



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Instituto Universitario de Seguridad Industrial,
Radiofísica y Medioambiental

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA Y
PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

**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

Presentada por:

Carlos Carbonell Alcaina

Dirigida por:

Dra. Silvia Álvarez Blanco

Dra. M^a Amparo Bes Piá

Valencia Junio 2017

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han contribuido de una u otra manera al desarrollo de esta Tesis Doctoral, sin las cuales, este trabajo no habría sido posible:

A las doctoras Silvia Álvarez y María Amparo Bes, mis Directoras de Tesis, por su valiosa ayuda y consejos recibidos, así como por todos los medios que me han facilitado para el buen desarrollo de la misma. Igualmente, tanto a ellas como a José Antonio por la inmejorable acogida en su grupo de trabajo, por el excelente trato personal, por darme la oportunidad de realizar esta Tesis y por la confianza depositada en mí durante el desarrollo de la misma.

A la empresa Depuración de Aguas del Mediterráneo, por el apoyo técnico y la financiación de parte de este proyecto, especialmente a Laura Pastor y Silvia Doñate por facilitar los medios necesarios para la consecución de la Tesis y a Eduardo Morales, por su inestimable ayuda en el diseño de las plantas de membranas.

A todas las personas que han participado en algún momento de sus vidas en este gran proyecto de investigación, como Jaime Primo y Nuria Cabedo que me han introducido en el mundo del HPLC, a María José Corbatón por su ayuda con los modelos matemáticos de predicción de la densidad de flujo de permeado en procesos de ultrafiltración, y en especial a Isabel Iborra por su ayuda y comprensión en esta última etapa de Tesis.

A todas aquellas personas que han pasado durante estos años por el laboratorio y que han hecho que todas esas horas de intenso trabajo resultasen muy agradables y divertidas, como Catherine, Isabel, Bárbara, Karem, Ken, Mandy, Chiara, Mireia, Miriam, Rubén, Gabriela, Daniele, Andrea... y en particular al grupo de L@s Chic@s de abajo, mis compañeros, que con sus locuras han conseguido un ambiente de trabajo inolvidable, aportando cada uno de ellos su granito de arena. Eva, José Luis, María José, Irene, Bianca, Elena Z., Rita, Sergio, Laura, Mónica, Adrià, y Elena A., a todos vosotros muchísimas gracias!

Finalmente, me gustaría dar también las gracias, de una manera muy especial, a las siguientes personas:

A mis amigos, por estar ahí siempre y por hacer de este mundo un lugar mejor. A mi padre, a mis hermanos (que realmente son parte de mis amigos) y en especial a mi madre por el apoyo que me han brindado durante este tiempo. Y muuuy especialmente, quería agradecer todo este esfuerzo a Blanca, la chica de mis ojos, la persona más especial de mi vida, que me ha apoyado muchísimo y en todo momento, y que por muy duro que sea el día y por muchas horas de trabajo en casa, siempre me arranca una sonrisa de felicidad.

Muchísimas gracias a todos!

ÍNDICE

Índice

	Resúmenes	3
	Prefacio	11
	Notación	15
1.	MOTIVACIÓN	25
2.	OBJETIVOS	31
3.	CONTRIBUCIÓN	35
4.	INTRODUCCIÓN	39
4.1.	La aceituna de mesa verde estilo español	39
4.1.1.	Composición de la aceituna	40
4.1.2.	Producción de aceituna	42
4.1.3.	Elaboración de aceitunas de mesa	44
4.1.3.1.	Proceso de elaboración de las aceitunas de mesa verdes estilo español	47
4.1.3.2.	Agua residual generada durante la elaboración de las aceitunas de mesa verdes estilo español	50
4.1.3.3.	Tratamiento de las aguas residuales procedentes de la industria de elaboración de aceitunas de mesa	53
4.2.	Compuestos fenólicos	58
4.2.1.	Compuestos fenólicos presentes en las salmueras de fermentación de las aceitunas de mesa verdes estilo español	60
4.2.2.	Recuperación de compuestos fenólicos a partir de aguas residuales del procesamiento de la aceituna: antecedentes	62
4.2.2.1.	Recuperación de compuestos fenólicos mediante tratamientos con membranas	64

Índice

4.2.2.2.	Recuperación de compuestos fenólicos mediante adsorción	67
4.3.	Procesos de separación por membranas	70
4.3.1.	Procesos de membranas cuya fuerza impulsora es un gradiente de presión	74
4.3.2.	Proceso de ultrafiltración	76
4.3.3.	Proceso de nanofiltración	77
4.3.4.	Parámetros característicos de los procesos de membranas	85
4.3.5.	Ventajas e inconvenientes de los procesos de membranas	88
4.3.6.	Disminución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo	89
4.4.	Modelos matemáticos de predicción de la densidad de flujo de permeado en procesos de ultrafiltración	95
4.4.1.	Modelo de Hermia adaptado al flujo tangencial	96
4.4.2.	Modelo Combinado	99
4.4.3.	Modelo de Resistencias en Serie	100
4.4.4.	Modelo de Mondal y De	102
4.5.	Procesos de adsorción	103
5	METODOLOGÍA	111
5.1	Proceso propuesto para la recuperación de compuestos fenólicos	111
5.2	Revisión del estado del arte	112
5.3	Agua residual utilizada como alimentación	113
5.4	Equipos y montaje experimental	114
5.4.1	Equipo de filtración	114
5.4.2	Planta piloto de ultrafiltración y membranas utilizadas	115

5.4.3	Planta piloto de nanofiltración y membranas utilizadas	121
5.4.4	Resinas de adsorción	126
5.5	Métodos analíticos	127
5.5.1	Determinación de pH y conductividad	127
5.5.2	Determinación de sólidos en suspensión totales, volátiles y fijos	129
5.5.3	Determinación del volumen de sólidos sedimentables (V30)	134
5.5.4	Determinación de la distribución de tamaño de partícula	134
5.5.5	Determinación de la turbidez	136
5.5.6	Determinación del color	137
5.5.7	Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) soluble	139
5.5.8	Determinación de la concentración de iones cloruro	143
5.5.9	Determinación de iones sodio	144
5.5.10	Determinación de compuestos fenólicos totales	145
5.5.11	Determinación del perfil fenólico	149
5.5.12	Determinación de la actividad antioxidante total	159
5.6	Metodología experimental	166
5.6.1	Caracterización y conservación de las muestras	167
5.6.2	Pretratamiento: estudio del efecto del pH y ensayos de filtración	167
5.6.2.1	Estudio del efecto del pH	167
5.6.2.2	Ensayos de filtración	168
5.6.3	Ensayos de ultrafiltración	171
5.6.3.1	Acondicionamiento de las membranas	171

Índice

5.6.3.2	Caracterización de la membrana	171
5.6.3.3	Ensayos de UF empleando como alimentación la salmuera de fermentación	172
5.6.3.4	Ensayos de limpieza	173
5.6.3.5	Modelización de los ensayos de UF	174
5.6.3.6	Ensayos de UF con concentración de la alimentación	176
5.6.3.7	Ensayos de UF con variación del pH de la alimentación	177
5.6.4	Ensayos de nanofiltración	178
5.6.4.1	Acondicionamiento de las membranas	178
5.6.4.2	Caracterización de la membrana	178
5.6.4.3	Ensayos de NF empleando como alimentación el permeado de la UF	178
5.6.4.4	Ensayos de limpieza	179
5.6.4.5	Ensayos de NF con concentración de la alimentación	180
5.6.5	Estabilidad de las muestras con el paso del tiempo	181
5.6.6	Ensayos de adsorción/desorción	181
5.6.7	Ensayo de NF a recirculación completa empleando como alimentación el permeado de UF que fue utilizado como disolución de arrastre en un proceso de OD	183
5.6.8	Ensayos de UF con concentración de la alimentación y de NF a recirculación completa, empleando como alimentación el efluente de un reactor biológico secuencial (SBR) que trata la salmuera de fermentación	184
6	RESULTADOS	189
6.1	Caracterización de las muestras de agua residual	189
6.2	Ensayos de filtración	194

6.2.1	Determinación de los sólidos en suspensión retenidos por el filtro	199
6.3	Estudio de la variación del pH de las muestras	203
6.4	Caracterización membranas de UF	212
6.5	Ensayos de UF a recirculación completa empleando como alimentación la salmuera de fermentación	215
6.5.1	Estudio de la densidad de flujo de permeado	217
6.5.2	Estudio de los protocolos de limpieza de las membranas	222
6.5.3	Caracterización de los permeados	226
6.5.4	Modelización de la densidad de flujo de permeado	237
6.5.4.1	Validación del modelo de Resistencias en Serie	246
6.5.5	Estudio de la variación de la composición de la alimentación	248
6.6	Ensayos de UF con concentración de la alimentación empleando como alimentación la salmuera de fermentación	252
6.6.1	Estudio de la densidad de flujo de permeado al variar el volumen de muestra	252
6.6.2	Estudio de los protocolos de limpieza de las membranas	256
6.6.3	Caracterización de las corrientes	261
6.6.4	Estudio de la variación de la composición de la alimentación	271
6.6.5	Estudio del efecto de la acidificación de la alimentación	280
6.7	Ensayos de NF a recirculación completa empleando como alimentación el permeado de la UF	286
6.7.1	Caracterización de la alimentación de la NF	286
6.7.2	Caracterización de las membranas de NF	288

Índice

6.7.3	Estudio de la densidad de flujo de permeado	289
6.7.4	Estudio de los protocolos de limpieza de las membranas	296
6.7.5	Caracterización de los permeados	299
6.8	Ensayo de NF con concentración empleando como alimentación el permeado obtenido en la UF	310
6.8.1	Estudio de la densidad de flujo de permeado	311
6.8.2	Estudio de los protocolos de limpieza de la membrana	312
6.8.3	Caracterización de las corrientes	313
6.9	Estabilidad de las muestras con el paso del tiempo	323
6.10	Adsorción y desorción de los compuestos fenólicos presentes en el permeado de la NF mediante una resina no iónica	331
6.11	Ensayo de NF a recirculación completa empleando como alimentación el permeado de la UF que fue utilizado como disolución de arrastre en un proceso de OD	335
6.11.1	Caracterización de la alimentación	335
6.11.2	Estudio de la densidad de flujo de permeado	336
6.11.3	Caracterización de los permeados	338
6.12	Ensayo de UF con concentración de la alimentación y de NF a recirculación completa, empleando como alimentación el efluente de un reactor biológico secuencial (SBR) que trata la salmera de fermentación	340
6.12.1	Caracterización de la alimentación	340
6.12.2	Caracterización de la membrana de UF	343
6.12.3	Estudio de la densidad de flujo de permeado de la UF	343
6.12.4	Estudio de los protocolos de limpieza de la membrana de UF	345

6.12.5	Caracterización de las corrientes de UF	345
6.12.6	Caracterización de la membrana de NF	350
6.12.7	Estudio de la densidad de flujo de permeado de la NF	350
6.12.8	Estudio de los protocolos de limpieza de la membrana de NF	351
6.12.9	Caracterización del permeado de NF	351
6.12.10	Proceso completo	352
7	COSTES DE OPERACIÓN	357
8	CONCLUSIONES	371
9	BIBLIOGRAFÍA	381

4. Introducción:

Figura 4.1. Principales áreas de cultivo del olivo en el mundo.	39
Figura 4.2. Corte de la aceituna y sus partes.....	41
Figura 4.3. Producción mundial, europea y española de aceitunas de mesa.....	43
Figura 4.4. Porcentaje de producción de aceitunas de mesa de los principales países productores respecto del total mundial.	44
Figura 4.5. Esquema del proceso industrial de elaboración de aceitunas de mesa verdes estilo español.....	47
Figura 4.6. Principales aguas residuales obtenidas en la elaboración de las aceitunas de mesa verdes estilo español.	50
Figura 4.7. Estructura de los compuestos fenólicos mayoritarios en las aceitunas.....	62
Figura 4.8. Esquema de los tipos de flujo en procesos de filtración.....	72
Figura 4.9. Procesos de membranas cuya fuerza impulsora es un gradiente de presión.	75
Figura 4.10. Comparación de las membranas de nanofiltración en relación....	78
Figura 4.11. Interacciones posibles en la interfase membrana-soluto.	82
Figura 4.12. Representación del mecanismo de exclusión dieléctrica.....	84
Figura 4.13. Mecanismos de ensuciamiento de una membrana porosa de acuerdo con los modelos de ensuciamiento descritos por Hermia.	91
Figura 4.14. Proceso de polarización por concentración y formación de capa gel.....	92
Figura 4.15. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en un proceso de membranas.	93
Figura 4.16. Representación esquemática de la difusión y adsorción de un soluto en la estructura de poros de un adsorbente.	104
Figura 4.17. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de Giles et al., 1974.	106

5. Metodología:

Figura 5.1. Esquema propuesto para la separación de compuestos fenólicos presentes en la salmuera residual generada durante la fermentación de las aceitunas de mesa estilo español. UF: Ultrafiltración; NF: Nanofiltración; A/D: Adsorción/Desorción.....	111
Figura 5.2. Muestras de agua residual de salmuera procedentes del proceso de fermentación de aceitunas de mesa estilo español suministradas por una industria de envasado ubicada en la Comunidad Valenciana.....	113
Figura 5.3. Equipo de filtración configurado para realizar la filtración mediante una bomba de impulsión.....	114
Figura 5.4. Esquema de la planta de ultrafiltración.....	116
Figura 5.5. Módulo Rayflow de filtración plano utilizado.....	117
Figura 5.6. Cuadro eléctrico de potencia y control.....	118
Figura 5.7. Sinóptico y pantalla de configuración del proceso de ultrafiltración.	118
Figura 5.8. Planta de ultrafiltración.	121
Figura 5.9. Esquema de la planta de nanofiltración.	122
Figura 5.10. Módulo de membrana plana de nanofiltration empleado en los ensayos.	123
Figura 5.11. Sinóptico y pantalla de configuración del proceso de nanofiltración.....	124
Figura 5.12. Planta de nanofiltración.....	126
Figura 5.13. Resina polimérica no iónica MN200.	127
Figura 5.14. Montaje del equipo de filtración a vacío.	130
Figura 5.15. Configuración del espectrofotómetro DR 6000, para determinar el color de la muestra.	139
Figura 5.16. Relación entre la conductividad de la muestra y la DQO inorgánica aportada debida a la interferencia de los iones Cl ⁻ , para los kits LCK 114.....	142

Figura 5.17. Relación entre la concentración de tirosol y la absorbancia determinada con el espectrofotómetro DR 6000 a 765 nm, para un rango de concentración de tirosol comprendido entre 0 y 5000 mg·L ⁻¹	148
Figura 5.18. Recta de calibrado para determinar la concentración de compuestos fenólicos obtenida mediante el espectrofotómetro DR 6000 a 765 nm, para un rango de 0 a 1200 mg Tirosol eq · L ⁻¹	149
Figura 5.19. Equipo cromatográfico ACQUITY UPLC utilizado en el ITQ.	150
Figura 5.20. Equipo cromatográfico de Jasco utilizado en el ISIRYM.....	151
Figura 5.21. Recta de calibrado para determinar la concentración de tirosol obtenida con el equipo 2996PDA a 275 nm, para un rango de 0.025 a 0.400 mg·mL ⁻¹	157
Figura 5.22. Recta de calibrado para determinar la concentración de hidroxitirosol obtenida con el equipo 2996PDA a 275 nm, para un rango de 0.125 a 2.000 mg·mL ⁻¹	157
Figura 5.23. Recta de calibrado para determinar la concentración de tirosol obtenida con el equipo MD2018 plus a 275 nm, para un rango de 0.025 a 0.400 mg·mL ⁻¹	158
Figura 5.24. Recta de calibrado para determinar la concentración de hidroxitirosol obtenida con el equipo MD2018 plus a 275 nm, para un rango de 0.125 a 2.000 mg·mL ⁻¹	158
Figura 5.25. Barrido de longitud de onda entre 600 y 800 nm del radical ABTS ⁺ con el espectrofotómetro DR6000.	162
Figura 5.26. Cambio de coloración del radical ABTS ⁺ , para las distintas disoluciones de Trolox utilizadas, una vez transcurridos 6 minutos.	164
Figura 5.27. Evolución de la adsorbancia de la disolución del radical ABTS ⁺ con el tiempo al añadir 10 µL de Trolox a distintas concentraciones.	165
Figura 5.28. Recta de calibrado para determinar la concentración de Trolox equivalente en función del porcentaje de inhibición del radical ABTS ⁺ determinado para una longitud de onda de 729 nm, para un rango de 0.0 a 25.0 mM.	165
Figura 5.29. Esquema de la metodología experimental seguida durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral.	166

Figura 5.30. Equipo Jar-test.	168
Figura 5.31. Filtración con los filtros de jeringa de 0.45 μm	170

6. Resultados:

Figura 6.1. Relación entre la conductividad de la disolución y la concentración de NaCl en agua osmotizada.	191
Figura 6.2. Perfil fenólico de una de las muestras de salmuera residual. HQ: hidroquinona; HTY: hidroxitirosol; TY: tirosol.	193
Figura 6.3. Restos de sólidos en suspensión presentes en las aguas	194
Figura 6.4. Sólidos en suspensión retenidos por el filtro de 60 μm para una muestra de salmuera de fermentación con baja cantidad de SST.	196
Figura 6.5. Proceso de filtración de una muestra de salmuera de fermentación.	196
Figura 6.6. Aspecto que presentó el volumen retenido tras la filtración con el filtro de 60 μm y bomba centrífuga en el momento de su obtención (A) y aspecto que presentó 24 horas después (B).	200
Figura 6.7. Conductividad de los extractos obtenidos tras sucesivas extracciones mediante diluciones 1:1 con agua osmotizada de los sólidos retenidos tras la filtración con el filtro de 60 μm y bomba centrífuga.	201
Figura 6.8. Concentración de compuestos fenólicos en los extractos obtenidos tras sucesivas extracciones mediante diluciones 1:1 con agua osmotizada de los sólidos retenidos tras la filtración con el filtro de 60 μm y bomba centrífuga.	201
Figura 6.9. Aspecto de los sólidos retenidos tras la filtración a 0.45 μm y el secado, al finalizar la quinta extracción.	202
Figura 6.10. Volumen de sólidos en suspensión decantados, en función del pH, transcurridos 30 minutos desde la modificación del pH inicial de la salmuera residual.	205

Figura 6.11. Aspecto y volumen decantado de las muestras de salmuera residuales a los 30 minutos desde la modificación del pH inicial.....	206
Figura 6.12. Mayor tamaño de partícula detectado en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.....	207
Figura 6.13. Porcentaje de eliminación de turbidez en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.....	208
Figura 6.14. Concentración de sólidos en suspensión totales (SST), sólidos en suspensión volátiles (SSV) y sólidos en suspensión fijos (SSF) en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.	208
Figura 6.15. Porcentaje de eliminación de la conductividad en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.	209
Figura 6.16. DQO en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.....	210
Figura 6.17. Concentración de compuestos fenólicos totales en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.	211
Figura 6.18. Actividad antioxidante total en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.	212
Figura 6.19. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a distintas presiones para uno de los recortes de la membrana UP005 utilizando como alimentación agua osmotizada a 25°C.	213
Figura 6.20. Permeabilidad hidráulica con agua osmotizada a 25 °C para uno de los recortes de membrana UP005.....	214
Figura 6.21. Permeabilidad hidráulica con agua osmotizada a 25 °C para uno de los recortes de membrana UH030.	214
Figura 6.22. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para todas las condiciones de operación ensayadas a 25 °C con la membrana UP005 utilizando como alimentación la salmuera de fermentación filtrada.....	217

Figura 6.23. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para todas las condiciones de operación ensayadas a 25 °C con la membrana UH030 utilizando como alimentación la salmuera de fermentación filtrada.	218
Figura 6.24. Valores de la densidad de flujo de permeado en el estado estacionario para ambas membranas, UH030 (□) y UP005 (●) a las diferentes condiciones de operación ensayadas. PTM: presión transmembranal; VFT: Velocidad de flujo tangencial.	221
Figura 6.25. Aspecto de la membrana UP005, durante la ultrafiltración a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25 °C de la salmuera de fermentación previamente filtrada a $60 \mu\text{m}$,	223
Figura 6.26. Recuperación promedio de la permeabilidad hidráulica de las membranas de ultrafiltración después de los diferentes protocolos de limpieza aplicados (PL1_UF, PL2_UF y PL3_UF) tras los ensayos a las diferentes condiciones de operación.	224
Figura 6.27. Aspecto de la muestra de permeado de la ultrafiltración de la salmuera residual obtenida con la membrana UP005 a 2 bar y $3.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	227
Figura 6.28. Ratio compuestos fenólicos/DQO en la corriente de permeado para la membrana UP005, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.	233
Figura 6.29. Ratio compuestos fenólicos/DQO en la corriente de permeado para la membrana UH030, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.	233
Figura 6.30. Aspecto de la muestra de salmuera residual (A) y del permeado del proceso de ultrafiltración con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C (B).	235
Figura 6.31. Perfil fenólico del permeado de la salmuera residual obtenido con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C, trabajando a recirculación completa.	236

Figura 6.32. Ajuste de los distintos modelos de Hermia considerados, a los resultados experimentales obtenidos con la membrana UP005, operando a una TMP de 3 bar, una CFV de $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a una temperatura de 25°C , a recirculación completa, para la muestra M3 de la Tabla 6.18.	238
Figura 6.33. Ajuste del modelo Combinado y del modelo de Resistencias en Serie, a los resultados experimentales obtenidos con la membrana UP005, operando a una TMP de 3 bar, una CFV de $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a una temperatura de 25°C , a recirculación completa, para la muestra M3 de la Tabla 6.18.	240
Figura 6.34. Ajuste del modelo de Resistencias en Serie a los resultados experimentales obtenidos con la membrana UP005 para una PTM de 1 bar y las distintas VFT consideradas para las muestras M1 y M2 de la Tabla 6.18.	241
Figura 6.35. Ajuste del modelo de Resistencias en Serie a los resultados experimentales obtenidos con la membrana UP005 para una PTM de 2 bar y las distintas VFT consideradas para las muestras M2, M3 y M4 de la Tabla 6.18.	241
Figura 6.36. Ajuste del modelo de Resistencias en Serie a los resultados experimentales obtenidos con la membrana UP005 para una PTM de 3 bar y las distintas VFT consideradas para la muestra M3 de la Tabla 6.18.	242
Figura 6.37. Evolución de las resistencias con el tiempo para la membrana UP005 al ultrafiltrar salmuera residual a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C . R_t : Resistencia hidráulica total; R_{cf} : resistencia debida a la formación de torta; R_a : resistencia debida a la adsorción y el fenómeno de polarización por concentración; R_m : resistencia intrínseca de la membrana.....	243
Figura 6.38. Comparación entre la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con la densidad de flujo de permeado predicha por el modelo de Resistencias en Serie y con la densidad de flujo de permeado predicha por el modelo de Mondal y De para la muestra M3 de la Tabla 6.18.	248

