

# ÍNDICES

---

ÍNDICE GENERAL	I
ÍNDICE DE TABLAS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	IV

## ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. ANTECEDENTES .....	7
3. OBJETIVOS.....	15
<b>3.1 OBJETIVO GENERAL</b> .....	15
<b>3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	15
4. MARCO TEÓRICO .....	19
<b>4.1 ELABORACIÓN DEL QUESO</b> .....	19
4.1.1 Suero de queserías .....	25
4.1.1.1 Composición del lactosuero.....	26
4.1.1.2 Productos derivados del suero .....	27
<b>4.2 TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA</b> .....	30
4.2.1 Introducción a las operaciones de membrana .....	30
4.2.2 Clasificación general de las operaciones de membrana .....	32
4.2.2.1. Tipos de operación cuando la fuerza impulsora es la presión ...	32
4.2.2.2. Tipos de operación según el mecanismo de separación de la membrana.....	35
4.2.3 Estructura, configuración y materiales de membranas. ....	35
4.2.3.1 Estructura.....	35
4.2.3.2. Configuración del módulo .....	36
4.2.4 Ultrafiltración.....	39
4.2.5 Nanofiltración.....	41
4.2.5.1 Influencia de la Presión osmótica .....	44
4.2.5.2 Polarización por concentración .....	45
4.2.5.3 Mecanismo de exclusión de Donnan.....	47

4.2.5.4 Mecanismo de exclusión dieléctrica .....	48
4.2.6 Ensuciamiento de las membranas en la industria láctea.....	50
4.2.7 Limpieza de las membranas .....	53
4.2.8 Caracterización de membranas .....	54
4.2.9 Perspectivas de las membranas en el sector lácteo.....	59
<b>4.3 MODELO MATEMÁTICO PARA MEMBRANAS DE NF .....</b>	<b>64</b>
4.3.1 Índice del rechazo real para la lactosa.....	64
4.3.2 Modelo DSPM (Donnan Steric Partitioning Pore model).....	66
<b>5. METODOLOGÍA.....</b>	<b>73</b>
<b>5.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>73</b>
<b>5.2 PLANTA PILOTO .....</b>	<b>73</b>
<b>5.3 MATERIALES.....</b>	<b>77</b>
5.3.1 Membranas utilizadas en la tesis. ....	77
5.3.1.1 Membranas NF200 y NF270 .....	78
5.3.1.2 Membranas Ds-5 .....	79
5.3.1.3 Membrana de ultrafiltración SD .....	80
5.3.2 Disoluciones modelo.....	80
5.3.3 Disolución de suero real.....	81
<b>5.4 DESCRIPCIÓN DE LAS EXPERIENCIAS.....</b>	<b>81</b>
5.4.1 Caracterización de las membranas .....	81
5.4.2 Fase inicial .....	82
5.4.2.1. Disolución modelo de sales individuales .....	82
5.4.2.2. Disolución modelo de la mezcla de sales minerales.....	83
5.4.3 Fase intermedia .....	84
5.4.3.1. Módulo plano .....	84
5.4.3.2. Módulo de arrollamiento en espiral .....	85
5.4.4 Fase final.....	91
5.4.5 Modelización matemática.....	93
5.4.6 Análisis económico.....	93
<b>5.5 MÉTODOS ANALÍTICOS .....</b>	<b>93</b>
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>99</b>
<b>6.1 FASE INICIAL .....</b>	<b>99</b>
6.1.1 Estado estacionario de la disolución modelo de sales individuales....	99
6.1.1.1 Disolución de cloruro de sodio .....	100
6.1.1.2 Disolución de cloruro de potasio .....	104
6.1.1.3 Disolución de sulfato de magnesio.....	108
6.1.1.4 Disolución de lactosa.....	111
6.1.2 Estado estacionario de la disolución modelo de mezcla de sales minerales.....	115
6.1.3 Influencia de la presión sobre la densidad de flujo de permeado y el índice de rechazo .....	124
6.1.3.1 Disolución modelo de sales individuales.....	124

