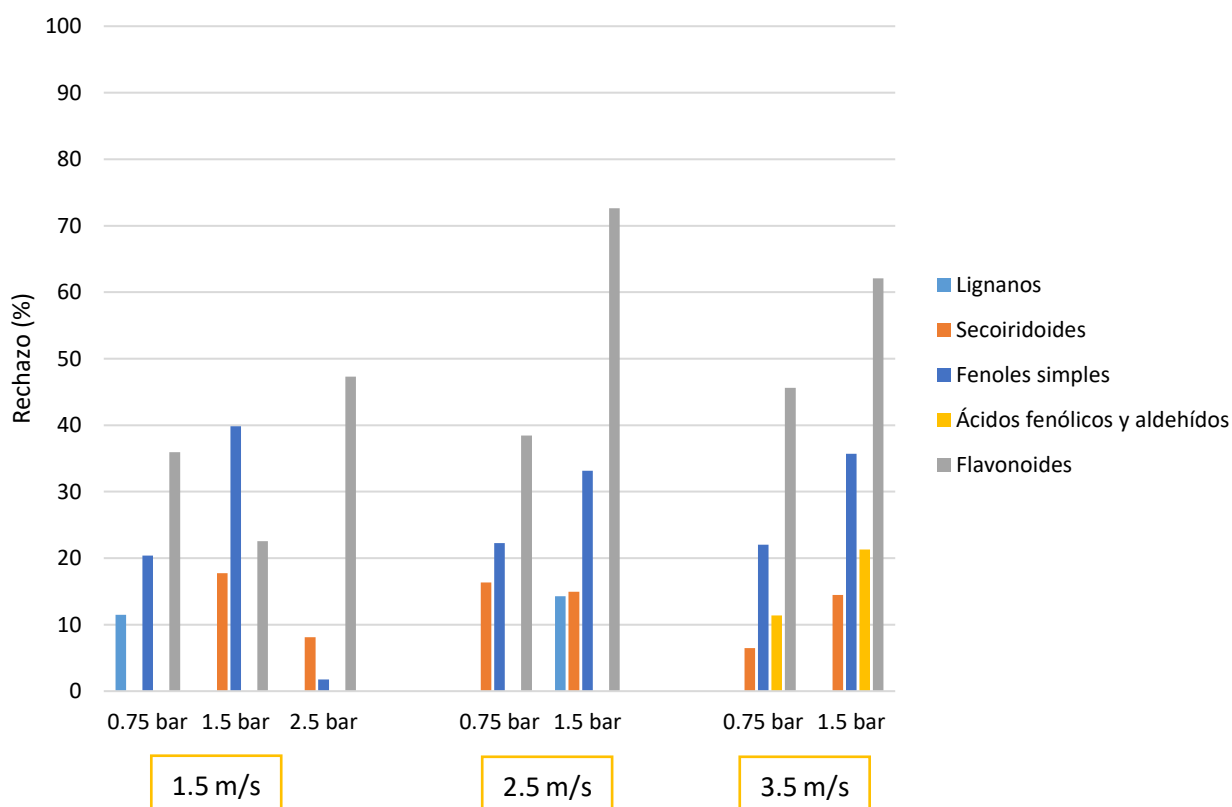


Figura 39. Rechazos de la membrana UH030 a los compuestos fenólicos para las tres velocidades de estudio, según la presión transmembranal.

De forma general, se observa en la Figura 39 que los rechazos a los compuestos fenólicos aumentan ligeramente con la velocidad tangencial y con la presión. A simple vista, la familia química más rechazada es la de los flavonoides, especialmente en el ensayo de 1.5 bar a 2.5 m/s, seguida de los fenoles simples. Estas dos familias, aparecen rechazadas en todos los ensayos. Las familias de los lignanos y ácidos fenólicos y aldehídos tan solo fueron rechazadas en dos ensayos y, además, con valores de rechazo bajos. Estos resultados son muy satisfactorios, ya que los permeados obtenidos están enriquecidos en determinados polifenoles que son especialmente interesantes para aplicaciones cosméticas, como son el pinoresinol, el ácido *p*-coumárico y el ácido ferúlico (Dias et al., 2021). En cuanto a los secoiridoides, aunque aparecen en prácticamente todos los ensayos, sus rechazos son bajos, no superando el 20% en ningún caso. Estos resultados también son relevantes, ya que los secoiridoides incluyen a la citada molécula de oleuropeína, que concentra gran interés a nivel industrial. De forma general, los ensayos que presentan menor rechazo a los compuestos fenólicos son los de 0.75 bar y 1.5 bar a 1.5 m/s y el de 0.75 bar a 2.5 m/s.

5.5.2.2. Membrana UP005

En la Figura 40 se muestran los coeficientes de rechazo de los compuestos fenólicos obtenidos para la membrana UP005.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

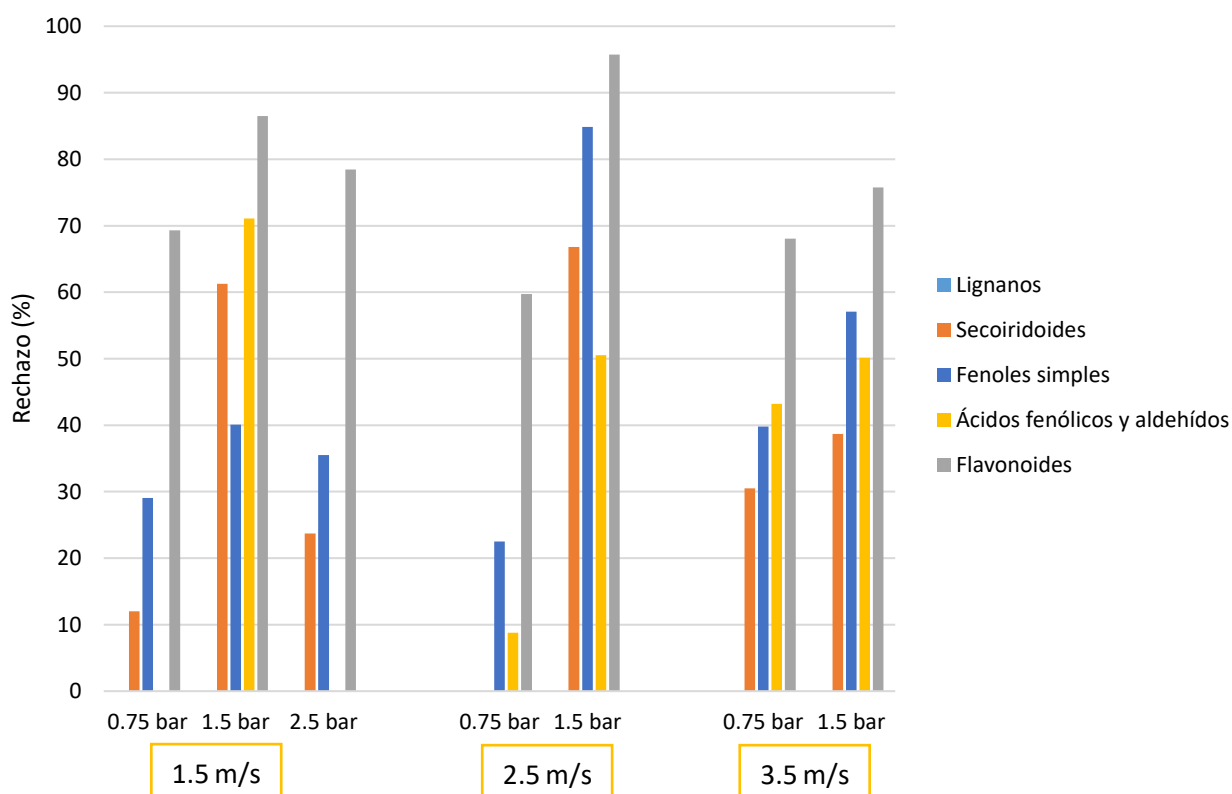


Figura 40. Rechazos de la membrana UP005 a los compuestos fenólicos para las tres velocidades de estudio, según la presión transmembranal.

A la vista de los resultados de la Figura 40, se puede afirmar que, en términos generales, los rechazos a los compuestos fenólicos de la membrana UP005 son superiores a los de la membrana UH030, como cabía esperar debido al menor tamaño de poro. Del mismo modo que sucedía con la membrana UH030 (Figura 39), las familias químicas más rechazadas son los flavonoides y los fenoles simples. Pero, además, en este caso también destacan los secoiridoides y los ácidos fenólicos y aldehídos, que aparecen rechazados en casi todos los ensayos, incluso con valores muy elevados. De nuevo, el ensayo a 1.5 bar y 2.5 m/s presenta los coeficientes de rechazo más elevados. En cuanto a los lignanos, no aparecen rechazados en ningún ensayo. Por último, el ensayo que presenta un menor rechazo de compuestos fenólicos en global es el de 0.75 bar y 2.5 m/s.

5.6. SELECCIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES PARA EL ENSAYO A CONCENTRACIÓN

Tras exponer todos los resultados de flujo de permeado y coeficientes de rechazo, se procede en este apartado a la selección de la membrana y las mejores condiciones de operación para, posteriormente, realizar el ensayo a concentración que simulará las condiciones de la industria. Para ello, se van a exponer, a continuación, las razones para descartar o seleccionar las diferentes opciones.

El objetivo es encontrar una solución óptima, que sea eficiente y ofrezca un producto de calidad. Con respecto al flujo de permeado, la diferencia entre las membranas de estudio es muy relevante. Para las condiciones estudiadas, la membrana UH030 ofrece una densidad de flujo de permeado entre 25 y 40 L/m²·h (Figura 30) que es mucho mayor que el obtenido para la membrana UP005. Esto se traduce

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

en una mayor eficiencia en los tiempos de producción ya que, para obtener un determinado volumen de producto, se requerirá un tiempo muy inferior en comparación con la membrana UP005, que tiene una densidad de flujo de permeado inferior a $20 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ (Figura 32). Por otro lado, como la membrana UH030 se encuentra en la zona donde controla la transferencia de materia y no la presión, resulta lógico aplicar la presión más baja, de 0.75 bar, para no incurrir en gastos, ya que un aumento de la presión implica mayor gasto energético.