Figura 6.39. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a recirculación completa, a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, con un recorte de la membrana UP005 con una permeabilidad hidráulica de $27.09 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ utilizando como alimentación la salmuera residual mostrada en la Tabla 6.22.....	250
Figura 6.40. Evolución de la densidad de flujo de permeado en función del FRV, tratando diferentes volúmenes de alimentación y distinto número de recortes en serie para la membrana UP005 a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, donde se realizaron paradas intermedias para la limpieza.	254
Figura 6.41. Aspecto de la membrana UP005 durante la ultrafiltración de un volumen de alimentación de 50 L a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con concentración de la alimentación.....	258
Figura 6.42. Aspecto de la membrana UP005 durante la primera limpieza por medio del protocolo PL2_UF durante la ultrafiltración de un volumen de alimentación de 50 L a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C con concentración de la alimentación.....	259
Figura 6.43. Aspecto de la membrana UP005 durante la primera limpieza por medio del protocolo PL3_UF realizado tras el PL2_UF, durante la ultrafiltración de un volumen de alimentación de 50 L a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C con concentración de la alimentación.	259
Figura 6.44. Aspecto de la membrana UP005 durante la primera limpieza por medio del protocolo PL4_UF con NaOH, tras el PL3_UF durante la ultrafiltración de un volumen de alimentación de 50 L a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C y tras el PL2_UF y el PL3_UF.....	260
Figura 6.45. Muestras de la corriente de rechazo y de la corriente de permeado obtenidas a distinto FRV al ultrafiltrar 5 L de salmuera residual con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	262
Figura 6.46. Variación de la concentración de DQO en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 5L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	263
Figura 6.47. Variación de la concentración de DQO en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 50 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	263

Figura 6.48. Variación de la concentración de compuestos fenólicos totales en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación inicial de 5L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	265
Figura 6.49. Variación de la concentración de compuestos fenólicos totales en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación inicial de 50 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	266
Figura 6.50. Variación del rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos totales conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación inicial de 5 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	267
Figura 6.51. Variación del rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos totales conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación inicial de 50 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	268
Figura 6.52. Variación del ratio compuestos fenólicos totales/DQO en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación inicial de 5L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	269
Figura 6.53. Variación del ratio compuestos fenólicos totales/DQO en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación inicial de 50L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	270
Figura 6.54. Perfil fenólico del agua residual de salmuera de fermentación utilizada durante el estudio de la variación de la composición de la alimentación en los ensayos de ultrafiltración a recirculación completa.	272
Figura 6.55. Variación de la densidad de flujo de permeado con el FRV al ultrafiltrar dos muestras de salmuera residual (E1 y E2) con la membrana UP005, para un volumen de alimentación de 5L, a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con una alimentación con mayor concentración de materia orgánica (Tabla 6.26).	273

Figura 6.56. Variación del pH en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 5 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con una alimentación con mayor concentración de materia orgánica (Tabla 6.26).....	275
Figura 6.57. Variación de la conductividad en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 5 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con una alimentación con mayor concentración de materia orgánica (Tabla 6.26).	275
Figura 6.58. Variación del color en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 5 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con una alimentación con mayor concentración de materia orgánica (Tabla 6.26).....	276
Figura 6.59. Variación del rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos totales conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 5 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con una alimentación con mayor concentración de materia orgánica (Tabla 6.26).	278
Figura 6.60. Variación del ratio compuestos fenólicos totales/DQO en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 5 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con una alimentación con mayor concentración de materia orgánica (Tabla 6.26).....	279
Figura 6.61. Aspecto de la salmuera de fermentación a pH 2.....	281
Figura 6.62. Variación de la densidad de flujo de permeado con el FRV al ultrafiltrar salmuera residual con la membrana UP005, para un volumen de alimentación de 5L, a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , sometida a un proceso de precipitación por variación del pH, tras reducirlo hasta 2.....	283
Figura 6.63. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo al ultrafiltrar salmuera residual del proceso de fermentación de aceitunas de mesa con la membrana UP005, para un volumen de alimentación de 5L, a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , en función de la variación del pH.	284
Figura 6.64. Permeabilidad hidráulica de las membranas NF245 y NF270 empleadas en los ensayos de NF a recirculación completa.....	288

Figura 6.65. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para la membrana NF270 a recirculación completa y a $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a 5, 10 y 15 bar.....	292
Figura 6.66. Evolución de la densidad de flujo permeado con el tiempo para la membrana NF245 a recirculación completa y a $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a 5, 10 y 15 bar.....	292
Figura 6.67. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para la membrana NF270 a recirculación completa y a $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a 5, 10 y 15 bar.....	293
Figura 6.68. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para la membrana NF270 a recirculación completa y a $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a 5, 10 y 15 bar.....	294
Figura 6.69. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para la membrana NF245 a recirculación completa y a $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a 5, 10 y 15 bar.....	294
Figura 6.70. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para la membrana NF245 a recirculación completa y a $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a 5, 10 y 15 bar.....	295
Figura 6.71. Evolución de la conductividad con el tiempo en la corriente de rechazo al utilizar agua de red durante la limpieza con el protocolo PL1_NF para la membrana NF245 tras el ensayo a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (primera etapa de este protocolo de limpieza).....	297
Figura 6.72. Evolución de la conductividad con el tiempo en la corriente de rechazo al utilizar agua osmotizada durante la limpieza con el protocolo PL1_NF para la membrana NF245 tras el ensayo a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (segunda etapa de este protocolo de limpieza).	297
Figura 6.73. Evolución de la conductividad con el tiempo en la corriente de permeado a 1 bar, al utilizar agua de osmotizada con recirculación de rechazo, la limpieza con el protocolo PL1_NF para la membrana NF245 tras el ensayo a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (tercera etapa de este protocolo de limpieza).	298

Figura 6.74. Eliminación del color a las distintas condiciones de operación aplicadas durante la NF con recirculación, con las membranas NF245 y NF270, al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	300
Figura 6.75. Rechazo a la DQO a las distintas condiciones de operación aplicadas durante la NF con recirculación, con las membranas NF245 y NF270, al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	301
Figura 6.76. Rechazo a los compuestos fenólicos totales a las distintas condiciones de operación aplicadas durante la NF con recirculación, con las membranas NF245 y NF270, al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	303
Figura 6.77. Ratio compuestos fenólicos/DQO obtenido en el permeado de la NF con recirculación, con las membranas NF245 y NF270, a las distintas condiciones de operación aplicadas y al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	305
Figura 6.78. Rechazo de la conductividad a las distintas condiciones de operación aplicadas durante la NF con recirculación, con las membranas NF245 y NF270, al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	306
Figura 6.79. Perfil fenólico del permeado de la NF obtenido con la membrana NF245 con recirculación a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C . HQ: hidroquinona; HTY: hidroxitirosol; TY: tirosol.	309
Figura 6.80. Perfil fenólico de la alimentación y del permeado de la UF obtenido con la membrana UP005 a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, empleado como alimentación en el ensayo de NF con concentración. HQ: hidroquinona; HTY: hidroxitirosol; TY: tirosol.....	311
Figura 6.81. Variación de la densidad de flujo de permeado en función del FRV con la membrana NF245, para un volumen de alimentación de 3 L, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	312

Figura 6.82. Variación del pH en las corrientes de permeado y rechazo en función del FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	314
Figura 6.83. Variación del color en las corrientes de permeado y rechazo en función del FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	314
Figura 6.84. Variación de la conductividad en las corrientes de permeado y rechazo en función del FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	315
Figura 6.85. Variación de la DQO en las corrientes de permeado y rechazo en función del FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	316
Figura 6.86. Variación de la concentración de compuestos fenólicos en las corrientes de permeado y rechazo en función del FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C . .	316
Figura 6.87. Variación del rechazo a la conductividad, a la DQO y a los compuestos fenólicos totales conforme aumenta el FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C . .	317
Figura 6.88. Variación del ratio compuestos fenólicos/DQO en las corrientes de permeado y rechazo en función del FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C . .	319
Figura 6.89. Permeado de la NF obtenido con la membrana NF245 en el ensayo a concentración con 3 L de alimentación a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C ...	320
Figura 6.90. Perfil fenólico de la alimentación y del permeado final de la NF para un FRV de 1.36, con la membrana NF245 a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , y partiendo de un volumen de alimentación de 3 L. HQ: hidroquinona; HTY: hidroxitirosol; TY: tirosol.	322
Figura 6.91. Aspecto del permeado de la NF obtenido con la membrana NF245 a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , tras 24 horas a temperatura ambiente.	323
Figura 6.92. Evolución de la concentración de compuestos fenólicos totales en una muestra de permeado obtenida con la membrana UP005 a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, y conservada a 5°C	324

Figura 6.93. Cambio de coloración que presentó el permeado de la nanofiltración con la membrana NF245 (obtenido a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) a distintos valores de pH. A: tiempo inicial, inmediatamente después de variar el pH de las muestras; B: 1 día después de variar el pH; C: 3 días después; D: 6 días después.	326
Figura 6.94. Porcentaje de la concentración de compuestos fenólicos en función del tiempo en el permeado de la NF245 (obtenido a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) a distintos valores de pH.	327
Figura 6.95. Aspecto que presentaron las disoluciones de tirosol en agua osmotizada ($400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a los distintos valores de pH considerados.	329
Figura 6.96. Porcentaje de la concentración de tirosol en agua osmotizada ($400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a los distintos valores de pH considerados.	330
Figura 6.97. Porcentaje de compuestos fenólicos adsorbidos por la resina MN200 ($40 \text{ g resina}\cdot\text{L}^{-1}$) en función del tiempo para el permeado de la NF245 con concentración de la alimentación, a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	331
Figura 6.98. Porcentaje de compuestos fenólicos desorbidos de la resina MN200 usando etanol como disolvente ($40 \text{ g resina}\cdot\text{L}^{-1}$).	333
Figura 6.99. Perfil fenólico de la corriente de etanol utilizada en el proceso de desorción. HQ: hidroquinona; HTY: hidroxitirosol; TY: tirosol.	334
Figura 6.100. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a recirculación completa a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$, con la membrana NF245, empleando como alimentación la disolución de arrastre del proceso de OD.	337
Figura 6.101. Reactor biológico secuencial utilizado para tratar la salmuera de fermentación.	342
Figura 6.102. Perfil fenólico del efluente del reactor biológico secuencial que trata la salmuera de fermentación. 1: Hidroquinona, 2: hidroxitirosol, 3: tirosol.	343

Figura 6.103. Variación de la densidad de flujo de permeado con el FRV en el proceso de ultrafiltración (UP005), usando como alimentación el efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación. Condiciones de operación: alimentación 5.5 L, a $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 3 bar y 25°C . UF1 y UF2: ensayos en los que el FRV se varió desde 1.00 a 1.57; UF3: ensayos en los que el FRV se varió desde 1.57 a 2.10.	344
Figura 6.104. Variación de la DQO en la corriente de permeado conforme aumenta el FRV al ultrafiltrar el efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación, con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	346
Figura 6.105. Variación de la concentración de compuestos fenólicos en la corriente de permeado conforme aumenta el FRV al ultrafiltrar el efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación, con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	346
Figura 6.106. Variación del rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos conforme aumenta el FRV al ultrafiltrar el efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación, con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	347
Figura 6.107. Aspecto de las corrientes finales de rechazo y permeado obtenidas en los ensayos de UF con el efluente del SBR con la membrana UP005 a 3 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	349
Figura 6.108. Perfil fenólico del permeado obtenido al ultrafiltrar con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C el efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación. 1: Hidroquinona, 2: hidroxitirosol, 3: tirosol.	349
Figura 6.109. Evolución de la densidad de flujo de permeado al nanofiltrar con la membrana NF245 el permeado de la UF obtenido al tratar el efluente de un reactor biológico secuencial. Condiciones de operación: alimentación 5.5 L, a $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 15 bar y 25°C	350

7. Costes de operación

Figura 7.1. Esquema propuesto para realizar el estudio económico al tratar un agua residual de salmuera de fermentación de aceitunas de mesa para recuperar los compuestos fenólicos. 357

4. Introducción:

Tabla 4.1. Características de las aguas residuales procedentes del procesado de aceitunas de mesa verdes estilo español (Garrido Fernández et al., 1997) (Papadaki y Mantzouridou, 2016).	52
Tabla 4.2. Principales estudios bibliográficos sobre el tratamiento de aguas residuales generadas durante el proceso de fermentación en salmuera de aceitunas de mesa.	56
Tabla 4.3. Procesos de membrana empleados en la separación de compuestos fenólicos a partir de aguas residuales procedentes del proceso de elaboración de aceite de oliva.	64
Tabla 4.4. Principales procesos de membranas agrupados de acuerdo a la fuerza impulsora.	73
Tabla 4.5. Principales aplicaciones del proceso de nanofiltración.	80

5. Metodología:

Tabla 5.1. Especificaciones de la carcasa de filtración para un filtro de 5 pulgadas.	115
Tabla 5.2. Especificaciones de los filtros de cartuchos de 5 pulgadas utilizados durante la filtración.	115
Tabla 5.3. Especificaciones de las membranas planas utilizadas en el proceso de UF.	117
Tabla 5.4. Especificaciones de la bomba marca Tuthill, serie T utilizada en la planta de ultrafiltración.	119
Tabla 5.5. Especificaciones del caudalímetro marca IFM utilizado en la planta de ultrafiltración.	119
Tabla 5.6. Especificaciones de los manómetros marca IFM utilizados en las plantas de ultrafiltración y nanofiltración.	120

Tabla 5.7. Especificaciones de la válvula de control automática Flowserve utilizada en la planta de ultrafiltración.	120
Tabla 5.8. Especificaciones de las membranas planas utilizadas en el proceso de nanofiltración.	123
Tabla 5.9. Especificaciones de la bomba de desplazamiento positivo Catpumps utilizada en la planta de nanofiltración.	124
Tabla 5.10. Especificaciones del caudalímetro IFM utilizado en la planta de nanofiltración.	124
Tabla 5.11. Especificaciones del sensor de temperatura IFM utilizado en la planta de nanofiltración.	125
Tabla 5.12. Especificaciones del equipo de refrigeración Frigiterm utilizado en la planta de NF.	125
Tabla 5.13. Propiedades físicas y químicas de la resina polimérica no iónica MN200.	127
Tabla 5.14. Especificaciones del pH-metro GLP21+ y del conductímetro GLP31+.	128
Tabla 5.15. Especificaciones de la bomba de vacío de membrana Vakuumsystem ME2.	129
Tabla 5.16. Especificaciones de la balanza analítica de alta precisión Kern ABJ 120-4M.	130
Tabla 5.17. Especificaciones de la estufa Contern 2000210.	131
Tabla 5.18. Especificaciones del equipo Zetasizer Nano Modelo ZS90 para determinar el tamaño de partícula.	135
Tabla 5.19. Especificaciones turbidímetro modelo D-112.	136
Tabla 5.20. Especificaciones del espectrofotómetro DR 6000.	138
Tabla 5.21. Especificaciones de los kits de Hach Lange LCK 014, LCK 114, LCK 314 y LCK 414 para determinar la DQO de las muestras.	140
Tabla 5.22. Especificaciones de las micropipetas automáticas.	141
Tabla 5.23. Especificaciones del kit de Hach Lange LCK 311 para determinar la concentración de iones cloruro en las muestras.	143
Tabla 5.24. Especificaciones del espectrofotómetro Nova 30.	144

Tabla 5.25. Especificaciones del kit Merck 100885 para determinar la concentración de iones sodio en las muestras.....	144
Tabla 5.26. Especificaciones balanza electrónica Kern PB.	146
Tabla 5.27. Especificaciones del equipo HPLC MD2018 plus.	151
Tabla 5.28. Condiciones de operación de los distintos equipos HPLC utilizados para determinar el perfil fenólico.	154
Tabla 5.29. Gradiente de concentraciones para la fase móvil aplicado en el equipo 2996PDA.	155
Tabla 5.30. Gradiente de concentraciones para la fase móvil aplicado en el equipo MD2018 plus.	155
Tabla 5.31. Picos de absorbancia máxima para el radical ABTS ⁺ , en el rango de longitud de onda estudiado, entre 600 y 800 nm, con el espectrofotómetro DR6000.....	163
Tabla 5.32. Combinación de las condiciones de operación de PTM y VFT aplicadas durante los ensayos de UF a recirculación completa.	172
Tabla 5.33. Variaciones de tiempos y temperaturas aplicadas a las etapas de limpieza con productos químicos del protocolo PL1_UF.	174
Tabla 5.34. Combinación de las condiciones de operación de PTM y VFT aplicadas durante los ensayos de NF a recirculación completa.	179

6. Resultados:

Tabla 6.1. Caracterización promedio de las salmueras residuales utilizadas como alimentación	189
Tabla 6.2. Principales compuestos fenólicos presentes en las aguas residuales procedentes del procesamiento de la aceituna analizados mediante HPLC-MS.....	192
Tabla 6.3. Intervalos de eliminación de SST y turbidez al filtrar la salmuera residual del proceso de fermentación primero con el filtro de 60 μm y posteriormente con el filtro de 5 μm	195

Tabla 6.4. Eliminación promedio de SST y turbidez para las muestras con mayor presencia de SS al realizar el filtrado con la bomba centrífuga primero con el filtro de 60 μm y después con el filtro de 5 μm	197
Tabla 6.5. Eliminación de SST y turbidez para las muestras con mayor concentración de SS, usando únicamente el filtro de 5 μm , al realizar el filtrado con y sin bomba centrífuga.	197
Tabla 6.6. Sólidos en suspensión totales y turbidez de las muestras filtradas únicamente con el filtro de 60 μm y mediante la bomba centrífuga.....	198
Tabla 6.7. Caracterización de la salmuera de fermentación utilizada para analizar los sólidos en suspensión retenidos con el filtro de 60 μm	199
Tabla 6.8. Caracterización de las muestras de salmuera de fermentación sometidas a una variación de pH sin filtración previa.	203
Tabla 6.9. Permeabilidad hidráulica promedio obtenida con agua osmotizada a 25 $^{\circ}\text{C}$ para los distintos recortes utilizados de las membranas de ultrafiltración UP005 y UH030.	215
Tabla 6.10. Caracterización promedio de las muestras utilizadas durante los ensayos de ultrafiltración a recirculación completa.	216
Tabla 6.11. Porcentaje de reducción de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos realizados a recirculación completa con las membranas UP005 y UH030 a las distintas condiciones de operación estudiadas hasta alcanzar el estado estacionario.....	219
Tabla 6.12. Porcentajes de eliminación de la turbidez para las membranas de ultrafiltración, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.....	226
Tabla 6.13. Porcentajes de eliminación del color para las membranas de ultrafiltración, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.....	228

Tabla 6.14. Porcentajes de eliminación de la conductividad para las membranas de ultrafiltración, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.	229
Tabla 6.15. Porcentajes de rechazo a la DQO para las membranas de ultrafiltración, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.	230
Tabla 6.16. Porcentajes de rechazo a los compuestos fenólicos totales para las membranas de ultrafiltración, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.	231
Tabla 6.17. Caracterización de la corriente de permeado obtenida cuando la salmuera residual es tratada mediante un proceso de ultrafiltración a recirculación completa con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	235
Tabla 6.18. Precisión del ajuste de los distintos modelos de Hermia para la membrana UP005, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas.	237
Tabla 6.19. Precisión del ajuste del modelo Combinado y del modelo de Resistencias en Serie para la membrana UP005, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas.	239
Tabla 6.20. Valores de los parámetros R_a' y R_{cf}' del modelo de Resistencias en Serie para las diferentes condiciones de operación ensayadas con la membrana UP005 y para muestras con diferente turbidez.	245
Tabla 6.21. Precisión del ajuste del modelo de Mondal y De a los resultados experimentales obtenidos con la membrana UP005, considerando los parámetros del modelo de Resistencias en Serie: valores de R^2 y DS.	247
Tabla 6.22. Caracterización promedio de la salmuera residual utilizada durante el estudio de la variación de la composición de la alimentación en los ensayos de ultrafiltración a recirculación completa.	249

Tabla 6.23. Porcentajes de rechazo a la DQO y compuestos fenólicos totales obtenidos a recirculación completa a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$, con un recorte de la membrana UP005 con una permeabilidad hidráulica de $27.09 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ utilizando como alimentación la salmuera residual mostrada en la Tabla 6.22.....	251
Tabla 6.24. Caracterización promedio de las salmueras residuales utilizadas en el estudio de la variación del volumen de muestra en los ensayos de ultrafiltración con concentración de la alimentación.	253
Tabla 6.25. Porcentajes de recuperación tras cada protocolo de limpieza y para cada uno de los volúmenes de alimentación ensayados para la membrana UP005 a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ con concentración de la alimentación.....	257
Tabla 6.26. Caracterización promedio de la salmuera residual utilizada durante el estudio de la variación de la composición de la alimentación en los ensayos de ultrafiltración a recirculación completa.	271
Tabla 6.27. Caracterización de los volúmenes totales finales obtenidos de permeado en el ensayo E1, donde se alcanzó un FRV de 2.15 y en el ensayo E2, donde se alcanzó un FRV de 2.79; con la membrana UP005 a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	279
Tabla 6.28. Caracterización promedio del sobrenadante obtenido al reducir el pH de la salmuera residual a 2 con HCl.	281
Tabla 6.29. Caracterización promedio del permeado y el rechazo final obtenidos al ultrafiltrar salmuera residual a pH 2 con la membrana UP005, para un volumen de alimentación de 5L, a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C y un FRV de 1.34.....	285
Tabla 6.30. Caracterización promedio de la alimentación (permeado de la UF), utilizada en los ensayos de NF a recirculación completa.	287
Tabla 6.31. Valores de las densidades de flujo de permeado estacionarias alcanzadas durante la NF del permeado de la UF de la salmuera de fermentación con las membranas NF245 y NF270 a recirculación completa, a las 4 horas de comenzar los ensayos.	290

Tabla 6.32. Caracterización del permeado obtenido con la membrana NF245 con recirculación a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C y porcentaje de rechazo alcanzado al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	308
Tabla 6.33. Caracterización promedio de la mezcla de los permeados de UF (E1 y E2), obtenidos con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C ...	310
Tabla 6.34. Caracterización promedio del volumen final de permeado y de rechazo obtenidos con la membrana NF245 para un FRV de 1.36. Condiciones de operación: volumen de alimentación 3 L, 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	321
Tabla 6.35. Caracterización promedio, tras la etapa de adsorción con la resina MN200, del permeado obtenido con la membrana NF245 a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$	332
Tabla 6.36. Caracterización promedio del permeado de la UF obtenido con la membrana UP005 a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, antes y después del proceso de ósmosis directa.	335
Tabla 6.37. Densidades de flujo de permeado estacionarias obtenidas con diferentes alimentaciones para la membrana NF245 a 25°C	338
Tabla 6.38. Porcentaje de rechazo en los ensayos de NF para la salmuera tratada mediante OD.....	339
Tabla 6.39. Caracterización promedio del efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación.	340
Tabla 6.40. Caracterización promedio de la mezcla de los tres permeados obtenidos en los ensayos UF1, UF2 y UF3 (Figura 6.103), y del rechazo final del ensayo UF3, con un FRV de 2.10, al ultrafiltrar el efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación, con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C	348
Tabla 6.41. Caracterización promedio del permeado obtenido al nanofiltrar con la membrana NF245 a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C el permeado de la UF obtenido al tratar el efluente de un reactor biológico secuencial.	352

7. Costes de operación

Tabla 7.1. Coste de las membranas de ultrafiltración (UP005) y nanofiltración (NF245).....	360
Tabla 7.2. Correlación entre el CRM y los distintos costes generados en una instalación de membranas de nanofiltración, según Samhaber y Nguyen, 2014.	361
Tabla 7.3. Costes de operación estimados para la instalación de membranas.	362
Tabla 7.4. Precio del tirosol y del hidroxitirosol al 98% para escala de laboratorio.	365
Tabla 7.5. Cuota de servicio en función del calibre del contador para la Comunidad Valenciana en el año 2016.....	366
Tabla 7.6. Características fisicoquímicas de la salmuera de envasado de las aceitunas verdes estilo español aderezadas.....	367
Tabla 7.7. Acidificantes que se pueden añadir a la salmuera de envasado y dosis máxima.....	368

RESÚMENES

Título: “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.”