6.1.3.2	Disolución modelo de la mezcla de sales minerales .....	133
<b>6.2</b>	<b>FASE INTERMEDIA.....</b>	<b>145</b>
6.2.1	Módulo plano .....	145
6.2.2	Módulo de arrollamiento en espiral .....	151
6.2.2.1	Ensayo de la permeabilidad al agua .....	151
6.2.2.2	Etapa a concentración constante. ....	154
6.2.2.3	Etapa de concentración - diafiltración. ....	162
<b>6.3</b>	<b>FASE FINAL .....</b>	<b>169</b>
6.3.1	Ensayos de Ultrafiltración.....	169
6.3.1.1	Ensayo de la permeabilidad al agua de la membrana de UF ..	171
6.3.1.2	Caracterización de la membrana de UF con el suero real .....	172
6.3.1.3	Protocolos de limpieza.....	177
6.3.2	Ensayos de nanofiltración .....	190
6.3.2.1	Comparación de las membranas NF200 y Ds-5 DL con el suero real ultrafiltrado .....	192
6.3.2.2	Caracterización de la membrana Ds-5 DL con el suero ultrafiltrado .....	198
6.3.2.3	Desmineralización del permeado del suero UF con la membrana Ds-5 DL.....	205
<b>6.4</b>	<b>MODELIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN ...</b>	<b>218</b>
6.4.1	Obtención del índice de rechazo real de lactosa.....	218
6.4.2	Modelización por DSPM.....	220
6.4.2.1	Determinación de $r_p$ y $\Delta x/A_k$ .....	221
6.4.2.2	Determinación del índice de rechazo propuesto por el modelo	222
<b>6.5</b>	<b>ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROCESO POR MEMBRANAS .....</b>	<b>224</b>
7.	CONCLUSIONES.....	237
8.	BIBLIOGRAFIA.....	243
9.	NOTACIÓN .....	253
10.	RESÚMENES.....	259
11.	ANEXOS .....	269
<b>11.1</b>	<b>FICHAS TÉCNICAS DE LAS MEMBRANAS EMPLEADAS.....</b>	<b>269</b>
11.1.1	Membrana NF 200.....	270
11.1.2	Membrana NF 270.....	271
11.1.3	Membrana Ds-5 DK.....	272
11.1.4	Membrana Ds-5 DL .....	274
11.1.5	Membrana SD2540 BS04-S .....	276
<b>11.2</b>	<b>MÉTODOS ANALÍTICOS .....</b>	<b>278</b>

11.2.1	Procedimientos para la toma y conservación de muestras de leche y productos lácteos .....	278
11.2.2	Técnicas analíticas empleadas .....	279
11.2.2.1	Cloruros .....	279
11.2.2.2	Sulfatos .....	281
11.2.2.3	Sodio .....	283
11.2.2.4	Potasio .....	286
11.2.2.5	Magnesio .....	287
11.2.2.6	Conductividad .....	289
11.2.2.7	Proteínas .....	289
11.2.2.8	Lactosa .....	294
11.2.2.9	Materia grasa .....	298
11.2.2.10	Extracto seco .....	300
11.2.3	Cromatografía iónica .....	302
11.2.3.1	Determinación de aniones .....	302
11.2.3.2	Determinación de cationes .....	305