En cuanto a los resultados de rechazos, se va a analizar cada parámetro por separado. Desde el punto de vista industrial, es conveniente rechazar el color, principalmente por el atractivo del producto final de cara al consumidor. Atendiendo a la Figura 35, aunque la membrana UP005 presenta un rechazo al color superior, los resultados de la UH030 también son elevados, siendo la diferencia entre ambas inferior a 25% en todos los casos, por lo que podría seleccionarse cualquiera de las dos membranas en base a este parámetro.

La comparación de los rechazos a los sólidos totales y DQO presenta gran interés, ya que da información del grado de purificación alcanzado.

La medida de sólidos totales hace referencia a todos aquellos solutos no volátiles presentes en la muestra. Al trabajar con membranas, la medición de los sólidos totales resulta de gran interés, porque representan un agente de ensuciamiento importante. El producto obtenido, posiblemente, se llevará a una siguiente etapa de purificación con membranas de nanofiltración. Por este motivo, se pretende que el contenido en sólidos sea bajo para reducir el ensuciamiento de éstas y aumentar su vida útil. En general, los rechazos a los sólidos totales son similares para ambas membranas, ya que no difieren en más de un 21%, siendo más elevados para la UP005 en algunas de las condiciones de operación ensayadas.

El rechazo a la DQO se traduce en una eliminación de materia orgánica total. En este sentido, se busca reducir en todo lo posible la concentración de materia orgánica en la corriente de permeado, por lo que el rechazo a la DQO debe ser elevado para obtener una corriente purificada y reducir el ensuciamiento de las membranas de etapas posteriores. Aunque no hay variaciones muy relevantes, según la Figura 38, el mayor rechazo a la DQO se da para la membrana UH030 para las condiciones de 0.75 bar y 2.5 m/s.

Por último, se analiza el coeficiente de rechazo a los compuestos fenólicos, que es el más determinante. Los compuestos fenólicos son el objeto de interés de este proyecto, por lo que la membrana seleccionada debe presentar el menor rechazo posible a estos compuestos para que se recojan en el permeado y puedan ser aprovechados en su mayoría. En consecuencia, la membrana que presenta mejores resultados para este parámetro es la UH030 ya que, comparando, de forma general, la Figura 39 y la Figura 40, se puede afirmar que los rechaza en menor medida, prácticamente en todos los ensayos. Analizando detalladamente la Figura 39, se observa que hay tres ensayos con un rechazo de compuestos fenólicos relativamente bajo, respecto al resto. Concretamente, los de 0.75 bar y 1.5 bar a 1.5 m/s y el de 0.75 bar a 2.5 m/s. Comparando estos ensayos, se puede apreciar que el flujo de permeado es muy similar (Ver Figura 30) y en cuanto a los coeficientes de rechazo, destaca el de 2.5 m/s por presentar mayor rechazo de color y DQO (Ver Figura 33).

En resumen, teniendo en cuenta que los factores más determinantes son el flujo de permeado, que afecta directamente a la eficiencia del proceso, y el rechazo a los compuestos fenólicos, como objetivo

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

del proyecto, se descarta la membrana UP005 por tener menor flujo y presentar rechazos más elevados a los compuestos fenólicos, puesto que el rechazo a los demás parámetros es similar para ambas membranas. Una vez seleccionada la membrana UH030, se deben seleccionar las condiciones de operación óptimas que permitan obtener el mejor producto final posible.

En términos de flujo, destaca la velocidad tangencial de 3.5 m/s, por ofrecer un flujo de permeado ligeramente superior (Ver Figura 30). No obstante, al encontrarse en la zona donde controla la transferencia de materia, la presión no influye en el proceso, por lo que la mejor opción es aplicar la presión más baja (0.75 bar) a fin de reducir costes.

Con respecto al rechazo de compuestos fenólicos, se observa en la Figura 39 que la velocidad de 3.5 m/s tiene un mayor rechazo global. Por ello, aunque el flujo sea más elevado, la pérdida de compuestos fenólicos hace que no resulte apropiada. En consecuencia, descartando la velocidad más alta y seleccionando la presión más baja, se comparan los ensayos de 0.75 bar a 1.5 m/s y 2.5 m/s en la Figura 33. El ensayo a 2.5 m/s presenta un rechazo de sólidos totales más bajo, que puede ser debido a que el extracto alimento presentó una concentración de sólidos totales inferior a la habitual, pero se compensa con el destacado rechazo a la DQO y el mayor rechazo de color.

En definitiva, se concluye que la membrana seleccionada para llevar a cabo el ensayo de concentración es la UH030 y las condiciones de operación son 0.75 bar y 2.5 m/s.

5.7. ENSAYO A CONCENTRACIÓN

En este apartado se presentan los resultados del ensayo a concentración, realizado con la membrana UH030 a 2.5 m/s y 0.75 bar. El ensayo a concentración se diferencia de los ensayos anteriores porque no presenta recirculación, es decir, el permeado obtenido del sistema constituye el producto final y no se devuelve al tanque de alimentación. Con este cambio, se consiguen unas circunstancias más cercanas a las que se dan en la industria, por lo que es esencial evaluarlo si se quieren determinar las condiciones de operación óptimas del proceso, ya que los resultados pueden ser diferentes a los obtenidos en los ensayos con recirculación del permeado.

Para analizar este ensayo, se representa la densidad de flujo de permeado con respecto al FRV alcanzado, que se calcula con la Ecuación 7. Debido al elevado tiempo que conlleva realizar este ensayo, se logró alcanzar un FRV de 1.9. En la Figura 41 se muestra el resultado de este ensayo.

A la vista del gráfico de la Figura 41, se observa que el flujo de permeado se reduce con el tiempo, como cabía esperar debido al ensuciamiento de la membrana y al aumento de la concentración de la alimentación. Al inicio del ensayo la caída del flujo es muy pronunciada, ya que la membrana, que se encontraba limpia, se ensucia rápidamente. Conforme aumenta el FRV, el flujo se estabiliza progresivamente a la vez que se reduce la velocidad de ensuciamiento. Finalmente, se obtiene un flujo de permeado en torno a 18 L/m²·h.

Cabe destacar que, acorde con la teoría explicada en el apartado 3.3.5 Parámetros de influencia, es posible que la membrana se haya ensuciado más de lo habitual en el ensayo a concentración, incluso, efectivamente, esto se observó macroscópicamente porque el módulo se encontraba más oscuro y la limpieza de la membrana fue más costosa.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

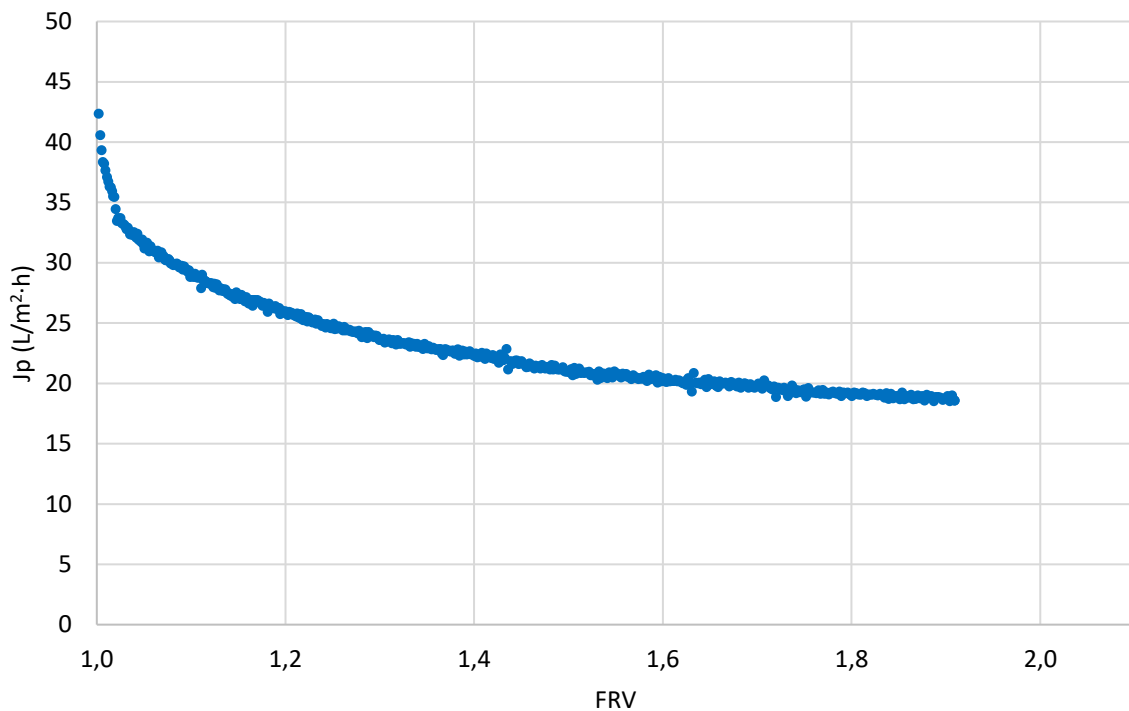


Figura 41. Densidad de flujo de permeado frente al FRV para el ensayo a concentración con la membrana UH030 (0.75 bar y 2.5 m/s).

5.7.1. Rechazos del ensayo a concentración

En este subapartado se presentan los resultados de los rechazos al color, sólidos totales, DQO y compuestos fenólicos totales obtenidos en el ensayo a concentración. En este caso, se representan como una evolución con el FRV en la Figura 42.