Resumen

Las aguas residuales generadas en el proceso de elaboración de aceitunas de mesa destacan por su elevada salinidad y su elevada concentración de materia orgánica y de compuestos fenólicos, los cuales son difíciles de degradar. Estos compuestos tienen una característica dual, por un lado, tienen carácter fitotóxico para el suelo, pero por contra, tienen un fuerte carácter antioxidante, lo que resulta de gran interés para las industrias alimentaria, cosmética y farmacéutica. El objetivo principal de este proyecto es la recuperación de los compuestos fenólicos presentes en la salmuera residual del proceso de fermentación de las aceitunas de mesa, mediante la utilización de procesos de membrana, tanto ultrafiltración (UF) como nanofiltración (NF), y adsorción con resinas. El permeado obtenido en la UF fue utilizado como alimentación de la NF, y el permeado obtenido en la NF se sometió a una etapa de adsorción con resinas no iónicas.

Los ensayos de UF (UP005 y UH030) y NF (NF245 y NF270) se realizaron a escala de laboratorio con membranas planas orgánicas de distinto corte molecular, variando en cada ensayo la velocidad tangencial (entre 2.2 y 3.7 m·s⁻¹, y 0.5 y 1.5 m·s⁻¹, respectivamente), la presión transmembranal (entre 1 y 3 bar, y 5 y 15 bar, respectivamente) y el factor de reducción de volumen. Se estudió cómo afectan estos parámetros a la densidad de flujo de permeado y a la recuperación de compuestos fenólicos. Asimismo, también se estudió el efecto que tienen estos parámetros sobre el ensuciamiento de las membranas y se seleccionaron los protocolos óptimos de limpieza de las mismas. Además, los resultados experimentales obtenidos en los ensayos con las membranas de ultrafiltración se ajustaron a modelos matemáticos para predecir la variación de la densidad de flujo de permeado con el tiempo. La adsorción se realizó con

una resina no iónica, y la desorción se realizó utilizando etanol como disolvente.

Los resultados obtenidos mostraron que las membranas de UF son capaces de eliminar casi totalmente la turbidez de la salmuera residual, logrando producir una corriente de permeado con un mayor grado de pureza de compuestos fenólicos. Las mejores condiciones de operación en la ultrafiltración, en términos de densidad de flujo de permeado, eliminación de demanda química de oxígeno y recuperación de compuestos fenólicos, se obtuvieron con la membrana UP005 a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Las membranas de NF consiguieron reducir casi completamente el color de la salmuera residual y enriquecer más corriente de permeado en compuestos fenólicos. Las mejores condiciones de operación en la nanofiltración, en términos de densidad de flujo de permeado, eliminación de demanda química de oxígeno y recuperación de compuestos fenólicos, se obtuvieron con la membrana NF245 a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Mediante la combinación de estos procesos de membranas se aumentó el ratio compuestos fenólicos/DQO un 60% respecto de la salmuera inicial. La adsorción mostró que es posible recuperar una elevada fracción de los compuestos fenólicos, 98%, (hidroxitirosol y tirosol) presentes en la corriente de permeado de la NF con una alta pureza (97%), obteniéndose por otro lado una corriente salina ácida con muy baja concentración de compuestos fenólicos.

Títol: “Recuperació de compostos fenòlics continguts en la salmorra residual del procés de fermentació de les olives de taula mitjançant processos de membrana: combinació de la ultrafiltració y la nanofiltració.”

Resum

Les aigües residuals generades en el procés d’elaboració d’olives de taula destaquen per la seua elevada salinitat i la seua elevada concentració de matèria orgànica i de compostos fenòlics, els quals són difícils de degradar. Estos compostos tenen una característica dual, d’una banda, tenen caràcter fitotòxic, i d’un altra, tenen un fort caràcter antioxidant, el que fa que tinguen un gran interès per a les indústries alimentaries, cosmètiques i farmacèutiques. L’objectiu principal d’aquest projecte és la recuperació de compostos fenòlics continguts en la salmorra residual del procés de fermentació de les olives de taula, mitjançant l’utilització de processos de membrana, tant d’ultrafiltració (UF), com de nanofiltració (NF), i adsorció amb resines. El corrent de permeat obtingut en la UF va ser utilitzat com alimentació de la NF, i el permeat obtingut en la NF va ser sotmès a una etapa d’adsorció amb resines no iòniques.

Els assajos d’UF (UP005 i UH030) i NF (NF245 i NF270) es realitzaren a escala de laboratori amb membranes planes orgàniques de distint tall molecular, variant en cada assaig la velocitat tangencial (entre 2.2 i 3.7 m·s⁻¹, i 0.5 i 1.5 m·s⁻¹, respectivament), la pressió transmembranal (entre 1 i 3 bar, i 5 i 15 bar, respectivament) i el factor de reducció de volum. Es va estudiar com afecten aquests paràmetres a la densitat de flux de permeat i a la recuperació dels compostos fenòlics. Així mateix, també es va estudiar l’efecte que tenen aquests paràmetres sota l’embrutament de les membranes i es van seleccionar el protocols òptims de neteja de les mateixes. A més, els resultats experimentals obtinguts en els assajos amb les membranes d’ultrafiltració es van ajustar a models matemàtics per a predir la variació de la densitat de flux

de permeat amb el temps. L'adsorció es realitzà amb una resina no iònica, i la desorció es realitzà utilitzant etanol com a dissolvent.

Els resultats obtinguts mostraren que les membranes d'UF poden eliminar quasi completament la terbolesa de la salmorra residual, aconseguint produir un corrent de permeat amb un major grau de puresa de compostos fenòlics. Les millors condicions d'operació en la ultrafiltració, en els termes de la densitat de flux de permeat, l'eliminació de la demanda química d'oxigen i la recuperació dels compostos fenòlics, es van obtenir amb la membrana UP005 a 3 bar i $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les membranes de NF van aconseguir reduir quasi completament el color de la salmorra residual i enriquir més el corrent de permeat en compostos fenòlics. Les millors condicions d'operació en la nanofiltració, en els termes de la densitat de flux de permeat, l'eliminació de la demanda química d'oxigen i la recuperació de compostos fenòlics, es van obtenir amb la membrana NF245 a 15 bar i $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Mitjançant la combinació d'aquests processos de membranes s'augmentà el rati de compostos fenòlics/DQO un 60% respecte de la salmorra inicial. L'adsorció va mostrar que es possible recuperar una elevada fracció del compostos fenòlics, 98%, (hidroxitirosol i tirosol) presents en el corrent de permeat de la NF amb una alta puresa (97%), obtenint-se per un altre costat un corrent salí àcid amb una baixa concentració de compostos fenòlics.

Title: “Recovery of phenolic compounds present in the residual fermentation brine from table olives production by membrane processes: combination of ultrafiltration and nanofiltration.

Abstract

Wastewater generated by the industry of table olives production stands out by its high salinity and high organic matter load and phenolic compounds concentration, which are difficult to degrade. These compounds have a double characteristic, on one hand, they have a fitotoxic nature harmful to the ground, but on the other hand, they also possess an antioxidant nature, which has a great interest for the food, cosmetic and pharmaceutical industries. The main aim of this work is the recovery of phenolic compounds from the residual brine generated in the table olives fermentation process. For this purpose, membrane processes, both ultrafiltration (UF) and nanofiltration (NF), and adsorption with resins have been considered. The permeate from the UF was used as feed for the NF step and the NF permeate was submitted to a non-ionic resins adsorption process.

The UF and the NF experiments were performed at laboratory scale using flat organic membranes of different molecular weight cut off and material (UP005 and UH030 UF membranes and NF245 and NF270 NF membranes). The following operating conditions were varied: the transmembrane pressure (for each type of membranes, a range of 1 to 3 bar and 5 to 15 bar were considered, respectively), the crossflow velocity (between 2.2 to 3.7 m·s⁻¹ and 0.5 to 1.5 m·s⁻¹, for each type of membranes, respectively) and the volume reduction factor. The effect of these parameters on the permeate flux and the recovery of the phenolic compounds was studied. Furthermore, the influence of these parameters on the membrane fouling was analysed and the optimal cleaning protocols were selected. Moreover, the experimental results obtained in the UF step were fitted to mathematical models to predict the evolution of permeate flux with time.

Adsorption was performed using a non-ionic resin, and desorption was carried out by using ethanol as a solvent.

Results showed that the UF membranes were capable of eliminate nearly all the turbidity of the residual brine, obtaining a permeate stream with a greater purity of phenolic compounds. The best results in terms of permeate flux, chemical oxygen demand elimination and phenolic compounds recovery were reached using a UP005 membrane at 3 bar and $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. The NF membranes could remove practically all the colour of the residual brine and to increase to a greater extent the purity of phenolic compounds in the permeate stream. The best results in terms of permeate flux, chemical oxygen demand elimination and phenolic compounds recovery were obtained using a NF245 membrane at 15 bar and $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

The combination of both membrane processes increased the phenolic compounds/DQO ratio by 60% when compared to the residual brine. The subsequent adsorption step showed that it is possible to recover a high fraction (98 %) of the phenolic compounds (hydroxytyrosol and tyrosol) present in the NF permeate, achieving a high purity (97%), and obtaining also an acid saline stream with low concentration of phenolic compounds.

PREFACIO

PREFACIO

El presente proyecto de investigación, basado en la recuperación de compuestos fenólicos mediante tratamiento de membranas y adsorción con resinas, se ha llevado a cabo dentro del Programa de Doctorado de Ingeniería y Producción Industrial de la Escuela de Doctorado de la Universitat Politècnica de València. La presente Tesis Doctoral “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” se ha desarrollado dentro del Programa INNPRONTA (referencia IPT-20111020), en el proyecto ITACA (Investigación de Tecnologías de Tratamiento, Reutilización y Control para la sostenibilidad futura de la Depuración de Aguas). Dicho proyecto ha sido subvencionado por el Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI), dependiente del Ministerio de Economía y Competitividad, y cofinanciado por los Fondos FEDER y por la empresa Depuración de Aguas del Mediterráneo (DAM). El trabajo de investigación se ha realizado gracias a la concesión de una beca de especialización desarrollada en el Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM).

Durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se han escrito cuatro artículos, de los cuales se han publicado dos, estando los otros dos en proceso de revisión. Los artículos publicados se encuentran en revistas de ámbito internacional, con un índice de impacto situado en el primer cuartil, dentro de la categoría de Ingeniería Química e Ingeniería Ambiental. Asimismo, los resultados obtenidos se han presentado en diversos congresos internacionales.

La Tesis Doctoral se ha estructurado en nueve apartados, cuyo contenido se expone a continuación. En el primer apartado se presenta la motivación y la justificación que ha impulsado a desarrollar este trabajo de investigación. En el segundo apartado se plantea el objetivo principal de la presente Tesis y se detallan los objetivos secundarios. En el tercer apartado se

enumeran las publicaciones en revistas de investigación internacionales, así como las participaciones en congresos realizados en base a los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral. En el cuarto apartado se introducen los antecedentes que refieren el impacto ambiental generado por la industria dedicada a la producción de aceitunas de mesa en el mundo, y en particular en España. En este apartado, también se realiza una exhaustiva revisión bibliográfica sobre las características de los efluentes generados en dicha industria, así como, de las técnicas actuales disponibles para clarificar las aguas residuales que se generan y para recuperar compuestos fenólicos presentes en aguas residuales de similares características; como son la tecnología de membranas y la adsorción con resinas. En el quinto apartado se describen todos equipos, materiales y reactivos para llevar a cabo la caracterización de los distintos efluentes obtenidos. De igual manera, también se expone la metodología experimental seguida y se describen las plantas utilizadas en las diferentes partes del proceso. A continuación, en el sexto apartado se presentan y se discuten todos los resultados obtenidos en esta Tesis. En el séptimo apartado se realiza un estudio económico preliminar para estimar los costes de operación que supondría la implantación de un proceso de membranas (ultrafiltración y nanofiltración) seguido de una etapa de adsorción con resinas en vista a tratar un agua residual de salmuera de fermentación de aceitunas de mesa para recuperar los compuestos fenólicos. En el apartado octavo se detallan las principales conclusiones obtenidas tras el análisis de todos los resultados obtenidos. Finalmente, en el noveno apartado se lista la bibliografía consultada para desarrollar la presente Tesis Doctoral.

NOTACIÓN

NOTACIÓN

A	Área de la membrana
$A_{\lambda_{440}}$	Absorbancia a la longitud de onda de 440 nm
$A_{\lambda_{700}}$	Absorbancia a la longitud de onda de 700 nm
a	Pendiente que relaciona las áreas de los picos cromatográficos y las concentraciones de los compuestos
A_{final}	Valor de la absorbancia tomada a los 6 minutos
$A_{inicial}$	Valor de la absorbancia tomada a t_0
a.C.	Antes de Cristo
A/D	Adsorción/Desorción
A_0	Área de los poros de la membrana
AAT	Actividad antioxidante total
Abs	Valor de la absorbancia
ABTS ⁺	Radical del ácido 2,2'-azinobis (3etilbenzotiazolín)-6-sulfónico
A_c	Área del pico del compuesto
A_{HQ}	Área del pico de la hidroquinona
A_{HTY}	Área del pico del hidroxitirosol
a_p	Radio de las moléculas o partículas de soluto
$A_{p,i}$	Área del pico del patrón interno
a_t	Resistencia específica de la torta
A_{TY}	Área del pico del tirosol
AWWA	American Water Works Association
b	Velocidad con que las moléculas de soluto se depositan sobre la superficie de la membrana
BFSL	Best Fit Straight Line

Notación

c	Velocidad de crecimiento de la torta
CA	Carbón activo
C_c	Concentración del compuesto
CDTI	Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial
C_e	Concentración de soluto en el fluido en el equilibrio
C_{FSST}	Concentración de SST en el alimento
C_{HQ}	Concentración de la hidroquinona
C_{HTY}	Concentración del hidroxitirosol
$C_{i,A}$	Concentración del componente i en el alimento
$C_{i,P}$	Concentración del componente i en el permeado
$C_{i,R}$	Concentración del componente i en el rechazo
<i>Color</i>	Medida de color
$C_{p,i}$	Concentración del patrón interno
C_{PSST}	Concentración de SST en la disolución de permeado
C_{TY}	Concentración del tirosol
d	Lectura
DAM	Depuración de Aguas del Mediterráneo
DMCD	Destilación por membranas con contacto directo
DO	Destilación osmótica
DQO	Demanda química de oxígeno
DS	Desviación estándar
e	Escalón de verificación
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EFSA	Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria
E_i	Porcentaje de eliminación del color, la conductividad o la turbidez

$E_{SS} (\%)$	Porcentaje de eliminación de sólidos en suspensión totales (E_{SST}), fijos (E_{SSF}) o volátiles (E_{SSV})
E_T	Porcentaje de eliminación de la turbidez
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
FC	Factor de concentración
FRV	Factor de reducción de volumen
h	Altura máxima
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
IOC	International Olive Council
ISIRYM	Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental
ITACA	Investigación de Tecnologías de Tratamiento, Reutilización y Control para la sostenibilidad futura de la Depuración de Aguas
ITQ	Instituto de Tecnología Química
J	Densidad de flujo de permeado
J_0	Densidad de flujo de permeado
J_{ee}	Densidad de flujo de permeado en el estado estacionario
$J_{Mod.bloqueo\ intermedio}$	Densidad de flujo de permeado correspondiente al modelo de Hermia para describir un ensuciamiento por bloqueo intermedio de poros
$J_{Mod.formación\ de\ torta}$	Densidad de flujo de permeado correspondiente al modelo de Hermia para describir un ensuciamiento por formación de torta
K	Constante del modelo de Hermia adaptado a flujo tangencial
K'	Constante del modelo clásico de Hermia

Notación

K_B	Descenso del área de la sección transversal de los poros de la membrana por unidad de volumen total de permeado que atraviesa la membrana
K_C	Constante del modelo de Hermia para el mecanismo de ensuciamiento por bloqueo completo de poros
kcps	Kilo counts per second
K_{gl}	Constante del modelo de Hermia para el mecanismo de ensuciamiento por formación de torta
K_{gl}'	Parámetro relacionado con la densidad de la alimentación, la fracción másica de los solutos en suspensión, la relación de masa del gel húmedo a seco y el área de membrana
K_i	Constante del modelo de Hermia para el mecanismo de ensuciamiento por bloqueo intermedio de poros
K_{IPB}	Constante del modelo de Mondal y De para el bloqueo intermedio de poros
K_s	Constante del modelo de Hermia para el mecanismo de ensuciamiento por bloqueo estándar de poros
L_p	Coefficiente de permeabilidad de la membrana
MEUF	Ultrafiltración micelar
MF	Microfiltración
MWCO	Umbral de corte molecular (Molecular weight cut-off)
n	Parámetro que indica tipo de mecanismo de ensuciamiento de Hermia
η	Factor de conversión
NF	Nanofiltración
NTU	Nephelometric Turbidity Units
OI	Ósmosis inversa
p/p	Proporción peso/peso
p/v	Proporción peso/volumen

P_0	Masa del filtro antes de filtrar
P_1	Masa del filtro después de filtrar y secar la muestra
P_2	Masa del filtro después de filtrar y calcinar la muestra
PBS	Tampón de fosfato salino
PL1_NF	Protocolo de limpieza inicial para las membranas de NF
PL1_UF	Protocolo de limpieza química inicial para las membranas de UF
PL2_NF	Protocolo de limpieza química para las membranas de UF
PL2_UF	Protocolo de limpieza química 2 para las membranas de UF
PL3_UF	Protocolo de limpieza química 3 para las membranas de UF
PL4_UF	Protocolo de limpieza química 4 para las membranas de UF
PL5_UF	Protocolo de limpieza química 5 para las membranas de UF
PTM	Presión transmembranal
q	Concentración de soluto adsorbida por unidad de adsorbente
Q	Caudal
Q_A	Caudal de alimentación
Q_p	Caudal de permeado
Q_R	Caudal de rechazo
R	Coefficiente de rechazo
R'_a	Resistencia hidráulica en el estado estacionario debida a la adsorción y la polarización por concentración
R'_{cf}	Resistencia hidráulica en el estado estacionario debida a la formación de torta
R^2	Coefficientes de regresión
R_a	Resistencia debida a los fenómenos de adsorción y polarización por concentración

Notación

R_{cf}	Resistencia debida a los fenómenos formación de torta
RFC	Reactivo de Folin-Ciocalteu
R_{IPB}	Resistencia debida al bloqueo intermedio de poros
R_m	Resistencia intrínseca de la membrana determinada usando agua pura como alimento
R_{SST}	Porcentaje de rechazo de SST
R_t	Resistencia hidráulica total de la membrana
SS	Sólidos en suspensión
SS_0	Cantidad de sólidos en suspensión totales, fijos o volátiles en la muestra inicial
SSF	Sólidos en suspensión fijos
SS_F	Cantidad de sólidos en suspensión totales, fijos o volátiles en la muestra final
SST	Sólidos en suspensión totales
SSV	Sólidos en suspensión volátiles
ST	Disolución de trabajo
t	Tiempo
t_0	Tiempo inicial
t_1	Tiempo definido por el Modelo de Mondal y De
TEAC	Trolox equivalent antioxidant capacity
UE	Unión Europea
UF	Ultrafiltración
UPLC	Ultra Performance Liquid Chromatography
UPV	Universitat de València
UV	Ultravioleta
v/v	Proporción volumen/volumen
V	Volumen

V_{30}	Volumen de sólidos sedimentables a los 30 minutos
V_A	Volumen de alimentación
V_{Fi}	Valor del color, la conductividad o la turbidez en la alimentación
VFT	Velocidad de flujo tangencial
V_{FT}	Valor de la turbidez en el alimento
VMD	Destilación por membranas con vacío
V_{Pi}	Valor del color, la conductividad o la turbidez en la disolución de permeado
V_{PT}	Valor de la turbidez en la disolución de permeado
V_R	Volumen de rechazo
X_m	Fracción de soluto sobre la superficie de la membrana
α	Fracción de poros de la membrana bloqueados
λ	Longitud de onda
ρ_m	Densidad de la disolución de alimentación sobre la superficie de la membrana
ρ_s	Densidad de la disolución
σ	Coefficiente de reflexión
ψ	Factor que relaciona a_p con la forma de las moléculas o partículas de soluto
ΔP	Presión transmembranal
$\Delta\pi$	Gradiente de presión osmótica
μ	Viscosidad

1. MOTIVACIÓN

1. MOTIVACIÓN

La disminución de las reservas de agua dulce del planeta, debido principalmente a un incremento en la densidad de población y a los elevados volúmenes consumidos por el sector de la agricultura y utilizados por el sector industrial, está contribuyendo al problema de su escasez. Además, actualmente la tendencia de la población a trasladarse a grandes núcleos urbanos, así como la centralización de ciertos procesos industriales y agrarios por regiones y/o zonas, ha provocado que se generen grandes concentraciones de determinados compuestos contaminantes y/o tóxicos en ciertas áreas puntuales, produciendo desequilibrios y degradación del medio ambiente.