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1.	Composición del lactosuero.....	27
Tabla 4.2.	Tipo de operación de membranas a presión.....	33
Tabla 4.3.	Aplicaciones industriales de las membranas de NF .....	42
Tabla 4.4.	Crecimiento del uso de membranas (en millones de dólares) .....	62
Tabla 4.5.	Utilización de las membranas según el proceso industrial. ....	63
Tabla 5.1.	Características de las membranas utilizadas. ....	77
Tabla 5.2.	Caracterización de las membranas estudiadas.....	79
Tabla 5.3.	Productos químicos utilizados.....	81
Tabla 5.4.	Fase inicial. pH = 6,7; T = 22±1 °C y t = 8 h.....	83
Tabla 5.5.	Fase intermedia. ΔP= 0,95 MPa; pH = 6,5; T = 22±1 °C y t= 8 h .....	85
Tabla 5.6.	Composición y pH de la disolución alimento, pH= 6,50 y κ=5,80-6,02 mS/cm .....	87
Tabla 5.7.	Características de los iones de la disolución alimento. ....	87
Tabla 5.8.	Fase Final. Ensayo de ultrafiltración. Membrana SD_10 kDa Suero real. pH = 6,10; κ = 6,30 mS/cm; T = 16±1 °C; ΔP = 0,3 a 0,6 MPa y Q <sub>R</sub> =600 L/h .....	92
Tabla 5.9.	Fase final. Membranas NF200 y Ds-5 DL. Suero real. pH = 6,10-6,50; κ = 5,88-4,30 mS/cm; T =16±2 °C. ΔP= 0,5 a 2,5 MPa y .....	92
Tabla 5.10.	Resumen de los métodos analíticos empleados .....	94

Tabla 6.1. Resumen de $J_p$ y $\Delta\pi$ de las sales individuales.....	129
Tabla 6.2 . Composición de la disolución alimento, pH = 6,51; $\kappa$ = 5,98 mS/cm .....	134
Tabla 6.3. Densidades de flujo de la mezcla de sales minerales.....	136
Tabla 6.4. Pesos atómicos, radios iónicos y entalpías de hidratación de cationes. ....	141
Tabla 6.5. Pesos atómicos, radios iónicos y entalpías de hidratación de aniones.....	142
Tabla 6.6. Composición de la disolución alimento para cada experiencia. pH = 6,5. ....	146
Tabla 6.7. Composición del suero modelo.....	153
Tabla 6.8. Relación entre la densidad de flujo de permeado y el incremento de presión osmótica a concentración constante.....	154
Tabla 6.9. Densidad de flujo de soluto. Serie 1. ....	156
Tabla 6.10. Densidad de flujo de soluto. Serie 2. ....	156
Tabla 6.11. Densidad de flujo de soluto. Serie 3. ....	157
Tabla 6.12. Balance de cargas en la corriente de permeado. ....	161
Tabla 6.13. Fuerza iónica ( $I$ ) del permeado.....	161
Tabla 6.14. Índice de rechazo para FRV = 2 .....	164
Tabla 6.15. Composición de la disolución alimento antes y después de diafiltrar .....	167
Tabla 6.16. Características de las proteínas típicas del suero lácteo .....	170
Tabla 6.17. Composición del lactosuero dulce. pH = 6,10 y $\kappa$ = 6,30 mS/cm .....	173
Tabla 6.18. Composición del lactosuero dulce. T = 16°C; pH = 6,1; $\kappa$ = 6,30 mS/cm.....	175
Tabla 6.19. Condiciones de operación del protocolo 1 de limpieza	183
Tabla 6.20. Resumen de los resultados del protocolo 1 .....	185
Tabla 6.21. Condiciones de operación del protocolo 2 de limpieza	188
Tabla 6.22. Resumen de los resultados del protocolo 2 de limpieza.	189
Tabla 6.23. Composición del permeado del suero UF (PUF). ....	192
Tabla 6.24. Densidad de flujo de soluto. Membrana NF200. T = 16°C, $Q_R$ = 400 L/h. ....	194
Tabla 6.25. Densidad de flujo de soluto. Membrana Ds-5 DL. T = 16°C, $Q_R$ = 400 L/h. ....	195
Tabla 6.26. Densidad de flujo de soluto. T = 16±1°C, $Q_R$ = 400 L/h.....	201
Tabla 6.27. Densidad de flujo de soluto. T = 16±1°C, $Q_R$ = 500 L/h.....	201
Tabla 6.28. Índice de rechazo y factor de concentración para un .	208
Tabla 6.29. Índice de rechazo y factor de concentración. FRV =2. $\Delta P$ = 2 MPa. pH=6,26; $\kappa$ =5,0 mS/cm .....	208
Tabla 6.30. Variación de R (%) durante la diafiltración. $\Delta P$ = 2 MPa..	211