De forma general, en la Figura 42 se observa que los rechazos prácticamente no varían con el FRV. En este sentido, según lo explicado en la teoría del apartado 3.3 Antecedentes de la tecnología de membranas, conforme aumenta el FRV, el alimento se concentra más. Esto implica una mayor probabilidad de ensuciamiento, lo que reduce el flujo de permeado, pudiendo también afectar al rechazo. Sin embargo, este efecto no se aprecia de forma notable en los resultados. A continuación, se procede a analizar el rechazo a cada parámetro en detalle.

Como cabía esperar, el color es el parámetro más rechazado por la membrana. No obstante, el rechazo al color es prácticamente constante entre el inicio y el final del ensayo. Las pequeñas variaciones que se aprecian pueden ser propias de la desviación de la técnica de medida. En resumen, el rechazo al color se mantiene elevado durante todo el ensayo, cercano al 80%.

Acorde con lo esperado para las condiciones de operación seleccionadas, el rechazo a la DQO es superior al de sólidos totales y, además, se observa que siguen la misma evolución, obteniéndose el mayor valor de rechazo para el FRV de 1.9. No obstante, el rango de variación a lo largo del ensayo es muy reducido, aproximadamente de 5 unidades, muy poco superior a la desviación estándar relativa, que fue inferior al 4.45% para todos los parámetros analizados.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

Por último, la medida de rechazo a los compuestos fenólicos en este caso es global, ya que se determinó con la técnica de Folin-Ciocalteu. Esta técnica permite obtener resultados de forma rápida y económica. Aunque se obtiene un resultado global, en términos de contenido fenólico total, se trata de una determinación válida para este ensayo, ya que el objetivo es comparar los valores de rechazo obtenidos para cada FRV y estudiar su variabilidad. Así, se observa que este rechazo es el que presenta una mayor variación con el FRV. A pesar de que el rechazo al contenido fenólico total es elevado, se debe contemplar la variabilidad de familias químicas que se incluyen en este término. Como ya se observó en la Figura 39, hay varias subclases fenólicas que no se rechazan en absoluto a estas condiciones, con lo que se recuperan en el permeado con una pureza elevada (lignanos y ácidos fenólicos y aldehídos).

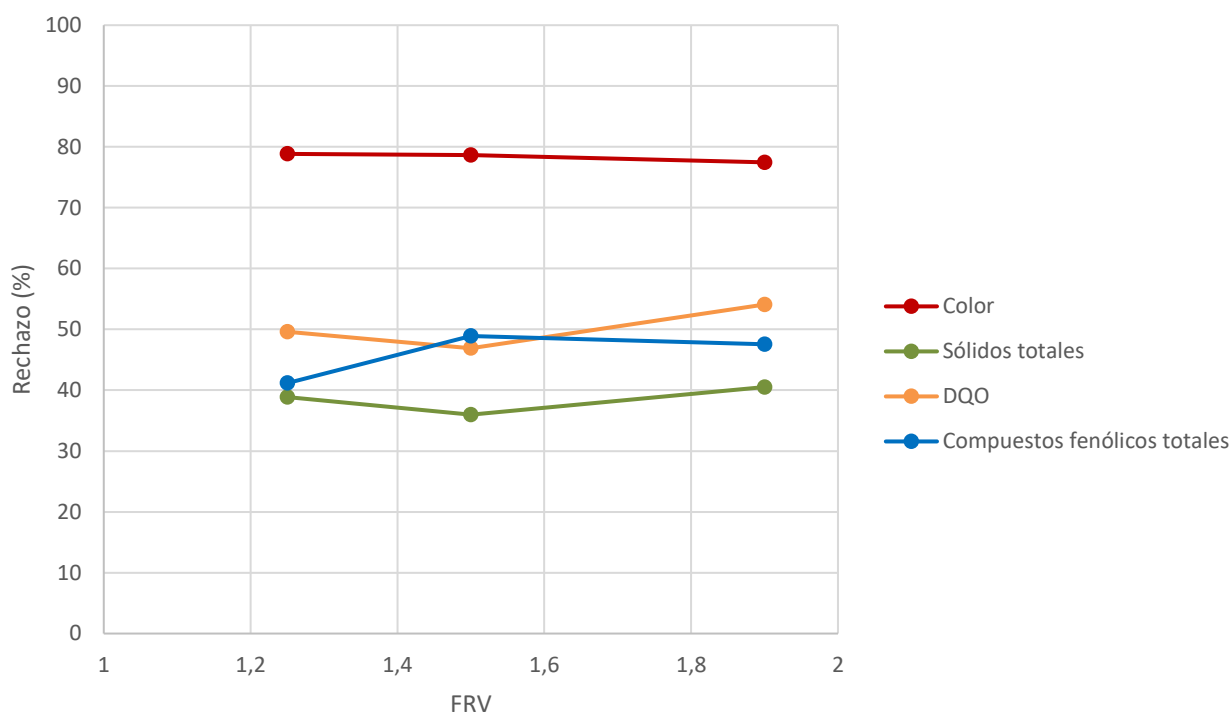


Figura 42. Evolución de los rechazos al color, sólidos totales, DQO y fenoles totales con el factor de reducción de volumen (FRV) en el ensayo a concentración. (*)

(*) Para todos los casos, la desviación estándar relativa se encuentra por debajo de 4.45%.

5.7.2. Producto final obtenido

El permeado global del sistema obtenido al finalizar el ensayo a concentración constituye el producto final del proceso. Esta corriente podría utilizarse en una etapa de nanofiltración posterior para conseguir una mayor purificación y concentración de compuestos fenólicos. En este apartado, se va a analizar la calidad del permeado global obtenido.

En la Tabla 7 se muestran los datos de la caracterización de las corrientes de alimento y permeado global o producto final.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

Tabla 7. Comparación de la caracterización del alimento y el producto final obtenido (permeado).

	ALIMENTO	PRODUCTO FINAL
Color	2,363	0,564
Sólidos Totales (g/L)	7,907	5,860
DQO (mg/L)	12250	7340
Compuestos fenólicos totales (mg/kg alperujo)	6709,50	4091,11
pH	5,03	4,96
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	1711	1528

A continuación, se va a analizar cada parámetro de la Tabla 7 para comparar las corrientes de alimento y permeado del sistema, con el fin de determinar la calidad del producto obtenido.

El producto final presenta muy poco color en comparación con el alimento, por lo que esta etapa de ultrafiltración ha conseguido reducir este elemento considerablemente, mejorando la calidad del producto y reduciendo el ensuciamiento de las etapas posteriores. A nivel industrial y comercial, es deseable presentar un producto cuyo aspecto visual sea atractivo, por lo que la reducción del color inicial supone un avance en la aplicación final de la corriente obtenida.

En cuanto a los sólidos totales, se observa que el producto final presenta una menor concentración que el alimento, logrando así una ligera purificación. Respecto a la DQO, se puede apreciar que ha habido una reducción del 40.1% de su concentración en el producto final respecto del alimento, lo que resulta muy positivo. Por otro lado, la concentración de compuestos fenólicos se ha reducido ligeramente. Además, este dato de compuestos fenólicos es global y, aunque puede no ser una concentración tan alta como cabría esperar, si se analiza el ensayo con recirculación correspondiente (Figura 39, ensayo a 0.75 bar y 2.5 m/s), donde se observa la distribución de las familias químicas, se aprecia que solamente se rechazan tres familias, secoiridoides, fenoles simples y flavonoides, mientras que los lignanos y los ácidos fenólicos y aldehídos se recuperan todos en el permeado.

Por último, el pH prácticamente no ha variado y la conductividad del producto final es ligeramente inferior, porque se han retirado ciertas sales del alimento.

En definitiva, a la vista de los resultados de la Tabla 7, se ha conseguido retirar una gran parte de la materia orgánica presente en el alimento. Además, la reducción de la concentración de compuestos fenólicos en el proceso es baja por lo que se ha conseguido enriquecer el producto, especialmente en lignanos y ácidos fenólicos y aldehídos. Esto es de gran interés, ya que dichas familias químicas presentan excelentes beneficios para la salud. Los lignanos son considerados la fracción de los compuestos fenólicos del aceite de oliva con mayor poder antioxidante. Caracterizados como fitoestrógenos, están directamente relacionados con una disminución del riesgo de sufrir enfermedades cardiovasculares y algunos tipos de cáncer, ya que inhiben el crecimiento de células cancerosas en colon, pulmón, mama y piel (Gimeno Creus, 2004; R W Owen et al., 2000; Robert W Owen et al., 2000) Los ácidos fenólicos (gálico, ferúlico, cafeico, vainílico o p-cumárico) y aldehídos (vanilina) también presentan fuertes propiedades anticancerígenas, efecto neuroprotector y

previenen el estrés oxidativo de la piel provocado por la radiación ultravioleta (Jiang et al., 2021; Sabatini et al., 2018).

5.8. LIMPIEZA DE LAS MEMBRANAS

En este apartado se va a describir detalladamente el desarrollo del protocolo de limpieza, los resultados obtenidos y sus modificaciones durante el proceso. Como se explicó en el apartado 4.5 Limpieza de las membranas, la limpieza se traduce en una recuperación de la permeabilidad inicial de las membranas, siendo el objetivo recuperar al menos un 90% del valor inicial. Para conseguirlo, es necesario determinar un protocolo de limpieza efectivo.

5.8.1. Desarrollo del protocolo de limpieza

Siguiendo lo explicado en el apartado 4.5.1 Protocolo de limpieza, se presentan a continuación los resultados obtenidos de cada etapa del desarrollo del protocolo de limpieza. Cabe destacar que se los resultados que se muestran corresponden a la limpieza realizada tras los ensayos para la primera velocidad tangencial considerada, 1.5 m/s, con las dos membranas al mismo tiempo en paralelo. En primer lugar, en la Figura 43 se muestran los resultados para la membrana UH030 tras el ensayo a 0.75 bar y 1.5 m/s.