En el sector industrial, gran parte del agua utilizada es vertida como agua residual, pudiendo contener una elevada concentración de los compuestos químicos utilizados durante los respectivos procesos productivos. En las últimas décadas, para hacer frente a este problema, gobiernos y administraciones han desarrollado medidas más estrictas en materia de Legislación medioambiental, reduciendo los límites de vertido e incrementando las tasas del canon de vertido.

Con el objeto de reducir el volumen de las corrientes de vertido, las empresas han puesto un mayor interés en el desarrollo de iniciativas para el tratamiento de los residuos y la recuperación de compuestos de interés, debido a la doble ventaja que presentan: por un lado se reduce el volumen de los mismos y, por otro lado, se consigue obtener un nuevo producto que puede ser comercializado, con el consiguiente beneficio que supone desde el punto de vista económico, social y medioambiental.

Dentro de este grupo de empresas, se pueden englobar las dedicadas al sector de la producción de aceitunas de mesa. Esta industria, situada en su mayor parte en la zona del Mediterráneo, se caracteriza por generar grandes volúmenes de residuos. El principal productor mundial de aceitunas de mesa es España. Las aguas residuales generadas por esta industria destacan por su

1. Motivación

elevada capacidad contaminante y por el interés que generan los compuestos fenólicos contenidos en ellas. Estos compuestos son difíciles de degradar y tienen una característica dual, ya que poseen carácter fitotóxico para el suelo pero, por contra, tienen un elevado poder antioxidante, lo que los hace muy valiosos para la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica. Por tanto, la recuperación de dichos compuestos fenólicos a partir del residuo industrial generado en este sector permitiría, por un lado, reducir la capacidad contaminante de estas aguas y por otro, posibilitaría la obtención y comercialización de compuestos de alto valor añadido.

Actualmente, se ha impulsado el uso de procesos de membrana a gran escala en aquellos casos donde se plantea la posibilidad de reutilizar efluentes y recuperar compuestos. Además, las modernas membranas de elevado rechazo tienen mayor capacidad de retener contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en el agua. Por tanto, la aplicación de los procesos de membrana se considera muy adecuada para llevar a cabo la recuperación y purificación de la fracción fenólica presente en las aguas residuales generadas durante el proceso de elaboración de las aceitunas.

Las aguas residuales procedentes de la elaboración de las aceitunas se caracterizan por poseer una elevada conductividad y una elevada carga orgánica. El uso de procesos de membrana para la recuperación y concentración de los compuestos fenólicos ofrece importantes ventajas, ya que éstos permiten concentrar y/o eliminar materia orgánica residual y sólidos disueltos sin necesidad de añadir productos químicos y con reducidas inversiones de capital.

En la presente Tesis Doctoral se pretende estudiar la viabilidad técnica de la recuperación de los compuestos fenólicos contenidos en la salmuera residual del proceso de fermentación de las aceitunas de mesa. Para ello, se ha utilizado un agua residual real, procedente de una empresa ubicada en la Comunidad Valenciana. Para la recuperación se han considerado, como tratamientos principales, los procesos de ultrafiltración y nanofiltración, los

cuales se han combinado con adsorción mediante resinas. La finalidad del proceso propuesto es la recuperación de los compuestos fenólicos y la reutilización de la salmuera. De este modo se consigue, además, reducir el impacto ambiental generado por estas aguas.

Cabe destacar que la presente Tesis Doctoral se ha desarrollado en el marco del proyecto ITACA (Investigación de Tecnologías de Tratamiento, Reutilización y Control para la sostenibilidad futura de la Depuración de Aguas), dentro del Programa INNPRONTA (referencia IPT-20111020). Éste ha sido financiado por el Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI), dependiente del Ministerio de Economía y Competitividad, y cofinanciado por los Fondos FEDER bajo el “Programa Operativo de I+D+i por y para el beneficio de las empresas” (Fondo Tecnológico) y cofinanciado por la empresa Depuración de Aguas del Mediterráneo (DAM). El doctorando ha realizado el proyecto de investigación “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” dentro del Programa de Doctorado de Ingeniería y Producción Industrial de la Escuela de Doctorado de la Universitat Politècnica de València, gracias a la concesión de una beca de especialización desarrollada en el Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Mediambiental (ISIRYM), la cual fue financiada por la empresa DAM.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral consiste en la recuperación de los compuestos fenólicos presentes en la salmuera residual del proceso de fermentación de las aceitunas de mesa, mediante la utilización de procesos de membrana. Para ello se ha seleccionado una combinación de ultrafiltración (UF), para eliminar, en la corriente de rechazo, la mayor parte de la materia orgánica, nanofiltración (NF), para recuperar los compuestos fenólicos en la corriente de permeado, separándolos del resto de la materia orgánica, y adsorción mediante resinas poliméricas para separar finalmente dichos compuestos de la salmuera a partir del permeado de la NF.

Para lograr dicho objetivo principal se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar el efecto de las condiciones de operación (velocidad tangencial, presión transmembranal y factor de concentración) sobre la densidad de flujo de permeado y la eliminación de materia orgánica y sólidos en suspensión en el proceso de ultrafiltración, utilizando diferentes membranas comerciales de UF.
- Seleccionar la membrana y las condiciones óptimas de operación en el proceso de UF para conseguir la mayor densidad de flujo de permeado y eliminación de materia orgánica y sólidos en suspensión, con las menores pérdidas de compuestos fenólicos.
- Modelizar matemáticamente la variación de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para el proceso de UF.
- Estudiar el efecto de las condiciones de operación (velocidad tangencial, presión transmembranal y factor de reducción de volumen) sobre la densidad de flujo de permeado y la recuperación de

2. Objetivos

compuestos fenólicos en el proceso de nanofiltración, utilizando diferentes membranas comerciales de NF.

- Seleccionar la membrana y las condiciones óptimas de operación en el proceso de NF para conseguir la mayor densidad de flujo de permeado y recuperación de compuestos fenólicos.
- Optimizar los protocolos de limpieza de las membranas de UF y NF para recuperar la permeabilidad inicial de las membranas.
- Evaluar la viabilidad de un proceso de adsorción para la recuperación de los compuestos fenólicos presentes en la corriente de permeado de la NF.

Adicionalmente, aunque el objetivo principal de la Tesis Doctoral fue la recuperación de los compuestos fenólicos presentes en el agua residual, también se han realizado estudios preliminares en los que se aplicó la combinación de la UF y la NF al efluente de un reactor biológico secuencial (RBS), con la finalidad de regenerar la salmuera para su reutilización en el proceso de elaboración de aceitunas de mesa.

3. CONTRIBUCIÓN

3. CONTRIBUCIÓN

Durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral los resultados obtenidos se han divulgado en diversas publicaciones de ámbito internacional, tanto en revistas como en congresos y conferencias

Publicaciones en revistas de investigación internacionales:

C. Carbonell-Alcaina, M.J. Corbatón-Báguena, S. Álvarez-Blanco, M.A. Bes-Piá, J.A. Mendoza-Roca, L. Pastor-Alcañiz. Determination of fouling mechanisms in polymeric ultrafiltration membranes using residual brines from table olive storage wastewaters as feed. Publisher: Elsevier. Journal of Food Engineering 187 (2016) 14-23.

Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.04.016>

E. Ferrer-Polonio, C. Carbonell-Alcaina, J.A. Mendoza-Roca, A. Iborra-Clar, S. Álvarez-Blanco, A. Bes-Piá; L. Pastor-Alcañiz. Brine recovery from hypersaline wastewaters from table olive processing by combination of biological treatment and membrane technologies. Journal of Cleaner Production 142 (2017) 1377-1386.

Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.169>

C. Carbonell-Alcaina, S. Álvarez-Blanco, M.A. Bes-Piá, J.A. Mendoza-Roca, L. Pastor-Alcañiz. Ultrafiltration of residual fermentation brines from the production of table olives at different operating conditions. Publisher: Elsevier. Journal of Food Engineering. (En revisión)

C. Carbonell-Alcaina, S. Álvarez-Blanco, M.A. Bes-Piá, J.A. Mendoza-Roca, L. Pastor-Alcañiz. Recovery of phenolic compounds from pretreated residual fermentation brines from the production of table olives by nanofiltration at different operating conditions. Publisher: Elsevier. Desalination. (Enviado)

Participaciones en congresos nacionales e internacionales:

Recovery of phenolic compounds from table olive wastewaters by means of membrane processes: pretreatment by ultrafiltration. Authors: C. Carbonell-Alcaina, S. Álvarez-Blanco, A. Bes-Piá, J. A. Mendoza-Roca, L. Pastor-Alcañiz (Spain). 9th Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology, CITEM May 25-28, 2014. Santander, Spain.

Utilization of ultrafiltration to pretreat table olive wastewaters to recovery phenolic compounds by means of membrane processes. Authors: C. Carbonell-Alcaina, S. Álvarez-Blanco, A. Bes-Piá, J. A. Mendoza-Roca, L. Pastor-Alcañiz (Spain). XXXI EMS Summer School 2014 on Innovative Membrane Systems organized by the Institute on Membrane Technology, ITM-CNR, Rende (CS) – Italy.

Nanofiltration process to recover phenolic compounds from uf pretreated table olive wastewaters. Authors: C. Carbonell-Alcaina, S. Álvarez-Blanco, A. Bes-Piá, J. A. Mendoza-Roca, L. Pastor-Alcañiz (Spain). EuroMed 2015, Desalination for Clean Water and Energy, Palermo (mayo 2015). European Desalination Society.

Integrated membrane process to recover phenolic compounds from table olive wastewaters. Authors: C. Carbonell-Alcaina, S. Álvarez-Blanco, A. Bes-Piá, J. A. Mendoza-Roca, L. Pastor-Alcañiz (Spain). EMC 2015, Euromembrane Conference, Aachen Germany (September 2015).

Ultrafiltration of wastewaters from table olive packing plants: modeling of the process. Authors: C. Carbonell-Alcaina, M.J. Corbatón-Báguena, S. Álvarez-Blanco, A. Bes-Piá, J.A. Mendoza-Roca, L. Pastor-Alcañiz (Spain). Conference and Exhibition Desalination for the Environment. Clean Water and Energy (May 2016). Rome, Italy.

4. INTRODUCCIÓN

4. INTRODUCCIÓN

4.1. La aceituna de mesa verde estilo español

La aceituna es el fruto del olivo (“*Olea europea*”), que es una planta perenne característica de la zona del mar Mediterráneo. El olivo se desarrolla muy bien en zonas con precipitaciones medias anuales de 300 – 500 mm y alturas inferiores a 700 metros sobre el nivel del mar, condiciones que se ajustan a la zona mediterránea. Además, es una planta resistente, capaz de soportar bien temperaturas que oscilan desde los 6 °C en invierno hasta los 40 °C en verano y largas sequías, lo que le ha permitido adaptarse bien a otras zonas geográficas. Actualmente, se cultiva en 5 de los 6 continentes, destacando, aparte de en la zona mediterránea, sobretudo en regiones de Estados Unidos (EEUU), Argentina y Perú (Figura 4.1).



Figura 4.1. Principales áreas de cultivo del olivo en el mundo.

Históricamente, algunos autores consideran que el cultivo del olivo se inició entre los años 6.000 a 5.000 a.C. en las zonas de Persia y Mesopotamia y de ahí se extendió a las zonas de las actuales Siria y Palestina dominadas por los fenicios (Kiritsakis et al., 1998) (Giovacchino, 2013). Desde estas regiones, los fenicios y después los griegos y los romanos fueron los responsables de su propagación a lo largo del resto de las zonas costeras del Mediterráneo. Se

tiene constancia de que en la antigüedad, los egipcios, las colonias griegas y el imperio romano cultivaron olivos y procesaron la aceituna tanto para consumo humano como para producción de aceites y grasas (Kapellakis et al., 2008). Sin embargo, la obtención de aceites y grasas fue adquiriendo una mayor importancia a lo largo de la historia, ya que estos, además de para su consumo directo, han sido utilizados para iluminación, alivio de heridas, cosméticos y producción de aceites esenciales.

El fruto de la aceituna procesado para su consumo se denomina aceituna de mesa, mientras que al aceite obtenido a partir del fruto se denomina aceite de oliva. Como se puede observar, tanto el consumo de aceitunas, como de sus aceites derivados siempre ha generado un gran interés en la zona del mediterráneo, siendo una parte esencial de la dieta mediterránea, que hace referencia a los patrones alimenticios propios de los países de este área a partir de 1950 (Keys et al., 1986). Diversos estudios han remarcado la importancia de la dieta mediterránea en general, y del consumo de aceite de oliva y aceitunas de mesa en particular, debido a sus beneficios sobre la salud del ser humano, por tener propiedades anticancerígenas y reducir las enfermedades coronarias (Kris-Etherton et al., 2002) (Hargrove et al., 2001) (Renaud et al., 1995) (Rees et al., 2013) (Trichopoulou et al., 2000) (Shen et al., 2015).

4.1.1. Composición de la aceituna

La aceituna es una drupa, y como tal está formada por una piel o epicarpo, una parte carnosa, denominada pulpa o mesocarpo y un hueso o endocarpo, que es su semilla (Figura 4.2). En España se han catalogado unas 262 variedades distintas, aunque de ellas tan solo 24 son cultivadas de manera extensiva y resultan dominantes en una determinada comarca o región (Barranco y Rallo, 2000). La composición de la aceituna difiere dependiendo de su variedad, del suelo de cultivo, del clima, del modo de cultivo y del momento de su recolección. Dependiendo de estos factores, y siendo el factor más

determinante la variedad, la relación pulpa/hueso puede variar entre 4.5 a 8.9 y el contenido graso entre un 56.9% y un 78.4% (Barranco y Rallo, 2000).

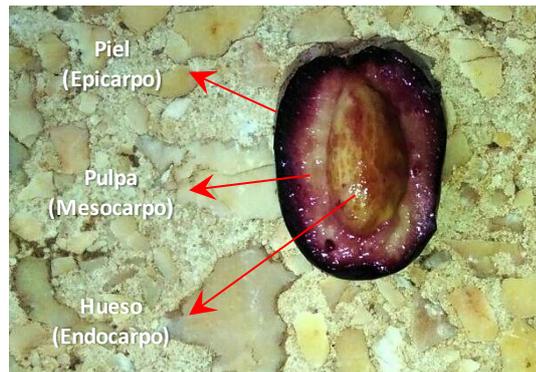


Figura 4.2. Corte de la aceituna y sus partes.

La composición promedio de la pulpa se considera que corresponde a entre un 40 – 55% de agua, un 23 – 35% de tejidos vegetales y un 18 – 32% de contenido en aceite. El aceite está compuesto principalmente por ácidos grasos monoinsaturados, principalmente ácido oleico, el cual se considera capaz de reducir las enfermedades caronarias y es resistente a la oxidación (Nergiz y Engez, 2000) (Fito Colomer, 2003). Además, los tejidos vegetales, junto con el aceite, son ricos en vitaminas (especialmente vitamina A), minerales (principalmente posasio), compuestos fenólicos (como oleuropeína, ligstrósido, verbacosido, nuzhenida, tirosol e hidroxitirosol) y proteínas (arginina), que hacen de la aceituna y sus derivados un complemento muy beneficioso para la salud del ser humano (Romero et al., 2002) (Brunetti et al., 2005) (Kiritsakis et al., 2011). Sin embargo, a pesar de ser una fruta, su contenido en azúcares es bajo (3 – 7.5%) (Nergiz y Engez, 2000).

4.1.2. Producción de aceituna

Según el International Olive Council (IOC), la producción total mundial de aceitunas en la campaña 2014/2015 se ha situado en torno a 5.7 millones de toneladas (International Olive Council, 2015). Además, según este mismo organismo, hasta el año 1996 su cultivo se ha centrado principalmente en la obtención de aceitunas para producir aceite de oliva. Hasta ese año, aproximadamente el 90% de la producción de aceitunas se ha utilizado para producir aceite de oliva, mientras que aproximadamente el 10% restante se ha procesado para ser consumida directamente como aceituna de mesa (International Olive Council, 1996).

Sin embargo, en las últimas décadas, de acuerdo a los datos aportados por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), la producción mundial de aceituna de mesa ha aumentado rápidamente, como se puede apreciar en la Figura 4.3. En la actualidad, aproximadamente el 50% de la producción mundial de aceitunas se destina ya a la elaboración de aceituna de mesa (International Olive Council, 2015). Además, según se puede observar en la citada Figura 4.3 y también a partir de los datos extraídos del IOC, en el año 2014 la producción total mundial de aceitunas de mesa supuso aproximadamente 2.6 millones de toneladas. Por tanto, la situación actual muestra que se trata de un mercado en auge, para el que los posibles problemas asociados a la generación de residuos que conlleva el proceso de elaboración se han multiplicado a más del doble.

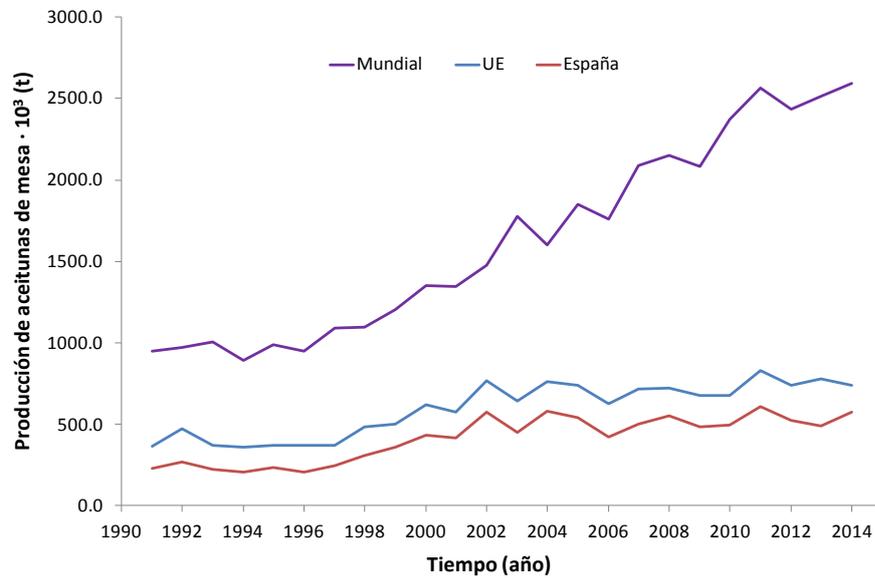


Figura 4.3. Producción mundial, europea y española de aceitunas de mesa.

Asimismo, casi toda la producción mundial de aceitunas de mesa se sitúa en la zona del Mediterráneo, con más del 75% respecto del total mundial. La Figura 4.4 muestra el porcentaje de producción de aceitunas de mesa de los principales países productores respecto del total mundial. Como se puede observar, la Unión Europea (UE), Turquía y Egipto se sitúan a la cabeza. Además, dentro de la UE, España es el mayor productor, con un total aproximado de $573.5 \cdot 10^3$ toneladas, que representa el 77.71% de la producción europea. Este porcentaje supone el 22.10% respecto de la producción total mundial de aceitunas de mesa, lo que sitúa a España como el principal productor, posición que lleva ostentando desde que se tiene registro.

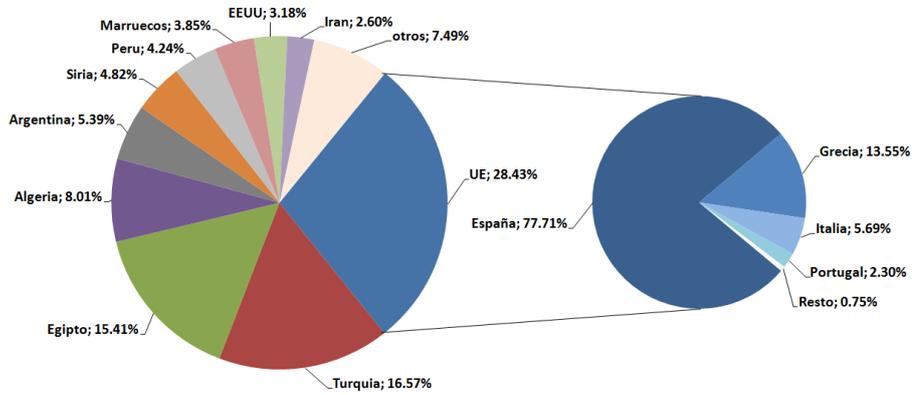


Figura 4.4. Porcentaje de producción de aceitunas de mesa de los principales países productores respecto del total mundial.

En España, la campaña de recolecta de la aceituna se da a finales de otoño y durante el invierno, comenzando su procesado como aceituna de mesa inmediatamente después de su recolección. Así mismo, debido a la centralización de la agricultura y de los procesos productivos, gran parte de la producción se concentra en ciertos puntos geográficos. Estos hechos, junto al gran aumento de la producción, pueden provocar un gran impacto ambiental debido a la acumulación de residuos generados durante el procesado.

4.1.3. Elaboración de aceitunas de mesa

La aceituna como tal no suele ser consumida directamente una vez recolectada, debido a que tiene un característico y fuerte sabor amargo. Por tanto, es necesario un tratamiento previo a su consumo con el objetivo de reducir su amargor natural.

El compuesto que proporciona a las aceitunas su característico sabor amargo es la oleuropeína. Este compuesto es el compuesto fenólico más abundante en la fruta de la aceituna y está presente en todos los órganos del

olivo (Ficarra et al., 1991) (Romani et al., 1999) (Romani et al., 2000). Así pues, el proceso de elaboración de las aceitunas de mesa se basa en la reducción de la concentración de este compuesto en la epidermis y en el tejido carnoso de la aceituna, es decir su parte comestible. Además, el procesado proporciona los medios para una correcta conservación del producto (Rodríguez-Gómez et al., 2012).

Existen diversos criterios de clasificación de las aceitunas de mesa, bien a partir de su coloración, de su grado de maduración en el momento de la recolección, del procedimiento usado para eliminar el amargor o del método de conservación del producto final. Para una mejor comprensión de la clasificación de las aceitunas de mesa, se debe tener en cuenta que todos los frutos o procesos deberán ser concordantes con las distintas Reglamentaciones. En España es la *“Reglamentación Técnico Sanitaria para la elaboración, circulación y venta de las aceitunas de mesa”* del Real Decreto 1230/2001 de 8 de noviembre la que rige este aspecto. Además, este mismo Reglamento define la aceituna de mesa como:

“fruto de variedades determinadas del olivo cultivado sano, cogido en el estado de madurez adecuado y de calidad tal que, sometido a las elaboraciones adecuadas y reguladas por la normativa vigente proporcionan un producto listo para el consumo y de buena conservación”.

Otra definición es la ofrecida por el International Olive Council (International Olive Council, 2004):

“producto preparado a partir de frutos sanos procedentes de variedades de olivo cultivado (Olea europaea, L.) elegidas para producir frutos cuyo volumen, forma, proporción de pulpa respecto al hueso, delicadeza de la pulpa, sabor, firmeza y facilidad para separarse del hueso, los hacen particularmente

4. Introducción

aptos para la elaboración; sometidos a tratamientos para eliminar el amargor natural y conservado mediante fermentación natural o tratamiento térmico, con o sin conservantes; y envasados con o sin líquido de gobierno.”