Tabla 6.31. Variación de R durante la diafiltración. $\Delta P= 1$ MPa.....	212
Tabla 6.32. Variación de la concentración durante la diafiltración. $\Delta P= 1$ MPa.....	213
Tabla 6.33. Variación de la concentración durante la diafiltración. $\Delta P= 2$ MPa.....	215
Tabla 6.34. Comparación de la DQO del alimento y permeado durante la operación de concentración. ....	216
Tabla 6.35. Valores de la DQO durante la diafiltración. ....	217
Tabla 6.36. Valores de los números adimensionales y de $K_{TM}$ .....	219
Tabla 6.37. Rechazos reales de la lactosa (50g/L).....	220
Tabla 6.38. Radios de poro ( $r_p$ ) y relación entre el espesor/porosidad ( $\Delta X/A_k$ ). ....	222
Tabla 6.39. Costes de los equipos necesarios para la desmineralización y concentración del lactosuero. ....	228
Tabla 6.40. Inversión total del proceso de desmineralización y concentración del lactosuero. ....	229
Tabla 6.41. Costes de operación del proceso de desmineralización y concentración del lactosuero. ....	231
Tabla 6.42. Rentabilidad del proceso de desmineralización y concentración del lactosuero. ....	233

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Producción en el sector agroalimentario.....	2
Figura 4.1. Elaboración del queso.....	20
Figura 4.2. Obtención de diferentes tipos de suero.....	29
Figura 4.3. Principio básico de operación de una membrana.....	30
Figura 4.4. Diferencias entre filtración estática y dinámica. ....	31
Figura 4.5. Rangos de presión, según el tamaño de partícula.....	34
Figura 4.6. Uso de las membranas en la industria láctea.....	34
Figura 4.7. Principio de flujo osmótico.....	45
Figura 4.8. Transferencia de masa en membranas.....	46
Figura 4.9. Principio de Exclusión de Donnan.....	48
Figura 4.10. Exclusión dieléctrica.....	49
Figura 4.11. Mecanismo de ensuciamiento de la membrana.....	51
Figura 4.12. Consumo de membranas de OI en espiral.....	60
Figura 4.13. Consumo de membranas de UF(arrollada).....	61
Figura 5.1. Esquema de la planta experimental.....	75
Figura 5.2. Detalle de la Planta piloto de membranas.....	76
Figura 5.3. Estructura de una membrana de polietersulfona.....	80