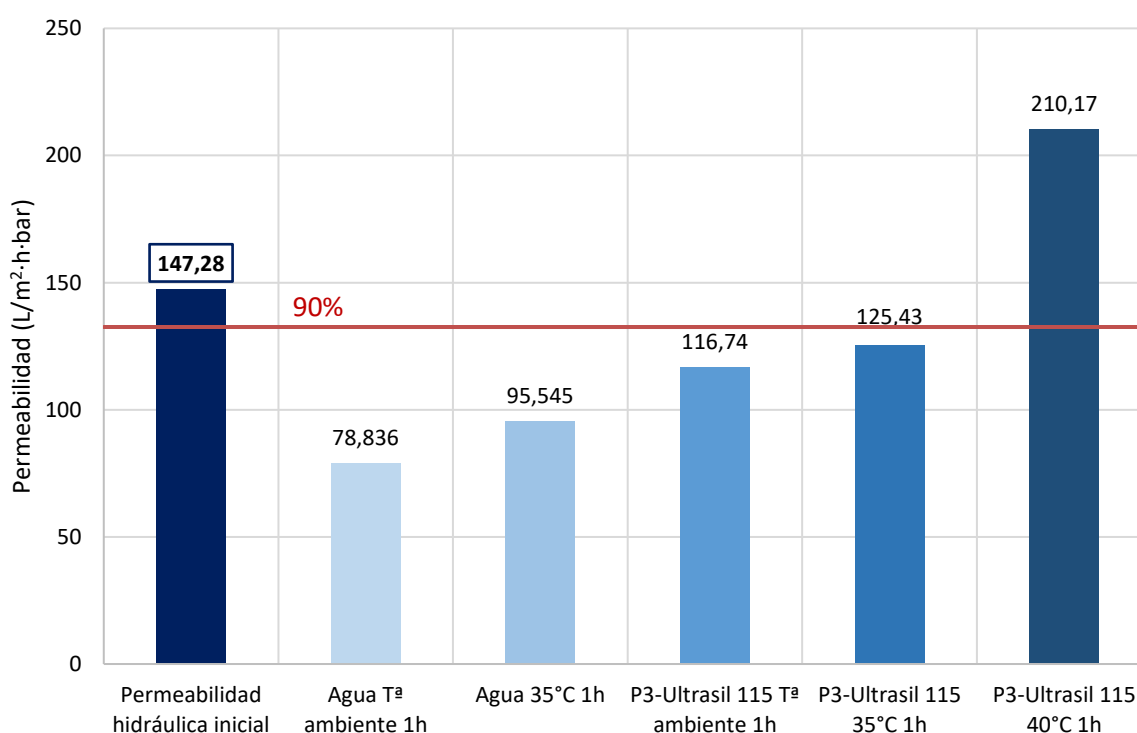


Figura 43. Recuperación de la permeabilidad de la membrana UH030 (inicial) tras los diferentes protocolos de limpieza después del ensayo a 1.5 m/s y 0.75 bar.

En la Figura 43 se observa la evolución de la recuperación de la permeabilidad con las diferentes limpiezas, teniendo como referencia la permeabilidad hidráulica inicial de la membrana UH030 inicial (Ver Figura 24).

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

Inicialmente, se planteó llevar a cabo la limpieza únicamente con agua, para evitar el uso de agentes químicos que encarezcan el proceso y lo vuelvan menos amigable con el medio ambiente. Primero, se realizó a temperatura ambiente y después a 35°C, ambas durante 1 hora. Pero, como se observa en la Figura 43, en ningún caso se consiguió recuperar la permeabilidad inicial de las membranas. Por este motivo, fue necesario introducir el detergente P3-Ultrasil 115. Se emplearon diluciones al 1% (v/v) y se fue incrementando la temperatura hasta conseguir el objetivo. Se comenzó por la limpieza a temperatura ambiente y después a 35°C, durante 1 hora cada una, pero ninguna fue suficiente. Cabe destacar que, conforme se aplicaban limpiezas con condiciones más severas, la recuperación de la permeabilidad era mayor, pero no se llegaba a alcanzar el 90%.

Finalmente, se aumentó la temperatura hasta 40°C y se consiguió recuperar la permeabilidad, incluso por encima de la inicial. Esto pudo ser debido a que la membrana presentaba todavía restos de conservante en su estructura, que no fueron eliminados durante la compactación, y las condiciones de limpieza más severas consiguieron extraerlos.

A continuación, en la Figura 44 se muestran las etapas del desarrollo del protocolo de limpieza tras el ensayo a 0.75 bar y 1.5 m/s para la membrana UP005.

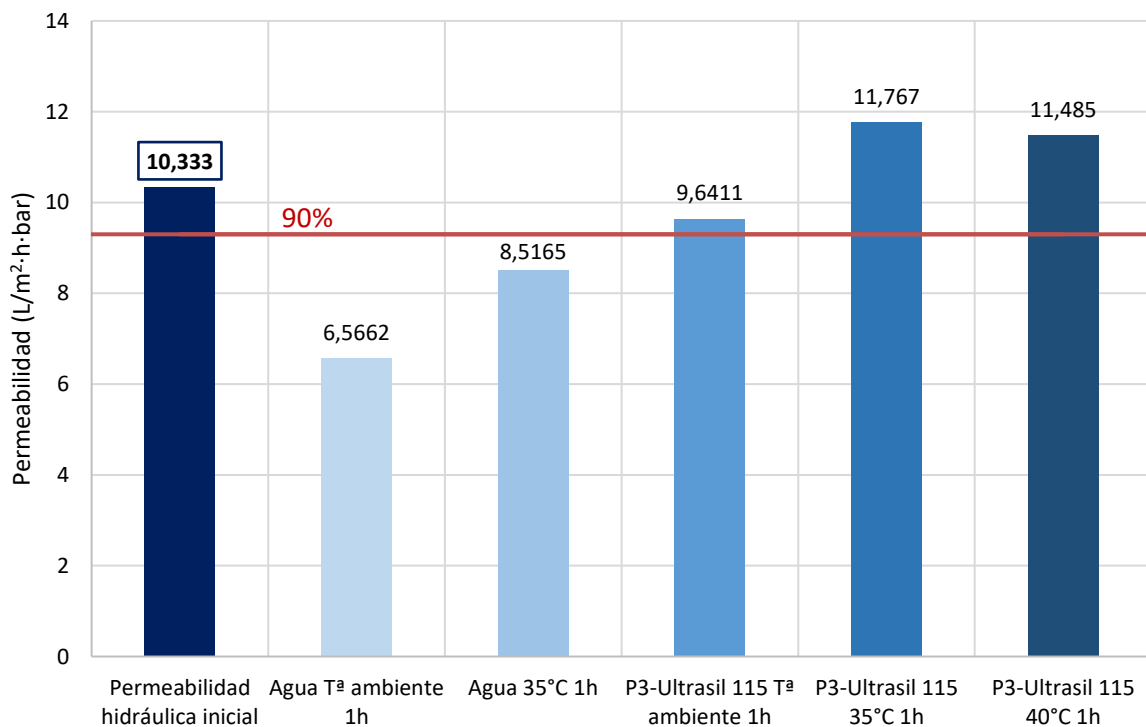


Figura 44. Recuperación de la permeabilidad de la membrana UP005 tras los diferentes protocolos de limpieza después del ensayo a 1.5 m/s y 0.75 bar.

Del mismo modo que para la membrana UH030, en la Figura 44 se observa la evolución de la recuperación de la permeabilidad hidráulica inicial con las diferentes limpiezas. En este caso, se tiene como referencia la permeabilidad hidráulica inicial de la membrana UP005 (Ver Figura 25). A diferencia de la UH030, en este caso se consiguió recuperar la permeabilidad con la limpieza de P3-Ultrasil 115 al 1% (v/v) a temperatura ambiente durante 1 hora. Sin embargo, se continuó el desarrollo del protocolo de limpieza porque dicha limpieza no era efectiva para la membrana UH030 (como indica el apartado

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

4.2, las membranas estaban configuradas en paralelo en la planta de ultrafiltración). Por otro lado, como se observa en la Figura 44, las últimas dos limpiezas consiguieron una permeabilidad superior a la inicial, como sucedió con la UH030.

Seguidamente, se realizó el ensayo de 1.5 bar a 1.5 m/s y se aplicó la limpieza que había resultado efectiva, la disolución de P3-Ultrasil 115 al 1% (v/v) durante 1 hora a 40°C. No obstante, esta limpieza no fue suficiente para la membrana UH030, ya que el ensuciamiento fue mayor a la presión de 1.5 bar. Por tanto, la limpieza se repitió durante media hora más. A continuación, al medir la recuperación de la permeabilidad se observó un comportamiento extraño en esta membrana ya que, al aumentar la presión, el flujo era muy inestable, lo que sugería un daño en el polímero orgánico. Por este motivo, se decidió cambiar la membrana UH030 por una nueva, obtenida del mismo pliego, como se explicó en el apartado 4.3 Membranas utilizadas.

Posteriormente, tras el ensayo de 2.5 bar a 1.5 m/s se aplicó de nuevo la limpieza de P3-Ultrasil 115 al 1% (v/v) durante 1 hora a 40°C, con las membranas UH030 nueva y UP005, y los resultados fueron satisfactorios. En este caso, para la UH030 se tomó como referencia la permeabilidad hidráulica inicial de la membrana nueva, que era de 188.66 L/m²·h·bar (Ver Figura 24).

En definitiva, se estableció como protocolo a seguir la limpieza con la disolución de P3-Ultrasil 115 al 1% (v/v) durante 1 hora a 40°C.