Puesto que en esta Tesis se propone estudiar el tratamiento de las aguas residuales derivadas del proceso de elaboración de las aceitunas de mesa, a continuación se describen brevemente los diversos tipos de aceitunas de mesa en función del procedimiento usado para eliminar su amargor. Atendiendo a este criterio, el proceso de elaboración de las aceitunas de mesa es ligeramente distinto para cada variedad de aceituna. Además, cada industria aplica pequeñas variantes a sus procedimientos para obtener las mejores características del producto final. Considerando los principales procedimientos para la eliminación del amargor, en esta clasificación se tienen (Sánchez Gómez et al., 2006):

- Aceitunas tratadas: Son aceitunas que, independientemente de su coloración, se someten a un tratamiento alcalino, seguido de una fermentación total o parcial en salmuera y pudiendo ser conservadas con agentes acidificantes.
- Aceitunas naturales: En este caso, las aceitunas, independientemente de su coloración inicial, no son sometidas al tratamiento alcalino, siendo el resto de tratamientos similares al caso anterior.
- Aceitunas ennegrecidas por oxidación: Son aceitunas verdes o de color cambiante, fermentadas o no, que en una fase previa se han conservado en salmuera y posteriormente se han oxidado en medio alcalino alcanzando un color negro uniforme. Finalmente, se han envasado en recipientes herméticos y se han conservado por esterilización con calor.

En España, la gran mayoría de aceitunas de mesa comercializadas son aceitunas tratadas, centrándose, además, en las de coloración verde. Estas aceitunas reciben el nombre de aceitunas de mesa verdes estilo español o estilo sevillano. El 78% de las industrias españolas se dedican a la producción de este tipo de aceitunas (Secretaría General del Medio Rural y la Producción Ecológica, 2011), siendo, por tanto, la clase más producida también a nivel mundial (De Castro y Brenes, 2001).

4.1.3.1. *Proceso de elaboración de las aceitunas de mesa verdes estilo español*

Como se ha mencionado, las aceitunas de mesa verdes estilo español se encuentran catalogadas dentro de las aceitunas tratadas. Por tanto, para su procesado es necesario aplicar un tratamiento alcalino seguido de una etapa de fermentación en salmuera o encurtido. La Figura 4.5 muestra un esquema de los procesos que se siguen en la elaboración industrial de las aceitunas de mesa verdes estilo español.

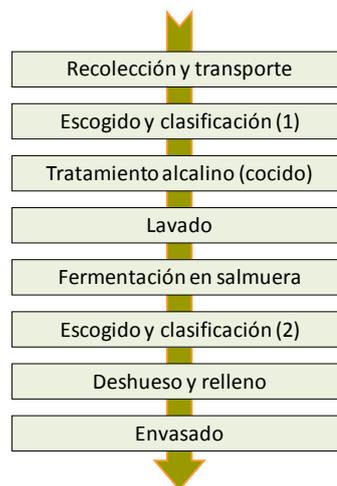


Figura 4.5. Esquema del proceso industrial de elaboración de aceitunas de mesa verdes estilo español.

4. Introducción

Según se sigue de la Figura 4.5, el proceso de elaboración de las aceitunas de mesa verdes estilo español consta de las siguientes etapas:

- **Recolección y transporte:** la recolecta se realiza antes del envero de la aceituna, que suele ser desde finales de otoño a principios de invierno, cuando la aceituna tiene un color verde o verde/amarillo. Una vez recolectadas se suele hacer un cribado, para eliminar las aceitunas más pequeñas y restos de hojas y ramas, antes de su transporte en recipientes a la industria.
- **Escogido y clasificación (1):** En la industria, las aceitunas son sometidas a un control de calidad para verificar que cumplen los valores estándar apropiados. Si las aceitunas son aceptadas, se lavan y se someten al proceso de escogido y clasificación. En este proceso, las aceitunas se tratan para eliminar el pedúnculo y posteriormente se separan y se clasifican en función de su calidad y de su tamaño.
- **Tratamiento alcalino o cocido:** este tratamiento se basa en someter las aceitunas a una disolución diluida de hidróxido sódico (generalmente, entre 1.3 y 2.6 % p/v, según la variedad de la aceituna). La finalidad de este tratamiento es la eliminación de la oleuropeína, que pasa a la disolución alcalina mediante fenómenos de difusión.
- **Lavado:** Una vez finalizado el proceso de cocido, las aceitunas se someten a un proceso de lavado (de 1 a 3 lavados) mediante inmersión en agua, con el fin de eliminar la disolución alcalina adherida a la piel. Actualmente, en España se realiza un solo lavado, sin apreciarse diferencias en el producto final.
- **Fermentación en salmuera:** este proceso se lleva a cabo mediante una disolución con elevado contenido en sales (entre 10 y 12 %

p/v), denominada salmuera. Durante este proceso la sal ejerce un efecto inhibitor sobre ciertos microorganismos, permitiendo el control de su población. Además, debido a la diferencia de concentración salina, se produce una difusión del agua contenida en las aceitunas hacia la disolución, arrastrando algunos compuestos orgánicos, como azúcares y compuestos fenólicos. Los carbohidratos fermentan completamente, dando lugar a la formación de ácido láctico, lo que ejerce una disminución del pH de la disolución pasando de un valor alcalino de aproximadamente 10, a un valor ácido de 4. Asimismo, durante este proceso, una proporción de compuestos fenólicos pasan a la disolución. Sin embargo, la mayor parte de los compuestos fenólicos que pasan a la disolución se degradan y/o descomponen en otros compuestos (Fendri et al., 2013), quedando principalmente tirosol e hidroxitirosol (Ferrer-Polonio et al., 2015).

- Escogido y clasificación (2): una vez finalizado el proceso de fermentación, las aceitunas de mesa se criban para eliminar aquellas que estén defectuosas y se clasifican nuevamente en función de su tamaño para ser envasadas como enteras, deshuesadas o rellenas.
- Deshueso y relleno: este proceso es opcional, dependiendo del tipo de preparación. En él se quita el hueso de las aceitunas de mesa, pudiendo ser rellenas con diversos ingredientes.
- Envasado: Las aceitunas son envasadas como enteras, deshuesadas, o rellenas, según su preparación, en una disolución de salmuera fresca, aunque también es posible la reutilización de la salmuera de fermentación para esta operación (Sánchez Gómez et al., 2006).

4. Introducción

4.1.3.2. Aguas residuales generadas durante la elaboración de las aceitunas de mesa verdes estilo español

La elaboración de las aceitunas de mesa verdes estilo español requiere de grandes cantidades de agua. Como se ha explicado en el apartado anterior, tres de las etapas del proceso de elaboración requieren de un aporte de agua para llevarse a cabo. La mayor parte de esta agua no se incorpora al producto final, por lo que prácticamente todo el volumen usado acaba como agua residual.

La Figura 4.6 muestra los diferentes tipos de aguas residuales que se obtienen. Según datos de las Consejerías de Medio Ambiente de España, se estima que durante la producción de aceitunas de mesa verdes estilo español se generan entre 0.5 y 4 litros de agua residual por kilogramo de aceituna producida. Según este mismo organismo, teniendo en cuenta el proceso productivo español, se puede considerar como valor medio un volumen de agua residual de 1.5 litros por kilogramo de aceituna producida (Secretaría General del Medio Rural y la Producción Ecológica, 2011).

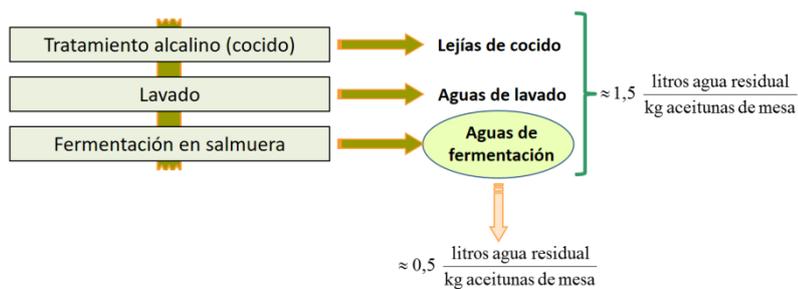


Figura 4.6. Principales aguas residuales obtenidas en la elaboración de las aceitunas de mesa verdes estilo español.

Las principales características de las aguas residuales que se generan durante el procesado de las aceitunas de mesa verdes estilo español son

(Parinos et al., 2007) (Secretaría General del Medio Rural y la Producción Ecológica, 2011):

- Lejías de cocido: Las aguas residuales generadas durante este proceso se caracterizan por ser de tipo alcalino y tener una elevada cantidad de hidróxido sódico residual (0.7 – 1.0%), además de azúcares y compuestos fenólicos (principalmente oleuropeína y sus derivados). La cantidad de agua residual producida durante esta etapa es del orden de $0.5 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ de aceituna.
- Aguas de lavado: Estas aguas residuales, al igual que en la etapa anterior, se caracterizan por ser alcalinas, con una elevada concentración de hidróxido sódico, además de azúcares y polifenoles. El volumen de agua residual generada en este proceso está en torno a $0.5 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ de aceituna.
- Aguas de fermentación: las aguas residuales resultantes de este proceso son salmueras de pH ácido, con elevada concentración de materia orgánica y compuestos fenólicos (principalmente, hidroxitirosol y tirosol). Su elevado contenido en sales y la presencia de compuestos fenólicos las hacen difíciles de tratar en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). En ocasiones, el problema de estas aguas residuales se suele trasladar de las plantas de tratamiento a las plantas envasadoras, ya que las aceitunas se trasladan junto con parte de la salmuera. La cantidad de agua residual generada es del orden de $0.5 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ de aceituna.

En la Tabla 4.1 se muestran algunos de los parámetros más característicos que definen estas aguas residuales.

4. Introducción

Tabla 4.1. Características de las aguas residuales procedentes del procesado de aceitunas de mesa verdes estilo español (Garrido Fernández et al., 1997) (Papadaki y Mantzouridou, 2016).

Parámetro	Lejías de cocido	Aguas de lavado	Aguas de fermentación
pH	9.5 – 13.2	7.2 – 11.5	3.6 – 4.2
NaCl (% p/v)	–	–	10 – 12
Conductividad (mS·cm ⁻¹)	11.1 – 13.0	10.0	50.0 – 94.0
NaOH (g·L ⁻¹)	6.9 – 11.0	0.9 – 2.0	–
SST ^a (g·L ⁻¹)	0.1 – 3.4	0.03 – 0.10	0.08 – 2.00
DQO ^b (g O ₂ ·L ⁻¹)	9.4 – 35.0	12.0 – 35.0	6.8 – 35.0
Azúcares reductores (g·L ⁻¹)	6 – 9	6 – 9	–
Ácido libre (g·L ⁻¹)	–	–	3.5 – 15.0
Compuestos fenólicos (g·L ⁻¹)	2.5 – 4.0	2.5 – 4.0	4.0 – 6.0

^aSST: Sólidos en suspensión totales; ^bDQO: Demanda química de oxígeno

Como se puede observar en la tabla, además de algunas de las características individuales mencionadas, en general, estas aguas se caracterizan por tener una elevada concentración de carga orgánica en suspensión y disuelta, una elevada conductividad y una fuerte presencia de compuestos fenólicos. Comparándolas entre sí, se puede observar que las aguas residuales provenientes del proceso de cocido y de fermentación poseen una mayor cantidad de sólidos en suspensión totales (SST) que las aguas de lavado. Esto es debido a que en estos procesos el tiempo de contacto entre el agua y las aceitunas es mayor. No obstante, la demanda química de oxígeno (DQO) es similar y muy elevada en todas ellas.

También se puede observar que las aguas residuales de cocido y de lavado poseen una elevada conductividad, en parte por la adición de NaOH durante la etapa de cocido. Sin embargo, este parámetro destaca mucho más en las aguas residuales de fermentación, debido a la adición de NaCl. La composición y la concentración de los distintos compuestos fenólicos varían en función de la etapa de la que se trate, ya que, como se ha mencionado

anteriormente, durante la etapa de fermentación en salmuera, la oleuropeína y gran parte de los compuestos fenólicos se transforman, dando lugar a hidroxitirosol y tirosol, que son compuestos más estables. Por tanto, conforme transcurre el tiempo, la concentración de hidroxitirosol y tirosol presentes en el agua de fermentación tiende a aumentar, mientras que la del resto de compuestos fenólicos disminuye hasta desaparecer.

Además, como se puede observar en dicha tabla, las aguas de fermentación se caracterizan por no tener azúcares. Esto se debe a que durante el proceso de fermentación éstos se transforman en ácido láctico, el cual, como se observa en la Tabla 4.1, no aparece en las aguas residuales de cocido ni de lavado (Rodríguez-Gómez et al., 2012). Así pues, las aguas de cocido y de lavado tienen un carácter básico debido a la presencia de NaOH, mientras que las aguas de fermentación en salmuera tienen un carácter ácido debido a la presencia del ácido láctico.

Además, en la Tabla 4.1 se puede observar que existe una gran dispersión en los valores de los parámetros considerados. Esto es debido a que, como ya se ha mencionado anteriormente, la composición de la aceituna varía en función de varios factores. Por tanto, dependiendo de estos factores y de la duración de las etapas de cocido y de fermentación, la composición de las aguas residuales finales puede verse afectada (Brenes et al., 1995).

4.1.3.3. Tratamiento de las aguas residuales procedentes de la industria de elaboración de aceitunas de mesa

Como se acaba de comentar, el agua residual generada durante el procesado de la aceituna de mesa verde estilo español se caracteriza por poseer elevadas concentraciones de sales y de materia orgánica. Tradicionalmente, estas aguas residuales se han tratado de forma conjunta, bien en lagunas de evaporación o bien mediante su vertido a la red de alcantarillado, donde se mezclan con las aguas residuales urbanas y

4. Introducción

posteriormente son tratadas en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Sin embargo, actualmente, estos tratamientos no se consideran medioambientalmente adecuados.

Las lagunas de evaporación presentan como problema las grandes extensiones de tierra requeridas, debido a la elevada cantidad de agua residual generada. Este problema, además, se ve agravado por la centralización del cultivo y producción de la aceituna de mesa que, como se ha comentado anteriormente, se concentra en determinadas zonas y durante pocos meses. Asimismo, las balsas de evaporación pueden generar problemas de contaminación de acuíferos debido a filtraciones, además de causar malos olores.

En las EDAR, los problemas generados derivados del tratamiento de estas aguas residuales se deben principalmente a su elevada concentración salina y a la presencia de compuestos fenólicos. Las aguas residuales con elevado contenido salino provocan la defloculación del fango activo (Reid et al., 2006) (Lefebvre y Moletta, 2006). Mientras, los compuestos fenólicos son difíciles de degradar, y cuando lo hacen pasan a su forma oxidada, quinonas, compuestos que son aún más difícilmente biodegradables (De Lucia et al., 2006). Además, tanto los compuestos fenólicos como su forma oxidada reducen la eficiencia de los procesos biológicos en la EDAR, debido a su acción antimicrobiana (Parinos et al., 2007) (Kiai et al., 2014a). Todos estos problemas provocan la reticencia de las autoridades encargadas de los servicios de saneamiento a que dichos vertidos acaben en las redes municipales de alcantarillado o en los cauces públicos, motivando la implantación de una legislación más exigente.

Recientemente, como solución a los problemas derivados del vertido de las aguas residuales procedentes de la producción de aceitunas de mesa, se está optando por procesar las corrientes de forma segregada, a fin de un lograr un mejor tratamiento que favorezca su reutilización o depuración, de acuerdo con estrategias más sostenibles con el medio ambiente. Las aguas residuales

obtenidas en el proceso de fermentación suponen alrededor de un 33% del total de las aguas residuales generadas; sin embargo, su contribución a la carga contaminante total final supone entre un 80 – 85% (Ferrer-Polonio et al., 2015).

Las aguas residuales provenientes del proceso de cocido pueden ser reutilizadas varias veces en el mismo proceso, sin aumentar excesivamente su carga contaminante y sin alterar la calidad de las aceitunas, simplemente añadiendo la cantidad necesaria de NaOH. Se ha comprobado que, reutilizando este agua hasta unas 10 veces, su carga contaminante sólo se multiplica por 3 sin alterar la calidad final del producto (Sánchez Gómez et al., 2006). Actualmente, las industrias reutilizan estas aguas entre 5 y 7 veces. Igualmente, las aguas procedentes del proceso de lavado se pueden reutilizar como aguas de cocido previa adición de sosa.

Sin embargo, las aguas residuales del proceso de fermentación en salmuera son más difíciles de reutilizar. A lo largo del proceso de fermentación conviven distintos tipos de microorganismos, cuyas poblaciones además van variando. Por tanto, la presencia de metabolitos de los microorganismos en las salmueras del final del proceso de fermentación, inhibe el crecimiento de los microorganismos del inicio de dicho proceso, lo que dificulta su reutilización. Además, estas aguas son las que aportan mayor cantidad de sales, y, como se acaba de mencionar, la elevada concentración de sales genera problemas en las EDAR. De igual manera, estas aguas residuales son las causantes de malos olores en las balsas de evaporación.

La bibliografía existente para el tratamiento de las aguas residuales del proceso de fermentación es menos extensa que para el caso de las aguas de cocido, posiblemente debido a la dificultad que aporta su elevada salinidad. Los principales tratamientos que se aplican a las aguas de cocido para su depuración son: tratamientos biológicos (Aggelis et al., 2001), oxidación avanzada (Benitez et al., 2002) o una combinación de ambos (Rivas et al., 2000) (Kotsou et al., 2004) (Kyriacou et al., 2005).

4. Introducción

En el caso del tratamiento de las aguas residuales del proceso de fermentación en salmuera, se han contemplado en la bibliografía métodos físicos, químicos, biológicos o algunas de sus diversas combinaciones, con el fin de poder reutilizar la salmuera, los cuales se resumen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Principales estudios bibliográficos sobre el tratamiento de aguas residuales generadas durante el proceso de fermentación en salmuera de aceitunas de mesa.

Tratamiento	Referencia
Ultrafiltración	(Brenes et al., 1988)
Ultrafiltración	(Brenes et al., 1990)
Ultrafiltración y adsorción con carbón activo	(Garrido et al., 1992)
Tratamiento biológico	(Brenes et al., 2000)
Oxidación avanzada y tratamiento biológico	(Benitez et al., 2003)
Oxidación avanzada	(Rivas et al., 2003a)
Oxidación avanzada y tratamiento biológico	(Rivas et al., 2003b)
Oxidación avanzada	(Segovia-Bravo et al., 2008)
Electrocoagulación	(García-García et al., 2011)
Tratamiento biológico	(Ferrer-Polonio et al., 2015)
Tratamiento biológico	(Ferrer-Polonio et al., 2016)

Como se puede apreciar en dicha tabla, los primeros estudios que se realizaron se basaban en la aplicación de tratamientos por membranas, concretamente de ultrafiltración (Brenes et al., 1988) (Brenes et al., 1990) (Garrido et al., 1992). Mediante estos métodos se consigue separar los microorganismos y parte de la carga orgánica, obteniéndose una salmuera que puede ser reutilizada tanto en nuevos procesos de fermentación como en disolución para el envasado (Garrido et al., 1992). Aun así, en estos procesos se genera una corriente de rechazo que debe ser tratada. Brenes et al. proponen un tratamiento biológico mediante lodo activo consiguiendo una reducción de DQO entre un 75 – 85% (Brenes et al., 2000). Sin embargo, se obtuvo una eliminación muy baja de compuestos fenólicos. Además, diferentes artículos científicos han destacado los diversos problemas generados a la hora de la

puesta en marcha de reactores biológicos para tratar aguas hipersalinas (Lefebvre y Moletta, 2006) (McAdam y Judd, 2008) (Chowdhury et al., 2010).

Con la finalidad de eliminar los compuestos fenólicos, Benítez et al. estudiaron diversos procesos de oxidación previos al tratamiento biológico (Benitez et al., 2003). Mediante estos tratamientos se consiguió una reducción de compuestos aromáticos del 92%, combinando ozonización, tratamiento Fenton y radiación ultravioleta (UV). A partir de estos resultados, Rivas et al. trataron de optimizar el proceso de oxidación avanzada-Fenton utilizando como catalizadores Fe(II) y Fe(III), con el objetivo de mejorar la reducción de compuestos orgánicos (Rivas et al., 2003a) (Rivas et al., 2003b).

Con vías a optimizar también el tratamiento de oxidación avanzada, Segovia-Bravo et al. estudiaron la oxidación por ozonización modificando el pH de la disolución (Segovia-Bravo et al., 2008). Mediante este trabajo se estableció que la degradación de compuestos fenólicos mediante ozonización se produce más rápidamente a pH básico. Además, dichos autores proponen un proceso de ultrafiltración previo a la reutilización. En 2011, García-García et al. proponen la utilización de un proceso de electro-coagulación para reducir la carga orgánica, consiguiendo una reducción del 40% y eliminando la mayor parte de los compuestos fenólicos (García-García et al., 2011).

En los últimos años, y en el grupo de investigación dónde se ha desarrollado la presente Tesis Doctoral, también se ha estudiado la depuración de estas aguas residuales mediante tratamientos biológicos (Ferrer-Polonio et al., 2015) (Ferrer-Polonio et al., 2016), adaptando a los microorganismos de los reactores biológicos a trabajar con aguas hipersalinas y con elevada concentración de compuestos fenólicos. En estos estudios, se han identificado unas bacterias halófilas específicas, consiguiéndose una reducción de la DQO del 80% y de compuestos fenólicos superior al 90%.

Según la bibliografía expuesta, a pesar de que se han obtenido corrientes que han permitido la reutilización de la salmuera de fermentación,

la mayoría de los resultados conseguidos no terminan de proporcionar una solución definitiva o económicamente viable. Además, se debe tener en cuenta que, en muchos de estos procesos, se acaba generando una corriente adicional que debe ser tratada.

Asimismo, como se puede observar, no existe ningún estudio hasta la fecha que trate de recuperar alguna de las fracciones de estas aguas residuales, por lo que la perspectiva de obtener un subproducto que pueda reducir el costo de los diferentes tratamientos es desafiante. Bouaziz et al. analizaron la composición de los compuestos fenólicos presentes en las aguas residuales de fermentación, estableciendo que su recuperación es factible, resultando una buena fuente de obtención de tirosol e hidroxitirosol y proponiendo su recuperación (Bouaziz et al., 2008).

En la presente Tesis Doctoral se va a estudiar el tratamiento de las aguas residuales de fermentación en salmuera con el objetivo de obtener el agua de salmuera libre de compuestos orgánicos y recuperar la fracción de compuestos fenólicos. Las propiedades y el interés de dichos compuestos se describen en el siguiente apartado.

