

## RESUMEN

Título: “Recuperación de polifenoles de efluentes de almazara mediante procesos de membrana y tratamiento biológico de las corrientes de rechazo”

Hoy en día, la recuperación de efluentes industriales se está convirtiendo en un enfoque prometedor en el contexto de la economía circular. La escasez de fuentes de agua dulce, junto con la protección del medio ambiente, hace necesarias tanto la reutilización del agua como la recuperación de compuestos valiosos. Millones de toneladas de aceite de oliva son producidos cada año en el sector mediterráneo, lo que conlleva gran cantidad de aguas residuales con elevada carga orgánica y polifenoles. Los polifenoles son compuestos de carácter fitotóxico, los cuales son dañinos para el medio ambiente. Sin embargo, poseen una alta actividad antioxidante, lo que los hace potencialmente valiosos para su comercialización. La presente Tesis Doctoral se ha llevado a cabo con el fin de implementar la economía circular (“zero waste”, cero desechos) para el tratamiento de estas aguas residuales. Para ello, diferentes combinaciones de procesos fueron utilizados para, por una parte, recuperar compuestos fenólicos, como también tratar estas aguas residuales para ser reincorporadas en el proceso productivo. El agua residual tratada corresponde a agua de lavado de aceite de oliva (OOWW, “olive oil washing wastewater”), obtenida a la salida de la centrifugación vertical, generada en la etapa de lavado de aceite del proceso de elaboración de aceite de oliva mediante centrifugación de dos fases. El estudio integral tiene como eje central la utilización de diferentes procesos de membrana, resinas de adsorción y aplicación de un tratamiento biológico para lograr el objetivo acometido.

En primera instancia se realizó un pretratamiento del OOWW que contempló flotación, sedimentación y filtración con cartucho, logrando eliminar el 89% de las grasas y aceites y un 40% de color, turbidez y sólidos en suspensión.

A continuación, el agua fue alimento del proceso de Ultrafiltración (UF). En esta etapa, diferentes membranas (diferentes materiales y cortes moleculares), condiciones operacionales (variación de la presión transmembranal y de la velocidad tangencial, TMP y CFV, respectivamente) y protocolos de limpieza fueron estudiados con la finalidad de analizar cómo afectaban a la densidad de flujo de permeado y a la recuperación de estos compuestos fenólicos. En esta etapa, el objetivo era obtener un permeado rico en compuestos fenólicos, pero de baja carga orgánica. Se utilizaron modelos matemáticos semi-empíricos (modelos Hermia adaptados a filtración tangencial, modelo combinado y modelo de resistencias en serie), así como métodos estadísticos y de aprendizaje automático (superficies de respuesta (RSM) y redes neuronales artificiales (ANN)) para predecir el comportamiento de la densidad de flujo de permeado de cada membrana y, a su vez, para analizar el tipo de ensuciamiento predominante en cada una. La

membrana UP005 de 5 kDa bajo las condiciones de TMP de 2 bar y CFV de  $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  se consideró la mejor opción, obteniendo una densidad de flujo de permeado estable de  $40 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , un bajo rechazo de compuestos fenólicos (8.01%) y un alto rechazo de materia orgánica (61.18%). Los modelos matemáticos indicaron que más de un proceso de ensuciamiento (principalmente formación de torta y bloqueo de poros) contribuyeron al ensuciamiento de la membrana. El análisis estadístico ANOVA de RSM mostró que tanto la CFV como la TMP son variables significativas con respecto a la densidad de flujo de permeado para todas las membranas estudiadas. Con el modelo ANN fue posible predecir los datos experimentales de variación de densidad de flujo de permeado con el tiempo para las membranas de ultrafiltración consideradas.

Optimizada la etapa de UF, se estudiaron dos procesos para la concentración de los compuestos fenólicos presentes en el permeado de la UF, la nanofiltración (NF) y la ósmosis directa (FO). Al igual que con la UF, varias membranas fueron analizadas en la NF bajo diferentes condiciones operacionales, pero esta vez para obtener el mayor rechazo de compuestos fenólicos para ser concentrados. Con la membrana NF270 a CFV de  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  de y TMP de 10 bar, se logró una densidad de flujo de permeado estable de  $74.4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , un rechazo de compuestos fenólicos totales del 94% y un rechazo de materia orgánica del 83%. Para el estudio del ensuciamiento de las membranas y la eficiencia del protocolo de limpieza utilizado, se utilizaron dos técnicas espectroscópicas, espectroscopía de fluorescencia 2D y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Mediante estas técnicas fue posible obtener información sobre la adsorción de algunos compuestos en las superficies de las membranas, así como evaluar la eficiencia del protocolo de limpieza. En cuanto a la FO, dos membranas diferentes fueron analizadas para la concentración de los compuestos fenólicos. En esta etapa se utilizaron aguas residuales procedentes de la etapa de fermentación en la elaboración de aceitunas de mesa (FTOP) como corriente de elevada presión osmótica (disolución de arrastre o extractora) debido a la alta salinidad. Esta etapa, con la membrana HFFO6 que proporcionó un caudal de  $30 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , no solo permitió la concentración de compuestos fenólicos en un 79%, sino también la dilución de la FTOP.

Teniendo ya un concentrado de compuestos fenólicos proveniente de la FO o de la NF, cuatro resinas de adsorción fueron estudiadas para la adsorción de estos compuestos fenólicos presentes en los concentrados. Se estudiaron diferentes concentraciones de resina, tiempos de contacto y disolventes de desorción para la obtención de un concentrado puro, rico en compuestos fenólicos. En esta etapa los mejores resultados se obtuvieron con  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de la resina MN200 y con una disolución 50% etanol/agua para la desorción. Una vez recuperados los compuestos mediante resinas, las aguas resultantes (concentrado de FO, rechazo de NF y rechazo del proceso de UF) fueron sometidas a tratamientos biológicos. Para ello, primero se realizaron estudios en

“batch” para evaluar la concentración inicial a la cual se comenzaría el ensayo en los reactores biológicos. El tratamiento biológico mediante SBR permitió eliminar en gran medida la materia orgánica y los compuestos fenólicos (caso del rechazo de UF) presentes, logrando obtener efluentes con características aptas para ser utilizadas como agua de limpieza de maquinaria.