A partir de ese momento se aplicó para los siguientes ensayos, que fueron los de la membrana UH030, ya de forma individual en el módulo, para las velocidades de 2.5 m/s y 3.5 m/s, a 0.75 bar y 1.5 bar cada una. Sin embargo, se observó que la permeabilidad obtenida tras las limpiezas era más elevada que la inicial.

Al obtener valores de permeabilidad más elevados que los iniciales, se podría pensar que la membrana estaba dañada, pero el comportamiento de la membrana durante los ensayos experimentales era estable y los resultados de los rechazos eran adecuados. Aun así, a partir del ensayo a 0.75 bar y 3.5 m/s se decidió suavizar las condiciones de limpieza para evitar dañar el polímero de la membrana. Se redujo la temperatura a 35°C y la dilución de P3-Ultrasil 115 se cambió al 0.7% (v/v). Estas condiciones se mantuvieron hasta el final para el resto de ensayos, cumpliendo los objetivos de recuperación de permeabilidad.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

En el presente Trabajo Fin de Máster se ha estudiado la aplicación de tecnología de membranas de ultrafiltración con el objetivo de recuperar y purificar los compuestos fenólicos presentes en el alperujo. En la relación de conclusiones del proyecto que se presentan a continuación se ha seguido el orden correspondiente a la presentación y discusión de los resultados.

- La corriente de alimento empleada es un extracto líquido, obtenido a partir del alperujo, que presenta un elevado poder de ensuciamiento y una alta concentración de compuestos fenólicos de cinco familias químicas diferentes (fenoles simples: 61.586 mg/kg alperujo, secoiridooides: 2232.665 mg/kg alperujo, flavonoides: 4424.505 mg/kg alperujo, ácidos fenólicos y aldehídos: 80.354 mg/kg alperujo, lignanos: 0.890 mg/kg alperujo).
- Tras los ensayos experimentales en la planta de ultrafiltración, se observó que la membrana UH030 presentaba una densidad de flujo de permeado por encima de 25 L/m²·h para todas las condiciones de estudio, mientras que la UP005 no superaba los 15 L/m²·h. Esto indica que, para un tiempo dado, la membrana UH030 permite obtener un mayor volumen de producto.
- Para las tres velocidades tangenciales estudiadas (1.5 m/s, 2.5 m/s y 3.5 m/s), la membrana UH030 se encuentra en la zona donde la presión no influye en el proceso, por lo que un aumento de ésta supone un mayor gasto energético sin conseguir un aumento en la densidad de flujo de permeado. En cambio, para la membrana UP005, se observó que, al aumentar la presión, sí se consigue un aumento en la densidad de flujo de permeado.
- El color es el parámetro más rechazado por ambas membranas. Para la UH030, el rechazo al color varía entre 60 – 85% y para la UP005, entre 85 – 95%, siendo la diferencia entre ellas inferior al 25%.
- El rechazo a los sólidos totales varió según las condiciones de operación aplicadas, entre 25 – 50% para la membrana UH030, y entre 30 – 55% para la UP005. Para este parámetro, el rechazo aumentó de forma más acusada con el incremento de presión que con el de la velocidad tangencial.
- A diferencia de los sólidos totales, el rechazo a la DQO se vio más afectado por el aumento de la velocidad tangencial que por el incremento de presión, aunque los resultados variaron notablemente según las condiciones de operación, presentando valores entre 20 – 60% para la membrana UH030, y entre 30 – 55% para la UP005.
- El rechazo a los compuestos fenólicos es el de mayor importancia, por ser el objetivo del proyecto. Por presentar un tamaño de poro superior, los resultados obtenidos de forma global para la membrana UH030 (20 – 55%) son más satisfactorios, ya que los rechaza en menor medida que la UP005 (40 – 80%). Analizando cada familia química, de forma general, la menos rechazada fue la de los lignanos, con rechazo nulo en la mayoría de ensayos, y la más rechazada fue la de los flavonoides. Para la membrana UH030, destacan los ensayos a 0.75 bar para 1.5 m/s y 2.5 m/s, porque solamente rechazan tres familias químicas (lignanos, fenoles simples y flavonoides a 1.5 m/s, y secoiridooides, fenoles simples y flavonoides a 2.5 m/s). Sin embargo, el ensayo a 2.5 m/s presenta una reducción de la materia orgánica superior, por lo que se considera la mejor opción.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

- Con todos los resultados, se seleccionó la membrana UH030 para realizar el ensayo a concentración, con las condiciones de 0.75 bar y 2.5 m/s, por presentar una densidad de flujo de permeado mayor que la UP005 y un menor rechazo a los compuestos fenólicos, así como una eliminación de materia orgánica y color elevadas.
- En el ensayo a concentración se alcanzó un FRV de 1.9 y la densidad de flujo de permeado alcanzó al final del ensayo un valor estable, en torno a 18 L/m²·h, alcanzando un grado de ensuciamiento superior por la concentración del alimento. En cuanto a los rechazos al color, sólidos totales y DQO, siguieron lo esperado según las condiciones de operación seleccionadas y presentaron una baja variabilidad durante todo el ensayo. El rechazo al color durante todo el ensayo se situó en torno al 80%. El rechazo a la DQO, en torno al 50%, se situó por encima del rechazo a los sólidos totales (en torno al 40%) durante todo el ensayo. Aunque el rechazo global a los compuestos fenólicos fue ligeramente elevado (entre 40-50%), en comparación con el ensayo con recirculación correspondiente, las familias químicas de los lignanos y ácidos fenólicos y aldehídos mostraron un rechazo nulo.
- El producto final obtenido en la corriente de permeado del ensayo a concentración está enriquecido en compuestos fenólicos, que presentan una pureza mayor que en el residuo inicial, ya que se ha reducido la cantidad de materia orgánica presente.
- Finalmente, se ha desarrollado un protocolo de limpieza de membranas adecuado que emplea una disolución de P3-Ultrasil 115 al 0.7% (v/v) a 35°C durante 1 hora, permitiendo la recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana.

CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA

- Ajuntament de València. *Emivasa*. Retrieved July 14, 2021, from <https://www.emivasa.es/Empresa/Comprom%C3%ADs/Qualitat-de-laigua/>
- Alfano, A., Corsuto, L., Finamore, R., Savarese, M., Ferrara, F., Falco, S., Santabarbara, G., Rosa, M. de, & Schiraldi, C. (2018). Valorization of olive mill wastewater by membrane processes to recover natural antioxidant compounds for cosmeceutical and nutraceutical applications or functional foods. *Antioxidants* 2018, 7(6), 72. <https://doi.org/10.3390/ANTIOX7060072>
- Álvarez Blanco, S., & Mendoza Roca, J. A. (2018). *Procesos de membrana: Generalidades y aplicaciones al ciclo integral del agua*. Instituto Universitario de Investigación ISIRYM (Universidad Politécnica de Valencia).
- Beres, C., Costa, G. N. S., Cabezudo, I., da Silva-James, N. K., Teles, A. S. C., Cruz, A. P. G., Mellinger-Silva, C., Tonon, R. v., Cabral, L. M. C., & Freitas, S. P. (2017). Towards integral utilization of grape pomace from winemaking process: A review. *Waste Management*, 68, 581–594. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.017>
- Biel, S., Mesa, M. D., de la Torre, R., Espejo, J. A., Fernández-Navarro, J. R., Fitó, M., Sánchez-Rodríguez, E., Rosa, C., Marchal, R., Alche, J. de D., Expósito, M., Brenes, M., Gandul, B., Calleja, M. A., & Covas, M. I. (2016). The NUTRAOLEOUM Study, a randomized controlled trial, for achieving nutritional added value for olive oils. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 16(1). <https://doi.org/10.1186/s12906-016-1376-6>
- Caldas, T. W., Mazza, K. E. L., Teles, A. S. C., Mattos, G. N., Brígida, A. I. S., Conte-Junior, C. A., Borguini, R. G., Godoy, R. L. O., Cabral, L. M. C., & Tonon, R. v. (2018). Phenolic compounds recovery from grape skin using conventional and non-conventional extraction methods. *Industrial Crops and Products*, 111, 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.012>
- Cano Marchal, P., Gómez Ortega, J., Aguilera Puerto, D., & Gámez García, J. (2011). Situación actual y perspectivas futuras del control del proceso de elaboración del aceite de oliva virgín. *RIAI - Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial*, 8(3), 258–269. <https://doi.org/10.1016/j.riai.2011.06.013>
- Carbonell Alcaina, C. (2017). *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. Universidad Politécnica de Valencia.
- Cicco, N., Lanorte, M. T., Paraggio, M., Viggiano, M., & Lattanzio, V. (2009). A reproducible, rapid and inexpensive Folin-Ciocalteu micro-method in determining phenolics of plant methanol extracts. *Microchemical Journal*, 91(1), 107–110. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.08.011>