4.2. Compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos se pueden definir como todas aquellas sustancias químicas orgánicas que poseen al menos un grupo fenol (hidroxibenceno) unido a estructuras hidroxilo, aromáticas o alifáticas. La elevada estabilidad del anillo bencénico presente en el grupo fenol frente a ataques químicos hace que los compuestos fenólicos sean difíciles de degradar.

Actualmente se conocen más de 10000 tipos de compuestos fenólicos, siendo la mayoría de ellos de origen sintético, es decir producidos de forma industrial, y el resto de origen natural, producidos por la naturaleza. Los compuestos fenólicos sintéticos proceden en su mayoría de plantas

petroquímicas, de plantas de procesamiento de carbón y de refinerías de petróleo (Dąbrowski et al., 2005). La gran mayoría de estos compuestos tienen una estructura química muy compleja y están unidos a grupos funcionales que los hacen tóxicos y carcinógenos (Dąbrowski et al., 2005).

Sin embargo, un pequeño grupo de estos compuestos se caracteriza por ser considerado no tóxico y por poseer fuertes propiedades antioxidantes, por lo que son sintetizados para la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica. Por ejemplo, los compuestos fenólicos que se utilizan en alimentación son añadidos tanto como aditivos en alimentos para humanos, como en piensos para animales (Huang y Ferraro, 1992). Además, la producción de compuestos fenólicos de forma sintética a partir de otros compuestos permite obtener un elevado grado de pureza, aunque algunos de ellos resultan caros y requieren de disolventes orgánicos para su síntesis.

Sin embargo, en los últimos años el uso de estos aditivos está generando una gran controversia social, puesto que se desconoce cuál puede ser su efecto sobre el ser humano a largo plazo. A pesar de que todos estos compuestos han sido probados de forma muy exhaustiva, estudiando sus comportamientos toxicológicos, a medida que se dispone de nuevos datos su uso común ha recibido un renovado examen. Recientemente, la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) rebajó el límite establecido de ingesta diaria aceptable de los dos compuestos fenólicos más usados como aditivo antioxidante en alimentos (Butil hidroxitolueno o E-321 y Butil hidroxianisol o E-320) (Carocho y Ferreira, 2013). Aún así, la EFSA destaca que es improbable que la exposición de adultos y niños exceda este nuevo límite establecido. Actualmente, existen diversos estudios que se replantean el uso de los compuestos fenólicos sintéticos en la industria alimentaria, destacando que los compuestos fenólicos naturales parecen ser más saludables y seguros (Dolatabadi y Kashanian, 2010).

Los compuestos fenólicos naturales son producto del metabolismo secundario de las plantas. Este metabolismo les permite producir y acumular

compuestos de naturaleza química diversa. Además, los polifenoles, que son compuestos pertenecientes a la familia de los compuestos fenólicos, se caracterizan por tener más de un grupo fenol en su estructura. Estos compuestos desempeñan en las plantas la función de protección frente a patógenos o animales herbívoros, y también constituyen los pigmentos que atraen a polinizadores.

Los compuestos fenólicos se caracterizan, además, por ser capaces de inhibir la acción de las especies reactivas con el oxígeno, propensas a desencadenar diversas enfermedades en los humanos y responsables de la degradación oxidativa de los alimentos (De Marco et al., 2007). Es decir, actúan de antioxidantes, capturando radicales libres y especies que reaccionan con el oxígeno presentes en todos los sistemas biológicos, inhibiendo sus mecanismos de oxidación. Dichas especies oxidan a los ácidos nucleicos, a las proteínas, a los lípidos y al ADN, llegando incluso a desencadenar enfermedades degenerativas.

4.2.1. Compuestos fenólicos presentes en las salmueras de fermentación de las aceitunas de mesa verdes estilo español

Como se ha descrito anteriormente, la aceituna posee gran variedad de compuestos fenólicos. Sin embargo, no todos estos compuestos pasan a las distintas disoluciones acuosas durante su tratamiento para transformarla en aceituna de mesa.

La efectividad de la difusión de los compuestos fenólicos a las disoluciones acuosas depende de su naturaleza química y grado de polimerización, del tamaño de la aceituna y de las sustancias que pueden ejercer un efecto de interferencia. Además, se debe tener en cuenta que esta difusión siempre es incompleta. Atendiendo a esto, los compuestos fenólicos se pueden clasificar en dos tipos (Arranz et al., 2010):

- *Polifenoles extraíbles*, que son aquellos que se solubilizan en disolventes acuosos y polares orgánicos. Son compuestos que poseen pesos moleculares bajos o medios (variando desde monómeros a decámeros).
- *Polifenoles no extraíbles*, que son los que quedan retenidos en el residuo resultante tras la extracción con agua o disolventes polares orgánicos. Son compuestos con un peso molecular elevado ($5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ o más) o polifenoles de bajo peso molecular unidos a los componentes de la matriz de las fibras o a proteínas que se encuentran en los residuos de dicha extracción (Bravo et al., 1994) (Saura-Calixto y Díaz-Rubio, 2007), o también pueden quedar atrapados en la matriz vegetal inaccesible a los disolventes.

Por tanto, en las aguas residuales del procesado de la aceituna de mesa se encuentran compuestos fenólicos extraíbles. Entre estos compuestos destacan los compuestos fenólicos de la familia de los secoiridoides, como la oleuropeína, la dimetiloleuropeína, el ligstrósido, la nuzhenida, el tirosol, el hidroxitirosol y otros en menor medida. Estos compuestos destacan principalmente por sus propiedades antioxidantes, antitumorales, antiinflamatorias, antivirales, antimicrobianas, hipolipemiantes y antiagregantes (Tripoli et al., 2005). Estas propiedades son las que hacen que los compuestos fenólicos presentes en estas aguas residuales tengan un carácter dual. Por un lado, son contaminantes debido a su carácter fitotóxico y antimicrobiano, que inhibe la efectividad de los microorganismos, reduciendo la eficiencia de los procesos biológicos en las EDAR (Capasso et al., 1992) (Parinos et al., 2007). Por otro lado, tienen un fuerte carácter antioxidante, que los hacen beneficiosos para el ser humano.

Como ya se ha mencionado, la concentración de compuestos fenólicos en las aceitunas varía en función de distintos factores, por lo que su concentración en las aguas residuales también fluctuará. Además, durante el

4. Introducción

proceso de fermentación en salmuera, como ya se ha comentado, la mayor parte de los compuestos fenólicos que pasan a la disolución se degradan, quedando principalmente tirosol e hidroxitirosol.

Como se ha comentado, el compuesto fenólico más abundante en las aceitunas es la oleuropeína y este compuesto, juntos con otros compuestos fenólicos, se hidrolizan durante el proceso de fermentación, dando lugar a tirosol e hidroxitirosol. A la hora de considerar la recuperación de compuestos con fuertes propiedades antioxidantes, este hecho no supone un problema, puesto que estos dos son los que presentan dichas propiedades en mayor medida (Cornwell y Ma, 2008) (Bulotta et al., 2014) (Peyrol et al., 2015). Por tanto, la producción, extracción o recuperación de estos compuestos fenólicos se ha convertido en un tema de gran interés para la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética. La Figura 4.7. muestra la estructura de los principales compuestos fenólicos presentes en las aceitunas y en las aguas residuales obtenidas durante su procesamiento.

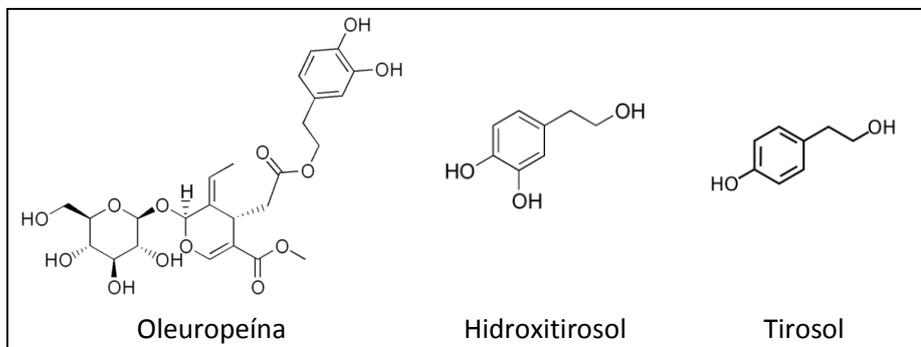


Figura 4.7. Estructura de los compuestos fenólicos mayoritarios en las aceitunas.

4.2.2. Recuperación de compuestos fenólicos a partir de aguas residuales del procesamiento de la aceituna: antecedentes

La recuperación de los compuestos fenólicos presentes en la salmuera de fermentación residual del proceso de elaboración de aceitunas de mesa

permite disminuir su contenido en esta agua residual, consiguiendo así reducir parte del problema medioambiental generado por dicho residuo y ayudando a solucionar el problema de su tratamiento y reutilización. Por lo tanto, la eliminación de esta fracción representa una alternativa viable para mejorar la gestión de los residuos.

Como se ha visto en el apartado 4.1.3.3, existen una serie de estudios centrados en el tratamiento de las salmueras de fermentación residuales con el objetivo de eliminar su fracción orgánica y así poder reutilizar la salmuera o mejorar su gestión. Sin embargo, la bibliografía relativa a la recuperación de los compuestos fenólicos presentes en estas aguas residuales es muy escasa.

El-Abbassi et al. plantearon la UF como un pretratamiento previo a un proceso de extracción de compuestos fenólicos. En dicho estudio, aplicaron la UF a aguas residuales tanto de la elaboración de aceite de oliva, como también de elaboración de aceituna, modificando el pH de las muestras (El-Abbassi et al., 2014). Estos autores obtuvieron la mejor eliminación de color y DQO al tratar el agua residual de elaboración de aceituna a pH ácido. Sin embargo, observaron una bajada del flujo de permeado a esas condiciones.

Asimismo, Kiai et al. consideraron la destilación por membrana en contacto directo para el tratamiento de aguas residuales de aceituna de mesa con el objetivo de concentrar los compuestos fenólicos (Kiai et al., 2014a). Para ello, probaron tres membranas distintas de politetrafluoroetileno a varias temperaturas, obteniendo un concentrado final que contiene las sales, la materia orgánica y los compuestos fenólicos.

No obstante, en la actualidad sí que existe una extensa bibliografía que trata sobre la recuperación de estos compuestos a partir de aguas residuales procedentes del proceso de elaboración de aceite de oliva, para su posterior uso en la industria alimentaria, de cosméticos y farmacéutica. Las técnicas descritas en la bibliografía son adsorción con resinas (Agalias et al., 2007),

4. Introducción

extracción con disolventes (Allouche et al., 2004) (Lafka et al., 2011) y procesos de membranas.

4.2.2.1. Recuperación de compuestos fenólicos mediante tratamientos con membranas

En la Tabla 4.3 se resumen los tratamientos con membranas más destacados, existentes en la bibliografía, propuestos para la separación de compuestos fenólicos de aguas residuales procedentes del proceso de elaboración de aceite de oliva.

Tabla 4.3. Procesos de membrana empleados en la separación de compuestos fenólicos a partir de aguas residuales procedentes del proceso de elaboración de aceite de oliva.

Tratamiento	Referencia
UF ^a + adsorción + OI ^b	(Canepa et al., 1988)
Centrifugación + UF	(Turano et al., 2002)
MF ^c + UF + NF ^d	(Paraskeva et al., 2007)
MF + UF + OI	
MF + UF + OI	(Russo, 2007)
MF + NF + DO ^e	(Garcia-Castello et al., 2010)
MF + NF + VMD ^f	
UF micelar (MEUF ^g)	(El-Abbassi et al., 2011)
DO y DMCD ^h	(El-Abbassi et al., 2013)
UF + NF	(Cassano et al., 2013)
UF	(El-Abbassi et al., 2014)
MF + UF + MBR	(Conidi et al., 2014)
MF + NF + DO	(Bazzarelli et al., 2016)

^aUF: ultrafiltración; ^bOI: ósmosis inversa; ^cMF: microfiltración; ^dNF: nanofiltración; ^eDO: destilación osmótica; ^fVMD: destilación por membranas con vacío; ^gMEUF: ultrafiltración micelar; ^hDMCD: destilación por membranas con contacto directo

A la hora de considerar estos estudios se debe de tener en cuenta que el residuo procedente la elaboración de aceite de oliva puede ser de dos tipos, según el método de extracción del aceite mediante centrifugación. Por un lado, está el método de extracción de 2 fases, que genera un residuo sólido o pastoso y, por otro lado, el método de extracción de 3 fases, que genera un residuo acuoso denso. En los estudios mencionados en la Tabla 4.3 se tratan aguas residuales generadas durante el método de extracción de 3 fases, que es para el que existe la mayor parte de la bibliografía. No obstante, en comparación con el residuo generado durante la elaboración de aceitunas de mesa estilo español, este residuo se caracteriza por poseer una concentración mucho mayor de sólidos en suspensión ($6 - 69 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y de materia orgánica (DQO: $37 - 318 \text{ g O}_2\cdot\text{L}^{-1}$), y mucha menor salinidad (conductividad: $8 - 24 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Coskun et al., 2010) (Coşkun et al., 2012).

Canepa et al. propusieron un tratamiento de UF con membranas tubulares de polisulfona de 20 kDa, seguido de un proceso de adsorción con resinas y una separación final mediante ósmosis inversa (Canepa et al., 1988). Durante la etapa de UF consiguieron una elevada retención de DQO (alrededor de un 63% para un factor de reducción de volumen de 11). Sin embargo, las membranas utilizadas sufrieron un ensuciamiento irreversible, debido a la elevada concentración de SST. Es por ello que, en los siguientes estudios realizados, se consideró una parte importante la eliminación previa de dichos SST, mediante procesos de centrifugación o microfiltración. Además, en dicho estudio, se consiguió separar una elevada cantidad de compuestos fenólicos de la corriente de permeado de la UF mediante adsorción, aproximadamente un 95%. No obstante, junto con los compuestos fenólicos, también se adsorbió una cantidad importante de los ácidos presentes, aproximadamente un 50%.

En base a estos resultados, Turano et al. propusieron un pretratamiento de centrifugación previo a la UF (Turano et al., 2002). En su estudio comprobaron que con una reducción de un 55% de la DQO en el proceso de centrifugación se consiguió mejorar el flujo de permeado del proceso de UF, permitiendo paradas de limpieza menos frecuentes y ciclos de

trabajo más largos. Sin embargo, otros autores han mejorado estos resultados mediante la aplicación de un pretratamiento mediante procesos de microfiltración (Paraskeva et al., 2007) (Russo, 2007) (Garcia-Castello et al., 2010) (Conidi et al., 2014) (Bazzarelli et al., 2016).

Los tratamientos de UF se aplican generalmente como pretratamiento para la eliminación de la DQO (Paraskeva et al., 2007) (Russo, 2007) (Cassano et al., 2013) (El-Abbassi et al., 2014), ya que este proceso de membrana no es capaz de separar los compuestos de bajo peso molecular. Sin embargo, algunos autores obtuvieron un concentrado rico en compuestos fenólicos de elevado peso molecular, junto con más compuestos orgánicos, en el rechazo de la UF, con una membrana cerámica de óxido de zirconio con tamaño de poro de 100 nm (Paraskeva et al., 2007). En este estudio, mediante UF a 1.75 bar, se consiguió una reducción de SST próxima al 97%, con un rechazo a la DQO disuelta de un 21% y a los compuestos fenólicos del 34%. Además, los resultados mostraron que al aumentar la presión transmembranal (PTM), el rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos aumentaba. Sin embargo, observaron que a la PTM más elevada ensayada (2 bar), el rechazo a la DQO se mantenía constante, mientras que el rechazo a los compuestos fenólicos disminuía hasta cero.

Russo propuso un tratamiento en serie con membranas de MF y de UF y una etapa final de OI. La MF resultó la etapa crítica, pues las membranas ensayadas (dos membranas de óxido de zirconio de 0.8 y 0.45 μm de corte molecular y una membrana de polietersulfona de 500 kDa) sufrieron ensuciamiento irreversible y un rápido descenso de la densidad de flujo de permeado. Por lo tanto, el autor propone una etapa previa de centrifugación. Para la UF se probaron membranas de diferente corte molecular (80, 20, 6 y 1 kDa) y de diferente material (polisulfona, polietersulfona y óxido de zirconio) y se sugiere usar la membrana de 6 kDa seguida de la de 1 kDa. En estos ensayos se obtuvo un permeado final enriquecido en compuestos fenólicos de bajo peso molecular, con alrededor de un 76% de hidroxitirosol respecto al total de compuestos fenólicos (Russo, 2007). No obstante, la membrana de 6 kDa

retenía el 45 % del hidroxitirosol y la de 1 kDa el 30%. El autor propone un tratamiento de OI con una membrana de poliamida, con el fin de concentrar la corriente de permeado de la UF, obteniendo un concentrado rico en compuestos fenólicos de bajo peso molecular ($0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y azúcares ($6.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Además, para conseguir una mejor conservación de los compuestos fenólicos, este autor propone una acidificación de la corriente de permeado de la UF mediante HCl y ácido cítrico hasta un pH de 3.5.

Igualmente, Cassano et al. propusieron un proceso de UF con dos membranas (HSF y Etna 01PP, de Toray y Alfa Laval, respectivamente), seguido de un proceso de NF con la membrana NF90 de Filmtec/DOW (Cassano et al., 2013). En el proceso propuesto se obtiene una corriente concentrada rica en compuestos orgánicos de elevado peso molecular en los rechazos de la UF, una corriente concentrada en compuestos fenólicos de bajo peso molecular en el rechazo de la nanofiltración y un permeado de la NF que puede ser reutilizado como agua de proceso. Otros autores también proponen otras técnicas para concentrar los compuestos fenólicos tras las etapas de UF o NF, como la destilación osmótica, la destilación por membranas con contacto directo y la destilación por membranas con vacío (García-Castello et al., 2010) (El-Abbassi et al., 2014) (Bazzarelli et al., 2016).

4.2.2.2. *Recuperación de compuestos fenólicos mediante adsorción*

La adsorción de compuestos fenólicos en corrientes líquidas y gaseosas de distinto origen ha sido ampliamente estudiada (Busca et al., 2008), especialmente los provenientes de procesos químicos y petroquímicos. Como ya se ha comentado, los compuestos fenólicos de origen sintético resultan más tóxicos y contaminantes que los de origen natural. Sin embargo, debido al aumento de los volúmenes de residuos líquidos de origen agrícola y a la posibilidad de poder sustituir los compuestos fenólicos sintéticos por los naturales, la aplicación de la adsorción a aquellas corrientes que contienen

4. Introducción

compuestos fenólicos de origen natural ha adquirido gran importancia (Soto et al., 2011). No obstante, no hay trabajos previos en los que se haya considerado la utilización de la adsorción para la recuperación de compuestos fenólicos a partir de la salmuera residual del proceso de elaboración de aceitunas de mesa.

Según Soto et al. los adsorbentes se pueden clasificar en carbones activos, minerales, resinas, residuos industriales y de la agricultura, y biosorbentes (Soto et al., 2011). Actualmente, todos estos tipos de adsorbentes han sido probados en distintos estudios, con el fin de eliminar compuestos fenólicos de origen natural de corrientes de agua residual, aunque la adsorción mediante carbón activo (CA) es la más frecuentemente utilizada (Dąbrowski et al., 2005).

Sin embargo, a pesar de que su eficacia es ampliamente conocida, se sabe desde hace tiempo que algunos de estos compuestos se adsorben de manera irreversible en el CA (Coughlin y Ezra, 1968) (Busca et al., 2008). Por tanto, como alternativa a estos adsorbentes se presentan las resinas poliméricas. Estas resinas presentan una atracción más débil entre soluto y adsorbente que los CA, lo que permite una regeneración mediante métodos más sencillos, como lavado con disolventes, permitiendo a su vez la recuperación de compuestos con alto valor añadido (Busca et al., 2008).

Existen numerosos estudios que tratan sobre la recuperación de la fracción fenólica en diferentes aguas de origen agrícola, tanto en aguas residuales reales como simuladas (Soto et al., 2011). Asimismo, dentro de las técnicas descritas para recuperar compuestos fenólicos de corrientes residuales del proceso de elaboración de aceite de oliva, se ha considerado la adsorción con resinas (Agalias et al., 2007) (Scoma et al., 2011) (Bertin et al., 2011) (Zagklis et al., 2015) (Savarese et al., 2016).

Lin y Juang en 2009 llevaron a cabo una revisión bibliográfica, a partir de estudios realizados por diversos autores, sobre la capacidad de adsorción

de veintiséis resinas sintéticas sobre distintas aguas modelo que contenían uno o dos compuestos fenólicos (Lin y Juang, 2009). En esta revisión, se determinó que no existe una resina específica que asegure una recuperación de compuestos fenólicos superior a las demás. Sin embargo, las resinas de intercambio iónico presentaban una mayor capacidad de adsorción que las resinas no iónicas.

No obstante, se debe destacar que la capacidad de adsorción de un adsorbente depende de las condiciones de la disolución, tales como pH, fuerza iónica y temperatura, y que el agua de fermentación en salmuera se caracteriza por poseer un pH ácido y una elevada conductividad. Además, se trata de un agua residual con diversos compuestos orgánicos, por lo que puede haber competencia entre distintos solutos por el adsorbente.

En un principio, las resinas aniónicas, mejoran la capacidad de adsorción de compuestos fenólicos en disoluciones alcalinas (Carmona et al., 2006). Sin embargo, Caetano et al. estudiaron la adsorción del fenol en resinas aniónicas (Dowex XZ y AuRIX 100) y no iónicas (MN200) a distintos valores de pH (Caetano et al., 2009). En dicho estudio se determinó que las resinas aniónicas poseían una mayor capacidad de adsorción a pH básico, mientras que la resina no iónica la poseía a pH ácido.

Además, Kawabata y Ohira estudiaron la influencia que tiene la concentración salina de la disolución en la capacidad de adsorción de los compuestos fenólicos (Kawabata y Ohira, 1979). En dicho trabajo evaluaron dos resinas de tipo aniónico (IRA-400 y la IR-45), dos resinas no iónicas (XAD-4 y XAD-2) y dos resinas de fabricación propia, y prepararon disoluciones modelo de fenol a distinta concentración de NaCl. En este estudio se determinó que la capacidad de adsorción de las resinas iónicas disminuye drásticamente al tratar agua con una concentración de NaCl de $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, frente a agua destilada. Sin embargo, en presencia de sal, la capacidad de adsorción de las resinas iónicas disminuyó para la resina XAD-2, aunque en menor medida que en el caso de las aniónicas, y aumentó ligeramente para la resina XAD-4.