Figura 5.4. Obtención del suero libre de proteínas .....	82
Figura 5.5. Etapa de concentración. ....	89
Figura 5.6. Etapa de diafiltración. ....	90
Figura 5.7. Esquema de trabajo desarrollado en la tesis .....	95
Figura 6.1. Variación de $J_p$ , módulo plano. 1.200 mg NaCl /L .....	102
Figura 6.2. Variación de R, módulo plano. 1.200 mg NaCl /L, .....	103
Figura 6.3. Variación de $J_p$ , módulo plano. 2.000 mg KCl/L .....	106
Figura 6.4. Variación de R, módulo plano. 2.000 mg KCl /L, .....	107
Figura 6.5. Variación de $J_p$ , módulo plano. 750 mg MgSO <sub>4</sub> /L, .....	109
Figura 6.6. Variación de R, Módulo plano. 750 mg MgSO <sub>4</sub> /L, .....	110
Figura 6.7. Variación de $J_p$ , módulo plano. 50 g lactosa/L,.....	113
Figura 6.8. Variación de R, módulo plano. 50 g lactosa/L,.....	114
Figura 6.9. Variación de $J_p$ , módulo plano. Mezcla de sales. ....	116
Figura 6.10. Variación de R Na <sup>+</sup> , módulo plano. Mezcla de sales...	118
Figura 6.11. Variación de R K <sup>+</sup> , módulo plano. Mezcla de sales.....	119
Figura 6.12. Variación de R Mg <sup>+2</sup> , módulo plano. Mezcla de sales	120
Figura 6.13. Variación de R Cl <sup>-</sup> , módulo plano. Mezcla de sales ....	121
Figura 6.14. Variación de R SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , módulo plano. Mezcla de sales	123
Figura 6.15. Evolución de la $J_p$ con la presión, módulo plano. ....	128
Figura 6.16. Variación de R. Sales individuales .....	131
Figura 6.17. Variación de $J_p$ con la presión. Mezcla de sales minerales .....	135
Figura 6.18. Variación del Índice de rechazo. Mezcla de sales .....	139
Figura 6.19. Variación de $J_p$ con el tiempo. $\Delta P = 0,95$ MPa, .....	147
Figura 6.20. Efecto del FC sobre la densidad de flujo .....	147
Figura 6.21. Influencia de FC sobre R .....	149
Figura 6.22. Evolución de $J_{\text{agua}}$ con la membrana Ds-5 DL.....	152
Figura 6.23. Variación de $J_p$ con la presión. Disolución modelo de suero. ....	155
Figura 6.24. Variación de %R Na <sup>+1</sup> con la presión .....	158
Figura 6.25. Variación de %R K <sup>+1</sup> con la presión .....	158
Figura 6.26. Variación de %R Cl <sup>-</sup> con la presión.....	159
Figura 6.27. Variación de %R Mg <sup>+2</sup> con la presión.....	160
Figura 6.28. Variación de %R SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> con la presión efectiva.....	160
Figura 6.29. Variación de %R Lactosa con la presión efectiva .....	162
Figura 6.30. Variación de $J_p$ durante la concentración.....	163
Figura 6.31. Variación de $J_p$ durante la diafiltración .....	166
Figura 6.32. Comparación de J al agua después de completada cada serie.....	168
Figura 6.33. Evolución de $J_p$ con la presión. Q = 400 L/h, Membrana UF .....	171
Figura 6.34. Evolución de la $J_p$ con la presión. Membrana UF. Q <sub>R</sub> = 600 L/h, T = 16°C; pH=6,1; $\kappa = 6,30$ ms/cm. ....	174

Figura 6.35. Apariencia del suero real, permeado y concentrado del proceso de UF .....	177
Figura 6.36. Distribución de las diferentes resistencias hidráulicas ....	180
Figura 6.37. Resistencia de la membrana durante la limpieza. ....	186
Figura 6.38. Resistencia residual de la membrana .....	187
Figura 6.39. Resistencia de la membrana durante la limpieza .....	189
Figura 6.40. Resistencia residual de la membrana .....	189
Figura 6.41. Comparación de las densidades de flujo al agua.....	191
Figura 6.42. Variación de J con $\Delta P$ . .....	193
Figura 6.43. Variación de R con $\Delta P$ . Membranas NF200 y Ds-5 DL. ..	198
Figura 6.44. Variación de J con $\Delta P$ . suero UF. Ds-5 DL . .....	199
Figura 6.45. Variación de R con $\Delta P$ . $T = 16 \pm 1^\circ\text{C}$ .....	204
Figura 6.46. Variación de J con el FRV. ....	206
Figura 6.47. Variación de $J_p$ y $\kappa$ con el FD. ....	210
Figura 6.48. Variación de la R con el FD. ....	213
Figura 6.49. Ajuste de los $R_{real}$ y $R_{DSPM}$ para las membranas NF200 y 270 .....	223
Figura 6.50. Ajuste de los $R_{real}$ y $R_{DSPM}$ para las membranas Ds-5 DK y DL .....	223
Figura 6.51 Diagrama de flujo del proceso de desmineralización del suero dulce mediante membranas .....	225