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

- Das, A. B., Goud, V. v., & Das, C. (2017). Extraction of phenolic compounds and anthocyanin from black and purple rice bran (*Oryza sativa* L.) using ultrasound: A comparative analysis and phytochemical profiling. *Industrial Crops and Products*, *95*, 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.10.041>
- Dias, R., Oliveira, H., Fernandes, I., Simal-Gandara, J., & Perez-Gregorio, R. (2021). Recent advances in extracting phenolic compounds from food and their use in disease prevention and as cosmetics. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *61*(7), 1130–1151. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1754162>
- Elma. *Elmasonic P 70 H Product Profile*. Retrieved May 4, 2021, from https://www.elma-ultrasonic.com/fileadmin/downloads/Produktprofile/Produktprofile_EN/Ultraschallgeraete/Elmasonic_P/PP_Elmasonic_P70H_EN.pdf
- Espectrofotómetro DR6000 | Hach España - Aspectos Generales | Hach*. Retrieved May 10, 2021, from <https://es.hach.com/espectrofotometros/espectrofotometro-dr6000/family?productCategoryId=24970700851#>
- Extenda. (2017). *Estudio del sector del aceite de oliva de Andalucía*. Junta de Andalucía. <https://www.extenda.es/wp-content/uploads/2018/01/ESTUDIO-DEL-ACEITE-DE-OLIVA-EN-ANDALUCIA-2017.pdf>
- Fernández-Lobato, L., López-Sánchez, Y., Blejman, G., Jurado, F., Moyano-Fuentes, J., & Vera, D. (2021). Life cycle assessment of the Spanish virgin olive oil production: A case study for Andalusian region. *Journal of Cleaner Production*, *290*(125677). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125677>
- García-Castello, E. M., Rodríguez-Lopez, A. D., Mayor, L., Ballesteros, R., Conidi, C., & Cassano, A. (2015). Optimization of conventional and ultrasound assisted extraction of flavonoids from grapefruit (*Citrus paradisi* L.) solid wastes. *LWT - Food Science and Technology*, *64*(2), 1114–1122. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.07.024>
- Garrido Fernández, A., García García, P., López López, A., & Arroyo López, F. N. *Tecnología de la elaboración de aceite de oliva y aceitunas de mesa*. Technology Dissemination Centres.
- Gimeno Creus, E. (2004). Compuestos fenólicos. Un análisis de sus beneficios para la salud | *Offarm*. *Offarm*, *23*(6), 80–84. <https://www.elsevier.es/es-revista-offarm-4-articulo-compuestos-fenolicos-un-analisis-sus-13063508>
- Goula, A. M., Thymiatis, K., & Kaderides, K. (2016). Valorization of grape pomace: Drying behavior and ultrasound extraction of phenolics. *Food and Bioprocess Processing*, *100*, 132–144. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.06.016>
- Hausmann, A., Duke, M. C., & Demmer, T. (2013). Chapter 2. Principles of Membrane Filtration. In A. Y. Tamime (Ed.), *Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications* (1st ed.). Blackwell Publishing Ltd.
- Jiang, Y., Fang, Z., Leonard, W., & Zhang, P. (2021). Phenolic compounds in Lycium berry: composition, health benefits and industrial applications. *Journal of Functional Foods*, *77*(104340), undefined. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2020.104340>

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

- Liu, B., Liu, J., Huang, D., Pei, D., Wei, J., & Di, D. (2021). Isolation and purification of oleuropein from olive leaves using boric acid affinity resin and a novel solvent system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *614*, 126145. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126145>
- Miralles, P., Chisvert, A., & Salvador, A. (2014). Determination of hydroxytyrosol and tyrosol by liquid chromatography for the quality control of cosmetic products based on olive extracts. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *102*, 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.09.016>
- Owen, R W, Mier, W., Giacosa, A., Hull, W. E., Spiegelhalder, B., & Bartsch, H. (2000). Phenolic compounds and squalene in olive oils: the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignans and squalene. *Food and Chemical Toxicology*, *38*, 647–659. www.elsevier.com/locate/foodchemtox
- Owen, Robert W, Mier, W., Giacosa, A., Hull, W. E., Spiegelhalder, B., & Bartsch, H. (2000). Identification of lignans as major components in the phenolic fraction of olive oil. *Clinical Chemistry*, *46*(7), 976–988. <https://doi.org/10.1093/CLINCHEM/46.7.976>
- Rabelo, R. S., MacHado, M. T. C., Martínez, J., & Hubinger, M. D. (2016). Ultrasound assisted extraction and nanofiltration of phenolic compounds from artichoke solid wastes. *Journal of Food Engineering*, *178*, 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.01.018>
- Roselló-Soto, E., Koubaa, M., Moubarik, A., Lopes, R. P., Saraiva, J. A., Boussetta, N., Grimi, N., & Barba, F. J. (2015). Emerging opportunities for the effective valorization of wastes and by-products generated during olive oil production process: Non-conventional methods for the recovery of high-added value compounds. *Trends in Food Science and Technology*, *45*(2), 296–310. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.07.003>
- Rubio Senent, F. (2011). *Recuperación de compuestos bioactivos a partir de subproductos del aceite de oliva. Tesis doctoral*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) (Universidad de Sevilla).
- Rubio-Senent, F., Fernández-Bolaños, J., García-Borrogo, A., Lama-Muñoz, A., & Rodríguez-Gutiérrez, G. (2017). Influence of pH on the antioxidant phenols solubilised from hydrothermally treated olive oil by-product (alperujo). *Food Chemistry*, *219*, 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.141>
- Sabatini, N., Perri, E., & Rongai, D. (2018). Chapter 4: Olive Oil Antioxidants and Aging. In *Food Quality: Balancing Health and Disease* (Vol. 13, pp. 145–157). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811442-1.00004-3>
- Sánchez-Rodríguez, E., & Mesa, M. D. (2018). Compuestos bioactivos del aceite de oliva virgen. *Nutrición Clínica En Medicina*, *12*(2), 80–94.
- Sigma. *Sigma 6-16KS - Sigma Zentrifugen*. Retrieved May 4, 2021, from <https://www.sigma-zentrifugen.de/es/productos/centrifugas/p/pr/s/sigma-6-16ks/>

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

- Steffen, B. T., Duprez, D., Szklo, M., Guan, W., & Tsai, M. Y. (2018). Circulating oleic acid levels are related to greater risks of cardiovascular events and all-cause mortality: The Multi-Ethnic Study of Atherosclerosis. *Journal of Clinical Lipidology*, 12(6), 1404–1412. <https://doi.org/10.1016/j.jacl.2018.08.004>
- Syed Haris, O. (2010). Oleuropein in Olive and its Pharmacological Effects. *Scientia Pharmaceutica*, 78, 133–154. <https://doi.org/10.3797/scipharm.0912-18>
- Sygouni, V., Pantziaros, A. G., Iakovides, I. C., Sfetsa, E., Bogdou, P. I., Christoforou, E. A., & Paraskeva, C. A. (2019). Treatment of two-phase olive mill wastewater and recovery of phenolic compounds using membrane technology. *Membranes*, 9(27). <https://doi.org/10.3390/membranes9020027>
- van der Bruggen, B., Geens, J., & Vandecasteele, C. (2002). Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane. *Chemical Engineering Science*, 57, 2511–2518. www.elsevier.com/locate/ces
- Zbakh, H., & el Abbassi, A. (2012). Potential use of olive mill wastewater in the preparation of functional beverages: A review. *Journal of Functional Foods*, 4(1), 53–65. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2012.01.002>
- Zirehpour, A., Jahanshahi, M., & Rahimpour, A. (2012). Unique membrane process integration for olive oil mill wastewater purification. *Separation and Purification Technology*, 96, 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.05.028>

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

DOCUMENTO 2

PRESUPUESTO

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

Capítulo 1. Necesidad del presupuesto.....	1
Capítulo 2. Contenido del presupuesto.....	3
2.1. Cuadro de precios nº.1: mano de obra	3
2.2. Cuadro de precios Nº.2: material FUNGIBLE.....	3
2.3. Cuadro de precios Nº.3: material amortizable.....	4
2.4. Cuadro de precios Nº.4: presupuesto general	6

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cuadro de precios de la mano de obra contratada.	3
Tabla 2. Cuadro de precios del material fungible empleado.	3
Tabla 3. Cuadro de precios del material amortizable empleado.	4
Tabla 4. Presupuesto de Ejecución Material (PEM).	6
Tabla 5. Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC).....	6
Tabla 6. Presupuesto Base de Licitación (PBL).	6

CAPÍTULO 1. NECESIDAD DEL PRESUPUESTO

En el presente documento se expone la información relativa al presupuesto de este Trabajo Fin de Máster. Para ello, se tiene en cuenta el trabajo experimental realizado en el laboratorio y todos los materiales y equipos utilizados en el mismo. Para el desarrollo de los cálculos se ha tomado como referencia la guía de “Recomendaciones en la elaboración de presupuestos en actividades de I+D+i (Revisión 2018) de la UPV”, que se adjunta como Anexo I.

El contenido del presupuesto se divide en cuatro cuadros de precios:

– **Nº.1: Mano de obra**

El trabajo experimental ha sido realizado por una alumna de 2º de Máster en Ingeniería Química en la Universidad Politécnica de Valencia, con la finalidad de completar los 12 créditos ECTS correspondientes al Trabajo Fin de Máster, para lo que se firmó un convenio de prácticas.

– **Nº.2: Material fungible**

En este cuadro de precios se presenta el presupuesto resultante de los materiales empleados en el procedimiento experimental que no pueden ser reutilizados y, por lo tanto, no son amortizables.

– **Nº.3: Material amortizable**

Como se explicó en el Documento 1. Memoria, este trabajo forma parte de un proyecto de investigación, llevado a cabo por el Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM) de la Universidad Politécnica de Valencia. En consecuencia, la labor realizada ha tenido lugar en un laboratorio del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, por lo que muchos de los equipos y materiales utilizados, se emplean también para otros proyectos.

Para obtener el importe de los materiales y equipos amortizables se ha aplicado una amortización lineal, según la Ecuación 1:

$$\text{Ecuación 1} \quad \text{Importe} = \frac{C \cdot t_{\text{uso}}}{T_{\text{amortización}}}$$

Donde C es el coste del bien adquirido, t_{uso} es el tiempo de uso en el proyecto y $T_{\text{amortización}}$ es el período de amortización o vida útil (obtenido a partir del Anexo I)

– **Nº.4: Presupuesto general**

Para obtener el presupuesto total se han considerado los siguientes factores:

- Se considera un 2% de costes directos complementarios.
- Los costes indirectos suponen un 25%.
- Los gastos generales suponen un 13%.
- No se considera beneficio industrial.
- El impuesto sobre el valor añadido (I.V.A) es el mismo para todos los materiales y equipos utilizados en el proyecto, con un valor del 21%.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

A partir de esta información, se obtiene el presupuesto de ejecución material, como la suma de los importes totales de mano de obra, material fungible y material amortizable, considerando los costes indirectos. Seguidamente, se calcula el presupuesto de ejecución por contrata teniendo en cuenta los gastos generales. Finalmente, se aplica el porcentaje de I.V.A y se obtiene el presupuesto base de licitación o presupuesto total del proyecto.