Asimismo, tratando agua residual de la producción de aceite de oliva mediante resinas aniónicas (XAD7, XAD16 e IRA96) y no iónicas (Isolute ENV+), Bertin et al., detectaron que todas las resinas mostraban una elevada capacidad de adsorción de compuestos fenólicos (Bertin et al., 2011). Sin embargo, la resina no iónica logró una mayor capacidad de adsorción de compuestos fenólicos, mostrando predilección por el tirosol y el hidroxitirosol. Estos autores también estudiaron la capacidad de desorción de los compuestos fenólicos con agua, etanol y etanol acidificado al 0.5% p/p con HCl (37%). La mejor capacidad de adsorción de compuestos fenólicos totales fue con la resina no iónica y realizando la desorción con etanol ácido, obteniendo una recuperación total en compuestos fenólicos entre un 84 y un 59%, dependiendo de la muestra. Sin embargo, detectaron que la mejor capacidad de adsorción para el hidroxitirosol se obtuvo con esta misma resina, pero realizando la desorción con el etanol, entre un 81 y un 62%.

Otros autores también han utilizado resinas no iónicas para recuperar la fracción fenólica de las aguas residuales del proceso de elaboración de aceite de oliva (Agalias et al., 2007) (Scoma et al., 2011) (Petrotos et al., 2013) (Zagklis et al., 2015) (Savarese et al., 2016). Estos autores destacan la utilización del etanol como disolvente orgánico para desorber los compuestos fenólicos retenidos por las resinas.

En la presente Tesis se pretende recuperar los compuestos fenólicos presentes en el agua residual de la salmuera de fermentación del proceso de producción de aceitunas de mesa verdes estilo español (fundamentalmente tirosol e hidroxitirosol). Para ello, en base a los antecedentes previamente descritos, se proponen los procesos de membranas, de UF y NF, y la adsorción.

4.3. Procesos de separación por membranas

Se define como filtración al proceso físico mediante el cual un material poroso denominado filtro, septum o medio filtrante permite la separación de

partículas o compuestos presentes en una fase. Así, el filtro actúa como barrera selectiva al transporte de materia haciendo que un elemento sea dividido en partes de acuerdo a su grosor o tamaño.

Los procesos de filtración se pueden agrupar según la dirección relativa del flujo de alimentación sobre la superficie del medio filtrante como (Figura 4.8):

- Filtración convencional (A): cuando la corriente a tratar (alimentación) fluye perpendicularmente con respecto a la superficie del filtro, quedando las partículas o compuestos retenidos sobre el mismo (torta), y generando una corriente clarificada (filtrado). Estos procesos se caracterizan porque la fuerza impulsora es la presión. Un aumento de la presión acelera el proceso, sin embargo, produce una mayor compactación de las partículas depositadas sobre el medio filtrante, lo que favorece su obturación.
- Filtración tangencial (B): cuando la alimentación circula de forma paralela a superficie del filtro. La dirección y velocidad del flujo actúan arrastrando continuamente las partículas o compuestos que pudieran acumularse sobre el medio filtrante, minimizando de este modo el ensuciamiento de la membrana. A partir de la alimentación se generan dos corrientes: la corriente de arrastre o rechazo y la corriente filtrada, denominada permeado. Este tipo de procesos permiten trabajar con filtros de menores tamaños de poro, con mayores fuerzas de impulsión y durante largos periodos de tiempo, manteniendo densidades de flujo de permeado relativamente elevadas. En estos procesos pueden intervenir diversas fuerzas impulsoras, siendo las más importantes los gradientes de presión, de concentración, de potencial eléctrico o de presión parcial a ambos lados de la membrana.

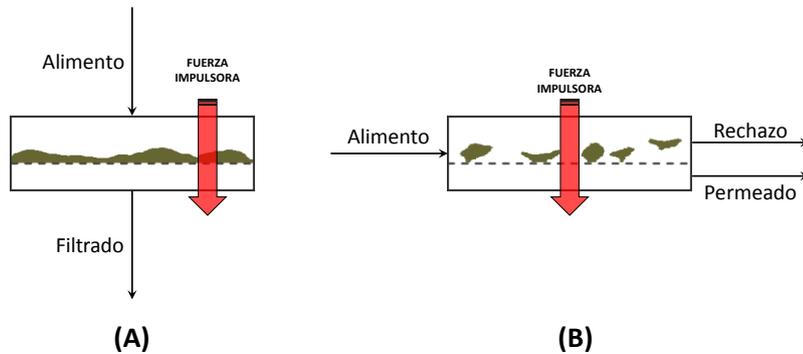


Figura 4.8. Esquema de los tipos de flujo en procesos de filtración.

(A) flujo perpendicular a la superficie del filtro. (B) flujo tangencial a la superficie del filtro.

El desarrollo de los procesos de filtración tangencial ha permitido la aparición de toda una nueva generación de medios filtrantes con un menor diámetro de poro. Esta nueva generación de filtros recibió el nombre de membranas. Una membrana es una barrera selectiva que separa dos fases, permitiendo el paso de ciertas sustancias a su través, mientras que restringe el paso de otras sustancias de un modo selectivo (Mulder, 2000). Por tanto, los procesos de membranas permiten el enriquecimiento o empobrecimiento en uno o varios compuestos de la corriente a tratar. La American Water Works Association (AWWA) Research Foundation define un proceso de membrana como:

“una operación unitaria de separación donde el elemento separador es una membrana semipermeable, y donde el proceso de separación tiene lugar debido a la existencia de una fuerza impulsora”.

De esta manera, la corriente a tratar o alimento se divide en dos corrientes de distinta composición: una corriente denominada permeado que contiene mayoritariamente las partículas o moléculas que han pasado a través de la membrana y otra corriente denominada rechazo o concentrado que

contiene mayoritariamente las partículas o moléculas que han sido retenidas por la membrana, tal y como se muestra en la Figura 4.8 (B).

Los diferentes tipos de procesos de membrana se pueden clasificar de acuerdo a diferentes criterios, como el tipo de fuerza impulsora aplicada para lograr la separación, la magnitud de esta fuerza y el intervalo de tamaño de los compuestos a separar. En la Tabla 4.4 se muestran los principales procesos de membranas agrupados de acuerdo a la fuerza impulsora.

Tabla 4.4. Principales procesos de membranas agrupados de acuerdo a la fuerza impulsora.

Proceso de membrana	Fuerza impulsora
Microfiltración	Gradiente de presión
Ultrafiltración	Gradiente de presión
Nanofiltración	Gradiente de presión
Ósmosis inversa	Gradiente de presión
Diálisis	Gradiente de concentración
Electrodiálisis	Gradiente de potencial eléctrico
Pervaporación	Gradiente de presión parcial
Separación de gases	Gradiente de presión

A parte de los procesos de membrana convencionales citados en la Tabla 4.4, existen otros procesos de separación por membranas más recientes como la destilación por membranas, los contactores de membrana, la ósmosis directa o la ultrafiltración micelar.

En general, los fluidos utilizados en el proceso de separación pueden ser tanto líquidos como gases, o una combinación de estos. Sin embargo, hasta la fecha, los fluidos más tratados son líquidos. Las principales aplicaciones de las membranas a escala industrial se centran en la producción de agua potable a partir de agua de mar, el tratamiento de aguas residuales urbanas, la descontaminación de efluentes industriales y la recuperación de productos de alto valor añadido.

4.3.1. Procesos de membranas cuya fuerza impulsora es un gradiente de presión

Son los procesos de membranas más utilizados en la práctica industrial. La magnitud de la fuerza impulsora aplicada en cada proceso depende del tamaño de la molécula de soluto que atraviesa la membrana. Así, las distintas técnicas de membranas se pueden clasificar a partir del umbral de corte molecular (*Molecular weight cut-off* o MWCO, en sus siglas en inglés), que es un parámetro referido al peso molecular, medido en Dalton (Da), del soluto más pequeño retenido por la membrana en un 90 %. Por tanto, en función del tamaño de los poros de la membrana se obtendrán composiciones diferentes de la corriente de permeado. Aunque cabe destacar que en la separación influyen también otros factores, como la forma y la carga de las moléculas, así como la presencia de otros solutos (Mulder, 2000). Además, en estos procesos de membrana se debe de tener en cuenta que, a menor diámetro de poro, mayores deben ser los gradientes de presiones a alcanzar. Asimismo, conforme la concentración de solutos es mayor, mayor debe de ser el gradiente de presión aplicado. A la hora de concentrar solutos en el rechazo, esto supone una limitación de la tecnología de membranas, ya que actualmente no se pueden obtener grados de concentración superiores a los obtenidos mediante otros métodos, como la evaporación.

Las técnicas de membrana que actúan utilizando la presión como fuerza impulsora son: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). Sus características de separación se muestran en la Figura 4.9.

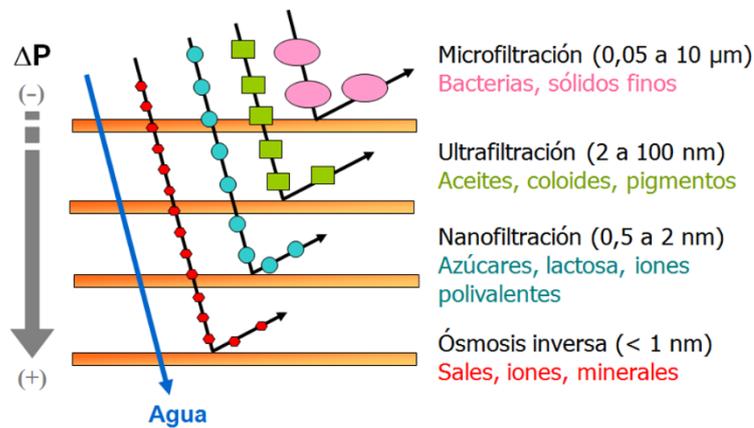


Figura 4.9. Procesos de membranas cuya fuerza impulsora es un gradiente de presión.

La *microfiltración* retiene partículas en suspensión con un tamaño medio que oscila entre 0.05 a 10 micras; utiliza membranas porosas y el mecanismo de transporte está basado en la exclusión molecular. Las presiones de operación varían de 0.5 a 3 bar y se fabrican en un amplio rango de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos. La MF se emplea en la clarificación de zumos, vinos y bebidas, en la esterilización de fármacos y bebidas, en la concentración de células, así como en el pretratamiento de otros procesos posteriores de membrana como NF y OI, y en el tratamiento de aguas residuales, para reemplazar los filtros prensa, decantadores, etc.

La *ultrafiltración* permite separar macromoléculas y utiliza el peso molecular como índice de rechazo. Las membranas de ultrafiltración pueden retener moléculas de peso molecular entre 1 a 300 kDa y el tamaño de poro abarca desde los 5 a los 100 nm. En este caso, la presión de operación varía de 1 a 5 bar. La UF utiliza como principal principio de separación el mecanismo de exclusión por tamaño mediante membranas microporosas, tanto orgánicas como inorgánicas, aunque también influyen otros factores, como la naturaleza de la membrana y las interacciones entre la membrana y las moléculas de soluto. Las membranas frecuentemente presentan problemas de ensuciamiento. Las aplicaciones de la UF se centran en la concentración y

purificación de corrientes asociadas a diversas industrias (lácteas, alimentos, textiles, metalúrgica, automóviles, etc.) y en el tratamiento de aguas residuales urbanas y efluentes industriales (Chan y Chen, 2004).

La *nanofiltración* ocupa un lugar intermedio entre la UF y la OI en cuanto al umbral de separación. Utiliza membranas compuestas, con un tamaño de poro inferior a 2 nm y un espesor de capa activa que suele oscilar entre 1 y 10 μm . Permite separar moléculas de bajo peso molecular, entre 200 y 1000 Dalton, y opera bajo gradientes de presión entre 3 a 25 bar, inferiores a los utilizados en OI. El principio que rige la separación está basado tanto en la exclusión molecular como en el mecanismo de disolución-difusión. Asimismo, la NF es capaz de retener en mayor proporción cationes y aniones divalentes respecto de los monovalentes, lo que supone una ventaja frente a la UF y la OI.

La *osmosis inversa* prácticamente sólo permite el paso del agua a través de la membrana y la separación se debe a un mecanismo de disolución-difusión a través de la membrana. De esta manera, sólo las sustancias que se pueden disolver y difundir a través de la membrana pasan. Retiene casi todos los solutos menos algunos compuestos orgánicos pequeños, como por ejemplo los aldehídos. La presión de operación puede variar de 10 a 70 bar.

4.3.2. Proceso de ultrafiltración

Las principales características del proceso de UF se han indicado en el apartado anterior. Las membranas utilizadas son de tipo asimétrico y están formadas por una capa activa muy delgada (entre 0.1 – 1 μm), constituida por poros pequeños que se pone en contacto con el alimento y es la responsable de la separación. Dicha capa activa está soportada sobre una subestructura porosa de mayor espesor y porosidad, que es la que proporciona la resistencia mecánica a la membrana y cuyos poros poseen un tamaño muy superior a los de la capa activa. Gracias a la estructura asimétrica estas membranas presentan elevada permeabilidad.

Teniendo en cuenta la naturaleza de las membranas, éstas se dividen en orgánicas e inorgánicas. En general, las membranas orgánicas son más fáciles de fabricar y, por lo tanto, más económicas; mientras que las inorgánicas suelen ser más caras, pero presentan ventajas tales como la resistencia a altas temperaturas y a agentes químicos agresivos (Baker, 2012). Los polímeros más utilizados en la fabricación de membranas orgánicas de ultrafiltración son las poliamidas, el poliacrilonitrilo, el fluoruro de polivinilideno, las polisulfonas y las poliimidas. Las membranas inorgánicas poseen una capa selectiva que suele ser de ZrO_2 , TiO_2 o $\gamma-Al_2O_3$, mientras que la subestructura porosa generalmente es de carbono o de $\alpha-Al_2O_3$ (Tsuru et al., 2001).

Las membranas se alojan en diversos compartimentos denominados módulos, facilitando la forma de establecer una determinada presión transmembranal. Dichos módulos, según su geometría, pueden ser: planos, tubulares, de arrollamiento en espiral o capilares (Mulder, 2000). Los módulos *planos* se utilizan poco, debido a que tienen una relación superficie/volumen de membrana baja. Los *tubulares* se utilizan ampliamente, al poseer ventajas desde el punto de vista del ensuciamiento. Los de *arrollamiento* en espiral se ensucian con más facilidad que los tubulares y son más difíciles de limpiar, pero tienen una relación superficie/volumen de membrana muy elevada, por lo que se utilizan frecuentemente en ultrafiltración. Finalmente, los módulos *capilares* se utilizan en ultrafiltración cuando no existen serios problemas de ensuciamiento ni y de limpieza.

4.3.3. Proceso de nanofiltración

Como se ha comentado, la nanofiltración es una técnica que combina características de la ultrafiltración y la ósmosis inversa, pues su mecanismo de separación se basa tanto en diferencias de tamaños, propio de la ultrafiltración, como en el mecanismo de disolución – difusión, tal como ocurre en ósmosis inversa (Mulder, 2000).

4. Introducción

La NF es una operación de media-baja presión que deja pasar sólo las partículas de tamaño menor de 1 nanómetro, de aquí el término de nanofiltración. Las membranas de nanofiltración operan en intervalos de umbral de corte molecular más bajos que las membranas de UF (entre 200 y 1000 Da), y poseen una permeabilidad menor, tal como se observa en la Figura 4.10.

Otra característica que diferencia a las membranas de nanofiltración es la ligera carga superficial que presentan. La presencia de dicha carga juega un papel importante en el proceso de separación y, además, las hace aptas para separar iones de diferente valencia.

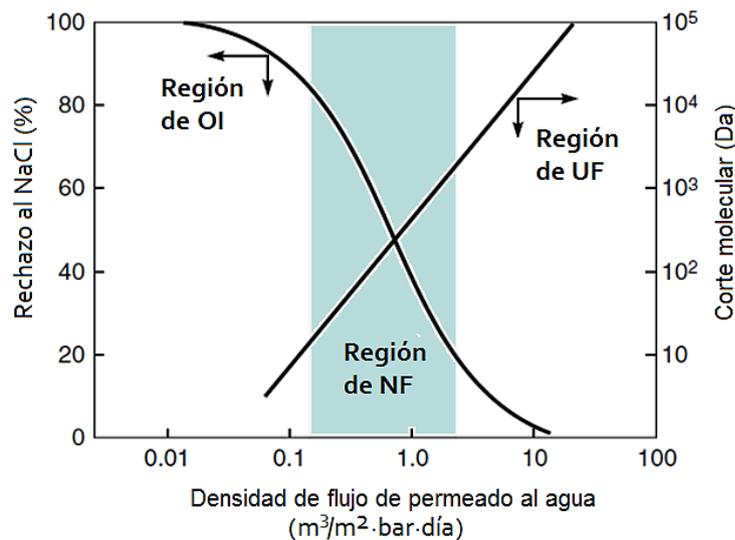


Figura 4.10. Comparación de las membranas de nanofiltración en relación a las de ósmosis inversa y ultrafiltración (Baker, 2012).

Las características propias del proceso de NF más destacadas se indican a continuación (AWWA, 1998):

- Las membranas tienen una estructura microporosa con un diámetro de poro típicamente inferior a 2 nm.

- Se utilizan materiales de membrana que, en la mayoría de los casos, poseen cargas eléctricas y, en consecuencia, los mecanismos de transferencia, las condiciones de operación y los campos de utilización de dichas membranas son muy particulares:
 - Rechazo a solutos de masa molecular superior a 200 – 1000 Da, dependiendo del tipo de membrana.
 - Presiones de trabajo inferiores y flujo de disolvente más elevado que en el caso de la ósmosis inversa.
 - Consideración conjunta de fenómenos de difusión y de convección para describir el flujo de disolvente y de soluto.
 - Intervención del mecanismo de Donnan para la retención de solutos eléctricamente cargados.

Cuando se examinan de forma detallada los mecanismos de transporte a través de estas membranas, cabe destacar que presentan una elevada selectividad de separación entre iones monovalentes e iones multivalentes, así como también entre moléculas del mismo tamaño, pero presentando carga eléctrica o no (Wang et al., 1995).

En los últimos años se han instalado equipos industriales de NF en prácticamente todos los campos de aplicación de las membranas. Pueden citarse concretamente algunos sectores como la biotecnología, el agroalimentario, la producción de agua potable, y el campo de las ciencias ambientales que constituyen, hoy en día, el mercado potencial más importante para este tipo de membranas.

Sin embargo, el crecimiento del mercado de la nanofiltración todavía está ligado al desarrollo de nuevas membranas con mejores prestaciones, en

4. Introducción

particular los nanofiltros de cerámica que deben poder trabajar en condiciones de utilización muy severas (temperaturas elevadas, disolventes orgánicos). En la Tabla 4.5 se pueden ver las distintas aplicaciones de las membranas de nanofiltración en diversos procesos industriales.

Tabla 4.5. Principales aplicaciones del proceso de nanofiltración.

INDUSTRIA	APLICACIÓN
Alimentaria	Desmineralización parcial del lactosuero Concentración de proteínas Desmineralización de disoluciones azucaradas Reciclado de nutrientes en procesos fermentativos Separación de disolventes de aceites vegetales Recuperación de disoluciones de limpieza Purificación de ácidos orgánicos Concentración de zumos
Textil	Separación de aminoácidos Eliminación del color de los efluentes de tintado Recuperación de agua y de sales Recuperación de las aguas de blanqueo
Papelera	Eliminación de lignina, lignosulfatos y derivados clorados Reutilización de agua
Química	Eliminación de sulfatos Obtención de bromuro Recuperación de sosa
Galvanoplastia	Separación de metales pesados Recuperación de níquel, cromo y aluminio Separación de metales de baños concentrados
Producción de agua	Eliminación de los precursores de desinfección Eliminación de calcio y magnesio Eliminación de la materia orgánica, pesticidas y plaguicidas Tratamiento de agua salobre
Agricultura	Eliminación de fosfatos, nitratos y sulfatos Eliminación de selenio de las aguas residuales

El comportamiento de las membranas de nanofiltración depende de los siguientes factores (Van Der Bruggen y Geens, 2008):

- Carga iónica de la membrana: lo que hace posible separar iones de diferente valencia y tamaño. Los iones divalentes son mejor rechazados que los monovalentes, lo que resulta muy útil en ablandamiento de aguas, eliminación de nitratos y desmineralización del lactosuero.
- Peso molecular: las especies de alto peso son mejor rechazadas que las de bajo peso molecular.
- Grado de disociación: los ácidos débiles, como el ácido láctico, se retienen mejor a valores elevados de pH, donde la disociación es completa.
- Polaridad: las sustancias menos polares son más rechazadas.
- Grado de hidratación: las especies altamente hidratadas se retienen mejor.

La selectividad de las membranas de nanofiltración depende de la naturaleza química del material polimérico que las constituye. Algunos polímeros pueden ser hidrófobos o hidrófilos, si bien las membranas más recomendables para operar con disoluciones acuosas son las que presentan características hidrófilas, ya que las que poseen carácter hidrofóbico tienden a ensuciarse más rápidamente.

La selectividad de estas membranas respecto de un determinado soluto se cuantifica mediante el índice de rechazo, el cual, para los solutos más comunes, nunca alcanza el 100%, por lo que un cierto porcentaje de soluto pasará con la corriente de permeado de acuerdo con su coeficiente de reparto

(afinidad del soluto por el material de la membrana) así como del coeficiente de difusión del soluto en la membrana. El efecto Donnan, que se explicará más adelante, también influye en la selectividad de la membrana (AWWA, 1998).

Como se observa en la Figura 4.11, los mecanismos de transporte son bastante complejos, por lo que se han desarrollado diferentes modelos matemáticos para predecir el comportamiento de estas membranas. A continuación, se describen los principales mecanismos que intervienen en el proceso de nanofiltración.

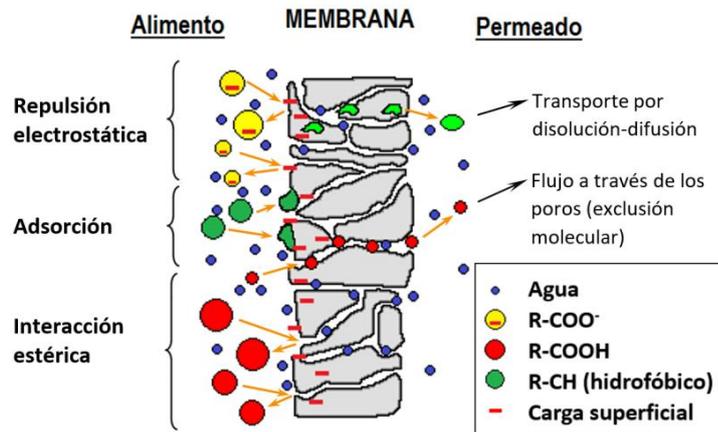


Figura 4.11. Interacciones posibles en la interfase membrana-soluto.