CAPÍTULO 2. CONTENIDO DEL PRESUPUESTO

2.1. CUADRO DE PRECIOS Nº.1: MANO DE OBRA

En la Tabla 1 se muestra el cuadro de precios descompuesto de la mano de obra contratada.

Tabla 1. Cuadro de precios de la mano de obra contratada.

Concepto	Unidad	Cantidad	Precio unitario (€/ud)	Importe (€)
Estudiante en prácticas	h	375	4,10	1537,50
Importe Total Mano de Obra				1537,50

El importe total de la mano de obra contratada es de **MIL QUINIENTOS TREINTA Y SIETE EUROS CON CINCUENTA CÉNTIMOS.**

2.2. CUADRO DE PRECIOS Nº.2: MATERIAL FUNGIBLE

En la Tabla 2 se presenta el cuadro de precios descompuesto del material fungible empleado en el proyecto.

Tabla 2. Cuadro de precios del material fungible empleado.

Concepto	Unidad	Cantidad	Precio unitario (€/ud)	Importe (€)
Alperujo	kg	3,000	0,00	0,00
Membrana UH030	m ²	0,026	1924,00	49,72
Membrana UP005	m ²	0,013	1924,00	24,86
Papel de bancada	Ud	15,000	0,19	2,85
Filtros (0.45µm)	Ud	50,000	0,21	10,37
Jeringuillas (5mL)	Ud	50,000	0,14	6,76
Agua destilada	L	220,000	5,96	1311,20
Pipeta Pasteur	Ud	50,000	0,12	6,06
Na ₂ CO ₃	g	20,000	0,20	4,06
Reactivo Folin-Ciocalteu	L	0,012	232,00	2,78
Puntas micropipeta (1000µL)	Ud	100,000	0,08	8,22
Puntas micropipeta (5mL)	Ud	60,000	0,12	7,40
Tubo DQO UN3316	Ud	60,000	3,39	203,52
Cubeta espectrofotómetro (10mm)	Ud	50,000	0,06	3,13
Guantes de seguridad de nitrilo	Ud	70,000	0,30	20,99
Gafas de seguridad	Ud	1,000	4,20	4,20
Vial con tapón (1.5mL)	Ud	50,000	1,09	54,50

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

Concepto	Unidad	Cantidad	Precio unitario (€/ud)	Importe (€)
Tubos Falcon (50mL)	Ud	50,000	0,34	17,00
Tubos Eppendorf (1.5mL)	Ud	40,000	0,04	1,56
Importe Total Material Fungible				1739,18

El importe total del material fungible empleado es de **MIL SETECIENTOS TREINTA Y NUEVE EUROS CON DIECIOCHO CÉNTIMOS.**

2.3. CUADRO DE PRECIOS Nº.3: MATERIAL AMORTIZABLE

En la Tabla 3 se muestra el cuadro de precios descompuesto del material amortizable empleado en el trabajo.

Tabla 3. Cuadro de precios del material amortizable empleado.

Concepto	Coste (€)	Amortización (años)	Tiempo (d)	Importe (€)
Planta de ultrafiltración	9900,00	12	120	271,23
Equipo de ultrasonidos Elmasonic P 70 H	275,00	12	10	0,63
Baño termostático con sistema de refrigeración	2310,00	12	100	52,74
Centrífuga Sigma 6-16KS	10094,38	12	10	23,05
Frigorífico	373,28	12	120	10,23
Congelador	319,95	12	120	8,77
Embudo plástico	0,83	12	10	0,00
Cubo plástico	2,79	12	10	0,01
Gradilla de plástico	7,79	12	25	0,04
Pala dosificadora plástico	1,74	12	10	0,00
Kitasatos (2L)	44,65	12	10	0,10
Abrazadera de resorte metal	2,23	12	120	0,06
Abrazadera de resorte nylon	2,76	12	120	0,08
Micropipeta (1000µL)	55,00	12	25	0,31
Micropipeta (5mL)	67,76	12	30	0,46
Conductímetro GLP 31+	114,95	12	25	0,66
pHímetro GLP 21+	708,00	12	30	4,85
Espectrofotómetro Hach DR 600	9990,00	12	25	57,02
Equipo LC-ESI-qToF-MS	200600,00	12	5	229,00
Resistencia eléctrica	23,50	12	100	0,54
Caudalímetro	373,73	12	120	10,24
Manómetro	15,05	12	120	0,41

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

Concepto	Coste (€)	Amortización (años)	Tiempo (d)	Importe (€)
Vórtex	549,95	12	25	3,14
Gradilla metálica	5,14	12	30	0,04
Agitador eléctrico (2uds)	1768,00	12	10	4,04
Tubos de goma	11,14	12	120	0,31
Estufa	2048,73	12	25	11,69
Jarra de plástico (2L)	3,51	12	120	0,10
Jarra de plástico (5L)	5,69	12	120	0,16
Balanza precisión Kern (d=0.1mg) (2uds)	1060,40	12	120	29,05
Balanza precisión Kern (d=0.01g)	798,00	12	30	5,47
Módulo de membranas Rayflow	1562,00	12	120	42,79
Bomba de vacío LABOPORT	860,58	12	25	4,91
Ordenador (2uds)	1100,00	6	120	60,27
Cables conectores	16,12	6	120	0,88
Vidrio de reloj (5uds)	6,89	12	5	0,01
Vaso de precipitado vidrio (1L) (2uds)	1,20	12	120	0,03
Vaso de precipitado plástico (1L)	1,05	12	120	0,03
Vaso de precipitado vidrio (50mL) (2uds)	7,25	12	120	0,20
Vaso de precipitados vidrio (600mL) (2uds)	8,41	12	120	0,23
Pinzas de precisión acero inoxidable	7,33	12	20	0,03
Equipo filtración a vacío	233,83	12	10	0,53
Botes ámbar (30mL) (50uds)	37,50	12	25	0,21
Termorreactor TR300	940,80	12	25	5,37
Fotómetro Spectroquant Nova 30	4346,30	12	25	24,81
Espátula metal	3,03	12	10	0,01
Probeta (1L)	14,88	12	10	0,03
Probeta (50mL)	1,82	12	15	0,01
Baño de agua	515,00	12	3	0,35
Importe Total Material Amortizable				865,12

El importe total del material amortizable empleado es de **OCHOCIENTOS SESENTA Y CINCO EUROS CON DOCE CÉNTIMOS**.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

2.4. CUADRO DE PRECIOS Nº.4: PRESUPUESTO GENERAL

Finalmente, se presenta el cuadro de precios del presupuesto general desglosado en tres partes. La primera, la Tabla 4, muestra el cuadro de precios para obtener el presupuesto de ejecución material (PEM).

Tabla 4. Presupuesto de Ejecución Material (PEM).

Concepto	Importe (€)
Importe Total Mano de Obra	1537,50
Importe Total Material Fungible	1739,18
Importe Total Material Amortizable	865,12
Costes Directos Complementarios (2%)	82,84
Costes Indirectos (25%)	1056,16
Presupuesto de Ejecución Material (PEM)	5280,79

El presupuesto de ejecución material es de **CINCO MIL DOSCIENTOS OCHENTA EUROS CON SETENTA Y NUEVE CÉNTIMOS**.

La Tabla 5 muestra el cuadro de precios para la obtención del presupuesto de ejecución por contrata (PEC).

Tabla 5. Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC).

Concepto	Importe (€)
Presupuesto de Ejecución Material (PEM)	5280,79
Gastos generales (13%)	686,50
Beneficio Industrial (0%)	0,00
Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)	5967,30

El presupuesto de ejecución por contrata es de **CINCO MIL NOVECIENTOS SESENTA Y SIETE EUROS CON TREINTA CÉNTIMOS**.

Por último, la Tabla 6 muestra el cuadro de precios del presupuesto base de licitación (PBL).

Tabla 6. Presupuesto Base de Licitación (PBL).

Concepto	Importe (€)
Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)	5967,30
I.V.A (21%)	1253,13
Presupuesto Base de Licitación (PBL)	7220,43

El presupuesto total invertido en el Trabajo Fin de Máster es de **SIETE MIL DOSCIENTOS VEINTE EUROS Y CUARENTA Y TRES CÉNTIMOS**.

Estudio del efecto de las condiciones de operación en un proceso de ultrafiltración destinado a recuperar compuestos fenólicos contenidos en los extractos líquidos del alperujo

ANEXO I



RECOMENDACIONES EN LA ELABORACIÓN DE PRESUPUESTOS EN ACTIVIDADES DE I+D+i REVISIÓN 2018

INTRODUCCIÓN

El art. 83 de la LOU contempla la contratación de trabajos de carácter científico, técnico o artístico por parte de los profesores universitarios. El **precio** de dichos trabajos puede fijarse libremente entre las partes, pero en todo caso debe cubrir los **gastos directos** que ocasionen los mismos. Adicionalmente, el Marco sobre ayudas estatales de investigación, desarrollo e innovación (DOUE 2014/C 198/01) establece que generalmente no existe transmisión de ayuda estatal a la empresa si el organismo de investigación recibe una **remuneración adecuada por sus servicios** (art. 2.2.1 25 y 26). Entendiéndose como remuneración adecuada:

- a) si el organismo de investigación presta su servicio de investigación o realizan investigación bajo contrato a precios de mercado, o
- b) cuando no hay un precio de mercado, el organismo de investigación presta su servicio de investigación a un precio que refleje la totalidad de los costes del servicio y generalmente incluya un margen establecido por referencia a los habitualmente aplicados por empresas dedicadas al sector del servicio en cuestión, o sea el resultado de negociaciones en pie de igualdad en las que el organismo de investigación negocie para obtener el máximo beneficio económico en el momento en que se suscribe el contrato y cubra al menos sus costes marginales.

La fijación del precio de los trabajos está siempre condicionada por el valor que el mercado asigna a los mismos, que puede resultar diferente según se trate de uno u otro sector industrial o según se trate de una actividad corta de un análisis de laboratorio, una consultoría técnica, un trabajo de I+D, etc. También puede estar condicionada por estrategias de comercialización (atracción de nuevas actividades, fidelización, etc.). En este sentido, el precio puede ser diferente al del **presupuesto** del trabajo. El presente documento atiende solamente a criterios de cálculo de presupuesto, para el cual se recomienda que deben repercutirse todos los **costes íntegros** que el mismo tenga. Cuando estos trabajos estén subvencionados por alguna entidad, estarán, además, sujetos a la definición de costes y métodos de cálculo establecidos en las bases de las ayudas y habrá que elaborar el presupuesto siguiendo sus indicaciones.

De acuerdo con su Carta de Servicios, el SGI presta asesoramiento al PDI en la elaboración de propuestas y negociación de contratos art. 83. Con el objetivo de prestar apoyo en la elaboración de presupuestos de los mismos, a continuación se exponen recomendaciones para la anualidad 2018, construidos bajo el principio de que el **presupuesto refleje el coste real de los trabajos**. Los presentes criterios se establecen con carácter orientativo y como ayuda a la fijación del precio de los trabajos, que finalmente podría resultar diferente al calculado en el presupuesto conformado con arreglo a los criterios que se exponen.

La elaboración del presente documento se basa en información de costes incurridos en el año anterior y, por lo tanto, hay estimaciones basadas en proyecciones.



CONCEPTOS DE COSTES

En la elaboración del presupuesto se deben tener en cuenta los siguientes conceptos:

1. Personal
2. Material inventariable
3. Material fungible
4. Dietas y viajes
5. Subcontratación
6. Otros gastos
7. Costes Indirectos

1. Costes de Personal

Criterios con carácter general

El presupuesto del personal de plantilla de la UPV participante en el proyecto se elaborará de la forma siguiente:

$$\text{Coste (€)} = \text{Ch} \times \text{Dh}$$

Siendo:

Ch = Coste horario (€)

Dh = Dedicación en horas

El coste horario puede referirse a las categorías laborales de la UPV (CU, TU, Ayudante, etc.). Sin embargo, puede resultar más adaptado a un mercado profesional de servicios de I+D referir las categorías a la función de cada participante en la ejecución de los trabajos (responsable, investigador/experto, técnico de apoyo, etc). En la Tabla 1 del Anexo se publican las tarifas recomendadas por el SGI bajo ambos criterios.

En proyectos de duración superior a un año, el coste se incrementará en un 2,5% anual a partir del 2º año, que compense la inflación previsible. Como criterio general, el coste horario de personal de administración y servicios no es un gasto directo y queda englobado en los costes indirectos (el *overhead*) cargados al proyecto.

En el caso de personal a contratar temporalmente, el coste presupuestable viene indicado en la Tabla 2 del Anexo, con un intervalo entre coste mínimo y máximo, a fijar por el responsable del trabajo. Este rango permite adaptar el coste del recurso a las características del perfil funcional o profesional de la persona a incorporar o el valor de dicho recurso en el mercado. El Servicio de RRHH de la UPV facilita en la herramienta VERD de la Intranet UPV un simulador de cálculo del coste de contratación.

En el caso de becas de colaboración para estudiantes, se atenderá a lo dispuesto en el [Reglamento de Prácticas en Empresas e Instituciones de los Estudiantes de la UPV](#) y la Normativa Reguladora de las becas y ayudas para actividades de I+D+i de la UPV.



Consideraciones en la elaboración de presupuesto para Acciones subvencionadas

El presupuesto de personal de plantilla en acciones financiadas con subvenciones de administraciones públicas está sujeto a que sea un gasto elegible y a las indicaciones de presupuestación que se fijan en cada subvención. **El SGI proporcionará información específica en cada uno de estos programas.**

2. Material inventariable

Se presupuestará la amortización de los equipos que deban ser comprados específicamente para el proyecto objeto de presupuesto (la amortización del resto de equipos que se utilicen queda cubierta por el overhead). La amortización de los equipos se calculará de la forma:

$$(A/B) \times C \times D$$

donde:

A= número de meses que el equipo se va usar en el proyecto, después de la fecha de compra

B= periodo de amortización, que varía según la naturaleza del bien:

Clasificación económica del gasto		Amortización (años)
68358	Adquisición de equipos para procesos de información	6
68359	Adquisición de aplicaciones informáticas	6
68360	Adquisición de maquinaria	12
68361	Adquisición de instalaciones técnicas	12
68362	Adquisición de útiles y herramientas	12
68363	Adquisición de otro inmovilizado material	12
68364	Adquisición de equipos didácticos y de investigación	10

C= coste del equipo

D= porcentaje de uso del equipo en el proyecto

Los equipos alquilados deberán cargarse en la partida de fungible o en otros gastos.

3. Material Fungible

Este concepto cubre el material fungible y aparatos de vida útil baja que vayan a ser empleados en la realización de los trabajos. Debe entenderse igualmente como material



fungible todo material utilizado en la construcción de un prototipo, aunque individualmente pudiera ser considerado material inventariable. Esta situación habrá de ser indicada a los servicios económicos de la UPV en el momento de tramitar la compra, con objeto de que no se inventaríe dicho material sino el prototipo que se construya. El presupuesto del material fungible debe cubrir su valor de adquisición.

4. Dietas y viajes

Se presupuestará el gasto en dietas y viajes de acuerdo con las normas habituales de gasto de la UPV.

5. Subcontratación

Este concepto cubrirá los gastos de las actividades del proyecto que se externalicen fuera de la UPV y que estén directamente relacionadas con el objeto científico o técnico de los trabajos (como AAPP nos aplica la Ley de Contratos del Sector Público). Igualmente, cubrirá los gastos de alquiler de equipos en los casos en que no estén identificados como “otros gastos”.

6. Otros gastos

En este concepto se incluirán gastos que deban ser diferenciados en el proyecto por su carácter singular.

7. Costes indirectos

Los Costes indirectos (*Overheads*) representan aquellos gastos que no se pueden repercutir directamente en el proyecto, pero que están ligados a actividades del proyecto o de la universidad, de las cuales el proyecto se beneficia. Incluyen gastos de administración y gasto corriente de las diferentes unidades estructurales (sede central, centros docentes, departamentos, institutos y servicios).

La mayor parte de los organismos públicos que financian I+D contemplan costes indirectos y establecen criterios para su estimación, si bien no siguen un criterio único ni uniforme. Pero en todos los casos, dicha estimación se basa en gasto ejecutado y contabilizado, por lo que sólo es posible fijarlos para ejercicios cerrados. Con carácter general, el SGI recomienda aplicar costes indirectos de un 25% de todos los costes directos, según el artículo 9 del [Reglamento regulador de la gestión de las actividades de investigación, desarrollo, transferencia de tecnología y formación no reglada en la UPV](#). Se utilizarán los datos del último ejercicio disponible.

De acuerdo con dichos criterios, el Anexo 1 recoge el importe, en euros/hora, del coste hora de personal directo.



Anexo 1

COSTES INDICATIVOS DE PERSONAL EN PROYECTOS Y CONVENIOS Y CONTRATOS. EJERCICIO 2017

TABLA 1. TARIFAS 2017 RECOMENDADAS PARA PERSONAL DE PLANTILLA¹

CATEGORIA PLANTILLA UPV	CATEGORÍA EN LA ACTIVIDAD	Horas/año facturables ²	Coste directo por hora ³
Catedrático/a de Universidad	Responsable	1.650	51,4
Titular de Universidad	Experto	1.650	39,0
Prof. Contratado Doctor		1.650	37,5
Ayudante Doctor	Técnico	1.650	23,8
Ayudante		1.650	21,6
Catedrático/a de Escuela Universitaria		1.650	38,3
Titular de Escuela Universitaria		1.650	31,4
Profesor Colaborador		1.650	33,4
PAS GRUPO A.1		1.760	31,1
PAS GRUPO A.2		1.760	24,1
PAS GRUPO C	Auxiliar	1.760	18,1
PAS GRUPO D		1.760	16,2

TABLA 2. TARIFAS 2016 RECOMENDADAS PARA PERSONAL EVENTUAL

CATEGORIA	Retribución anual bruta		Coste anual con S.S. (32,1%) e indemnización (3,04%).		Coste horario (incluido S.S.)	
	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx
Doctor contratado	15.839,04	40.956,86	21.404,88	55.349,10	12,16	31,45
Investigador predoctoral	15.839,04	32.540,48	21.404,88	43.975,20	12,16	24,99
Titulado superior	15.839,04	32.540,48	21.404,88	43.975,20	12,16	24,99
Titulado medio	13.695,64	26.032,44	18.508,29	35.180,24	10,52	19,99
Especialista técnico (C19)		21.846,58		29.523,47		16,77
Especialista técnico (C16)		20.396,60		27.563,97		15,66

¹ Importes calculados como media para 2017 de coste en cada categoría, incluyendo todos los conceptos salariales y sociales, y aplicando un aumento de 0% de subida salarial.

² Cómputo de horas trabajables de acuerdo con la jornada laboral de la UPV. Incluye la dedicación a docencia, que debe descontarse para asignar dedicación a las actividades de I+D

³ Incluyendo costes salariales, complementos y seguridad social



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



SERVICIO DE GESTIÓN DE LA I+D+i

Horas/año: 1760 (40 horas /semana). El Servicio de RRHH de la UPV facilita en la herramienta [VERD](#) de la Intranet UPV un simulador de cálculo del coste de contratación.