En el caso de solutos neutros actúan dos mecanismos de transporte (Cuartas-Urbe et al., 2007):

i) Mecanismo de disolución-difusión

En nanofiltración una parte del mecanismo de transferencia de masa se basa en el modelo de disolución-difusión, que está intrínsecamente relacionado con la naturaleza de la membrana y las especies que están en contacto con la misma. Según este mecanismo, determinados componentes de la corriente alimento

se disuelven con preferencia en la membrana (por tener una determinada afinidad química hacia el material de la misma) y luego difunden, por acción de la fuerza impulsora, a través de la matriz de la membrana, con mayor o menor rapidez (dependiendo de la estructura de la membrana y de su material y del tamaño de las moléculas de soluto) (Nunes y Peinemann, 2006). De esta manera, la capacidad de separación dependerá tanto de las diferencias de solubilidad como de difusividad entre los diferentes solutos.

ii) Mecanismo de exclusión molecular

En procesos de nanofiltración, la distribución de solutos no cargados en la interfase de la membrana se debe, además, al mecanismo de exclusión por tamaño. Este mecanismo también aparece en procesos de microfiltración y ultrafiltración. Debido a su tamaño, sólo aquellas moléculas de soluto más pequeñas que los poros de la membrana podrán atravesar dichos poros, arrastradas por el flujo convectivo de disolvente. La separación entre los diferentes solutos sólo se dará si estos tienen diferencias significativas de tamaño.

En el caso de solutos cargados también intervienen otros dos mecanismos de transferencia:

i) Mecanismo de exclusión de Donnan

El principio de exclusión de Donnan tiene un importante efecto sobre el mecanismo de transporte cuando la membrana presenta cargas en su superficie. Si la membrana posee una carga superficial, los solutos con carga opuesta a la carga de la membrana (contra-iones) son atraídos, concentrándose sobre su superficie. Por el contrario, si los solutos tienen la misma carga

que la membrana (co-iones) serán repelidos, dando lugar a una baja concentración sobre su superficie.

El principio de electroneutralidad debe cumplirse, por lo que co-iones y contra-iones deben pasar en proporción estequiométrica. Los iones de peso molecular superior al corte molecular de la membrana son retenidos por efectos estéricos (Cuartas-Urbe et al., 2010). Por ese motivo la NF presenta mayor rechazo de iones multivalentes frente a iones monovalentes. Incluso, si la relación de concentraciones entre especies monovalentes y divalentes es suficientemente alta, puede haber más concentración de co-iones en el permeado que en el alimento, dando lugar, en algunos casos, a valores de rechazo negativos.

ii) Mecanismo de exclusión dieléctrica

Debido a la carga superficial de la membrana y al momento dipolar del agua, las moléculas de agua muestran una polarización dentro del poro. Dicha polarización provoca una disminución de la constante dieléctrica, siendo menos favorable para un soluto cargado entrar en la membrana, tal como se muestra en la Figura 4.12.

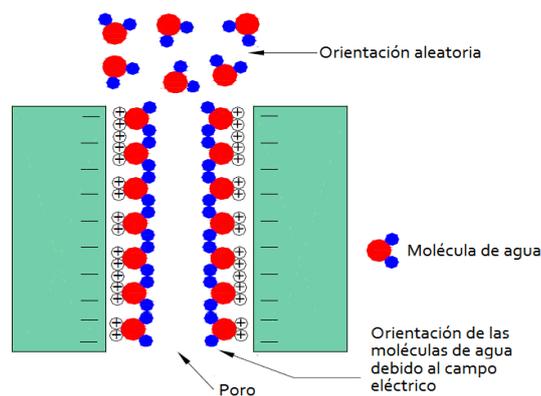


Figura 4.12. Representación del mecanismo de exclusión dieléctrica.

De acuerdo con la teoría de exclusión dieléctrica, el agua, al estar influenciada por un campo eléctrico, no actúa como tal, de modo que el poro adquiere propiedades similares a un disolvente hidrofóbico (la constante dieléctrica disminuye). Forzar a un ion a que entre en el poro es energéticamente desfavorable, por lo que el ion tiene que deshacerse del agua de solvatación.

La importancia de estos dos mecanismos de transporte en procesos de nanofiltración es aún punto de debate en la comunidad científica (Vezzani y Bandini, 2002) (Lanteri et al., 2009) (Oatley et al., 2012). En la mayoría de la literatura estudiada se utiliza el principio de exclusión de Donnan para comprender mejor el mecanismo de transporte en membranas de nanofiltración.

4.3.4. Parámetros característicos de los procesos de membranas

Los parámetros característicos que definen el comportamiento de los procesos de membranas son:

i) Densidad de flujo de permeado (J)

Corresponde a la densidad de flujo volumétrico que atraviesa la membrana y puede describirse por la Ley de Darcy. Esta ley relaciona la densidad de flujo de permeado (J) con la presión transmembranal (ΔP), la viscosidad del permeado (μ) y la resistencia hidráulica total de la membrana (R_t) mediante la ecuación 4.1:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_t} = L_p \cdot \Delta P \quad (4.1)$$

Donde el parámetro L_p de la ecuación (4.1) es el coeficiente de permeabilidad de la membrana.

La densidad de flujo de permeado se expresa como volumen permeado por unidad de superficie de membrana y unidad de tiempo, de acuerdo con la expresión (4.2):

$$J = \frac{\text{Volumen de permeado}}{\text{Área de membrana} \cdot \text{tiempo}} \quad (4.2)$$

ii) *Coefficiente de rechazo (R)*

Determina la capacidad de la membrana para retener un determinado compuesto i . La expresión que define este coeficiente es:

$$R_i = \frac{C_{i,A} - C_{i,P}}{C_{i,A}} = 1 - \frac{C_{i,P}}{C_{i,A}} \quad (4.3)$$

Donde $C_{i,A}$ es la concentración del componente i en el alimento y $C_{i,P}$ es la concentración del componente i en el permeado.

iii) *Factor de reducción de volumen (FRV)*

Este factor designa la reducción de volumen o de masa que se consigue en el concentrado. El factor de reducción de volumen, según se trate de un proceso en continuo o por lotes, se define como:

$$FRV = \frac{Q_A}{Q_R} \quad \text{para un proceso en continuo} \quad (4.4)$$

$$FRV = \frac{V_A}{V_R} \quad \text{para un proceso por lotes} \quad (4.5)$$

Donde Q_R y Q_A representan el caudal de rechazo y de alimentación, respectivamente, y V_R y V_A son los volúmenes respectivos de rechazo y de alimentación.

iv) *Factor de concentración (FC)*

El factor de concentración determina el nivel de concentración que se alcanza en la corriente de rechazo (o concentrado) y se define como:

$$FC = \frac{C_{i,R}}{C_{i,A}} \quad (4.6)$$

Donde $C_{i,R}$ es la concentración del componente i en el rechazo. Si el componente considerado es totalmente retenido por la membrana, dicho factor coincide con el valor del FRV.

v) *Factor de conversión (η).*

El factor de conversión (η) se define como un rendimiento:

$$\eta = \frac{Q_P}{Q_A} \quad (4.7)$$

Siendo Q_P el caudal de permeado que proporciona la membrana.

El buen funcionamiento de una membrana se consigue cuando se mantiene el flujo de permeado (J) y el coeficiente de rechazo (R) dentro de las

condiciones de diseño, sin necesitar grandes modificaciones en el gradiente de presión que genera el flujo de permeado.

4.3.5. Ventajas e inconvenientes de los procesos de membranas

Las ventajas de los procesos de separación por membranas frente a otros procesos de separación son las siguientes:

- Posibilidad de operar en condiciones suaves, sin necesidad de usar altas temperaturas.
- Posibilidad de llevar a cabo el proceso de separación en continuo.
- Adaptabilidad a la capacidad de producción, al tratarse de equipos modulares.
- Gran aplicabilidad, gracias a las diferentes propiedades de los diferentes tipos de membranas.
- No se requiere adicionar ningún producto químico ajeno a la disolución a tratar.
- Los equipos suelen ser compactos y relativamente pequeños.
- Facilidad de instalación, desinstalación y operación.
- El cambio de escala es sencillo al emplear configuraciones modulares.
- Posibilidad de combinación con otros procesos de tratamiento.

Pese a las numerosas ventajas de los procesos de membrana, también podemos destacar algunos inconvenientes como:

- Problemas de ensuciamiento y degradación de las membranas, que afectan a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas. La membrana pierde eficacia y se reduce su vida útil.

- Necesidad de gestión de las corrientes concentradas cuando no son el objeto de la separación, así como de las corrientes residuales de limpieza en determinadas situaciones.
- Limitaciones a la hora de alcanzar rechazos con un elevado grado de concentración.
- Elevado coste de las membranas, principalmente de las inorgánicas.

4.3.6. Disminución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo

En los procesos de membranas se puede observar un descenso de la densidad de flujo de permeado con el tiempo de operación debido a diversos factores, como son el ensuciamiento de las membranas, la concentración por polarización y el aumento del gradiente de presión osmótica entre ambos lados de la membrana.

El ensuciamiento experimentado por las membranas es uno de los principales problemas que dificulta la aplicación de estas tecnologías. Como se ha mencionado, el ensuciamiento reduce el flujo de permeado, disminuyendo la productividad e incrementando los costes de mantenimiento (Cheryan y Alvarez, 1995). Estudiar el ensuciamiento de las membranas es clave a la hora de reducir sus efectos.

El fenómeno de ensuciamiento, también conocido como *fouling*, está determinado por las interacciones que se producen entre las moléculas que causan el ensuciamiento y la superficie de la membrana. Por tanto, las causas que influyen sobre esta interacción son (Wang et al., 2012):

- Características del efluente a tratar, tales como su composición y su temperatura. A la hora de tener en cuenta las características del efluente, también se deben considerar las interacciones existentes

4. Introducción

entre las distintas moléculas que lo conforman. Estas interacciones se deben a la existencia de fuerzas electrostáticas que generan distintos grados de repulsión entre los diferentes tipos de moléculas. Por tanto, adquiere gran importancia el pH del efluente y las fuerzas de repulsión y atracción entre las moléculas (Fersi et al., 2009).

- Tipo de membrana utilizada, su configuración, sus características y el material que la conforma. Asimismo, las membranas también tienen carga electrostática, por lo que es un parámetro a tener en cuenta.
- Condiciones de operación de los procesos de membrana, tales como la presión transmembranal (PTM) y la velocidad de flujo tangencial (VFT).

De acuerdo con los modelos de ensuciamiento de Hermia, durante el proceso de ensuciamiento de una membrana porosa, varios mecanismos pueden darse de manera individual o combinada (Hermia, 1982). Dependiendo de estos mecanismos de ensuciamiento se pueden producir las siguientes situaciones (Figura 4.13):

- Ensuciamiento por formación de torta: Si las partículas o moléculas tienen un tamaño mucho mayor que el diámetro de los poros de la membrana. En este caso, se pueden formar depósitos sobre la superficie de la membrana, sin que se produzca penetración en los poros (De Barros et al., 2003).
- Ensuciamiento por bloqueo completo de poros: Si las partículas tienen un tamaño similar al diámetro de poro de la membrana. En este caso, se produce un taponamiento total a la entrada de los poros de la membrana, sin penetrar en ellos y sin formar acumulación de partículas.

- Ensuciamiento por bloqueo intermedio de poros: Si las partículas tienen un tamaño similar al diámetro de poro de la membrana. Sin embargo, este mecanismo considera que no todas las moléculas o partículas tienden a bloquear los poros de la membrana, pudiendo producirse una deposición de moléculas sobre algunas de las otras moléculas o partículas sedimentadas (R W Field et al., 1995).
- Ensuciamiento por adsorción o bloqueo estándar de poros: Si las partículas tienen un tamaño inferior al diámetro de poro de la membrana. En este caso, las partículas pueden penetrar bloqueando los poros de la membrana en su interior y reduciendo gradualmente su diámetro efectivo. Además, una afinidad química entre la membrana y las partículas favorecerá este tipo de ensuciamiento.

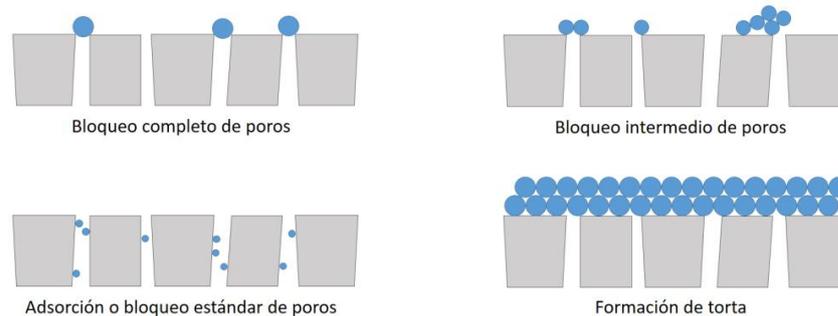


Figura 4.13. Mecanismos de ensuciamiento de una membrana porosa de acuerdo con los modelos de ensuciamiento descritos por Hermia.

Otros fenómenos que también pueden contribuir a la disminución del flujo de permeado con el tiempo son la polarización por concentración y el efecto de la presión osmótica.

El fenómeno de la polarización por concentración consiste en el incremento de la concentración de soluto, que no es capaz de atravesar la membrana, en las inmediaciones de su superficie. Dicho incremento provoca

un gradiente de concentración entre esta zona y el seno de la disolución. El flujo difusivo generado por dicho gradiente de concentración se opone al flujo convectivo creado por la diferencia de presión transmembranal, comportándose como una resistencia adicional que contribuye a disminuir el flujo de permeado (Figura 4.14). Además, este fenómeno puede contribuir a los mecanismos de ensuciamiento, especialmente a la formación de la capa gel.

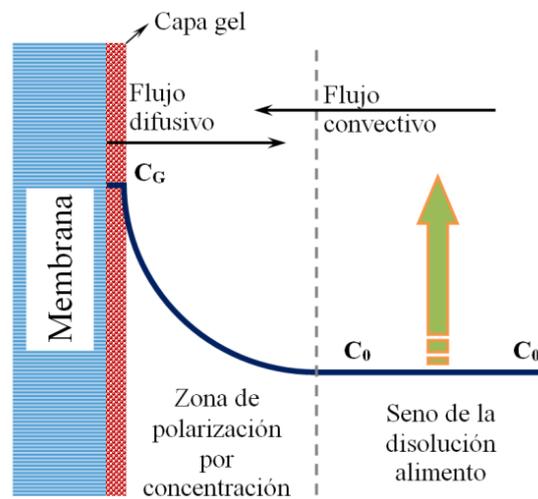


Figura 4.14. Proceso de polarización por concentración y formación de capa gel.

El ensuciamiento por formación de capa gel es un fenómeno asociado a la polarización por concentración. Este fenómeno se debe a una acumulación de macromoléculas en forma de red tridimensional sobre la superficie de la membrana que llega a una concentración crítica a partir de la cual se forma un gel. La concentración de partículas en la capa gel varía con la concentración de partículas en el alimento (Figura 4.14) y es constante para unas determinadas condiciones de operación (VFT y PTM). Sin embargo, el aumento de la presión acaba generando la compactación de la capa gel dando lugar a una presión máxima a partir de la cual el flujo de permeado ya no puede seguir aumentando.

En cuanto al efecto de la presión osmótica, este se produce por la acumulación de moléculas o partículas, que pueden ser orgánicas o inorgánicas, sobre la superficie de la membrana. La diferencia de concentración que existe entre el permeado y el rechazo hace que se genere un gradiente de presión osmótica entre ambos lados de la membrana que se opone al flujo a su través. La presión osmótica es inversamente proporcional al peso molecular del soluto. Por lo tanto, generalmente, este término es muy pequeño en los procesos de MF y UF, por lo que se suele despreciar, siendo más importante en los procesos de NF y OI. Un aumento en el gradiente de presión osmótica ($\Delta\pi$) produce una disminución de la densidad de flujo de permeado de acuerdo con el modelo de Kedem-Spiegler (Spiegler y Kedem, 1966):

$$J = L_p \cdot (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (4.8)$$

Donde σ es el coeficiente de reflexión.

En la Figura 4.15, se muestra una curva típica de la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para un proceso de membranas.

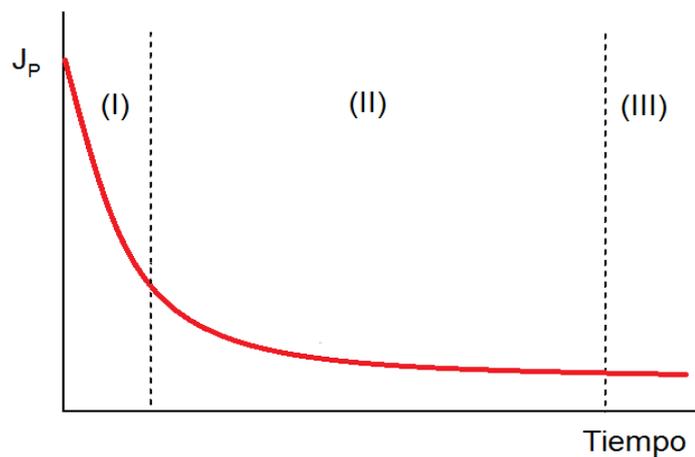


Figura 4.15. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo en un proceso de membranas.

4. Introducción

En la zona (I) se observa, al inicio del proceso, un rápido descenso de la densidad de flujo de permeado. En la zona (II) se observa un descenso gradual que se prolonga durante un tiempo significativamente más largo que la zona (I), hasta alcanzar finalmente un flujo de permeado estacionario que se corresponde con la zona (III).

La zona (II) existe en todos los procesos de ensuciamiento de membranas; mientras que las zonas (I) y (III) puede que en ocasiones no se observen debido a varias razones. Por ejemplo, si la presión transmembranal (PTM) es suficientemente elevada y la concentración del alimento es suficientemente baja, la densidad de flujo de permeado estacionaria sólo puede alcanzarse después de un largo periodo de operación.

A continuación, se explican las causas que provocan la evolución de la densidad de flujo de permeado en cada zona.

Como ya se ha comentado, los poros que tiene la capa activa de la membrana pueden obstruirse parcial o totalmente en función del tamaño de los mismos y del tamaño y forma de las moléculas de soluto, siendo mayor la obstrucción cuanto más similar sea el tamaño de las moléculas de soluto y el de los poros.

El rápido descenso inicial de la densidad de flujo de permeado se debe al taponamiento repentino de los poros de la membrana. Al principio del proceso, la densidad de flujo de permeado es máxima, porque ningún poro de la membrana está obstruido, pero comienza a descender cuando los poros de la membrana empiezan a taponarse por las moléculas de soluto contenidas en la alimentación.

El taponamiento de poros es un proceso mucho más rápido que la formación de capa gel, debido a que para lograr el taponamiento máximo alcanzable basta con tener una capa muy fina de moléculas de soluto sobre la superficie de la membrana. Sin embargo, la formación de la capa gel en la

superficie de la membrana sucede con posterioridad a la obstrucción de los poros. Esta capa se va formando conforme aumenta la cantidad de moléculas de soluto retenidas y la resistencia que dicha capa ofrece al paso de permeado aumenta al aumentar su espesor.

La densidad de flujo de permeado en el estado estacionario se alcanzará cuando el espesor de la capa gel adquiere su espesor máximo. Dicho espesor viene determinado por los parámetros de operación y aumenta con la PTM, al haber mayor aporte de moléculas de soluto hacia la membrana.

4.4. Modelos matemáticos de predicción de la densidad de flujo de permeado en procesos de ultrafiltración

Como se ha comentado, los fenómenos de ensuciamiento de las membranas suponen uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta en los procesos de UF, ya que se traducen en una disminución del flujo de permeado cuando se trabaja a una presión transmembranal constante. Por tanto, el desarrollo de modelos matemáticos en los que se determina la evolución del flujo de permeado con el tiempo es una herramienta importante que puede ayudar a predecir el ensuciamiento de las membranas de UF y sus causas.

Con el fin de predecir dicho ensuciamiento y así poder seleccionar las condiciones de operación óptimas y evitar la pérdida de propiedades de las membranas, una gran variedad de modelos han sido desarrollados y/o adaptados por diversos autores (Hermia, 1982) (Ho y Zydney, 2000) (Yee et al., 2009) (Vincent-Vela et al., 2010) (Corbatón-Báguena et al., 2015). Estos modelos, que pueden ser teóricos, empíricos o semi-empíricos, describen el descenso de la densidad de flujo de permeado a lo largo del tiempo. Los modelos totalmente empíricos proporcionan una gran precisión, pero no permiten identificar satisfactoriamente los mecanismos que están implicados en el ensuciamiento, sobre todo los fenómenos de incrustación. Al contrario, los modelos teóricos pueden ayudar a comprender mejor el fenómeno de

ensuciamiento. Sin embargo, si no se tienen en cuenta los datos experimentales a la hora de estimar alguno de sus parámetros, sus predicciones resultan menos precisas. De esta manera, el desarrollo de modelos semi-empíricos, que combinan modelos empíricos y teóricos, son señalados como la opción más adecuada a la hora de explicar los fenómenos de ensuciamiento que tienen lugar en los procesos de membrana, consiguiendo una mayor precisión en la predicción de la caída de la densidad de flujo de permeado con el tiempo (Vincent Vela et al., 2009) (Mah et al., 2012).

A continuación, se describen los modelos semi-empíricos considerados en la presente Tesis Doctoral.

4.4.1. Modelo de Hermia adaptado al flujo tangencial

Este modelo, que se ha basado en el modelo clásico de Hermia para la filtración con flujo frontal a PTM constante (Hermia, 1982), ha sido adaptado por diversos autores para el caso del flujo tangencial (R. W. Field et al., 1995) (De Barros et al., 2003) (Vincent Vela et al., 2009). Para ello, estos autores parten de la ecuación característica de la filtración a presión constante:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K' \cdot \left(\frac{dt}{dV}\right)^n \quad (4.9)$$

Donde:

- K' : constante del modelo clásico de Hermia
- V : volumen acumulado de permeado
- t : tiempo
- n : parámetro que indica tipo de mecanismo de ensuciamiento

A partir del modelo de Hermia clásico (ecuación 4.9), teniendo en cuenta la influencia de los fenómenos de transporte de las partículas que causan el ensuciamiento debido a la aplicación de un flujo tangencial, los autores anteriormente indicados obtuvieron la siguiente ecuación:

$$-\frac{dJ}{dt} = K \cdot (J - J_{ee}) \cdot J^{2-n} \quad (4.10)$$

Donde:

- J_{ee} : densidad de flujo de permeado en el estado estacionario
 K : constante del modelo de Hermia adaptado a flujo tangencial

A partir del ajuste empírico de este modelo a los resultados experimentales se puede determinar el valor del parámetro K , para los cuatro tipos de ensuciamiento típicos que se producen durante la ultrafiltración tangencial trabajando a presión constante, los cuales se han comentado en el apartado 4.3.6. El valor del parámetro n para cada tipo de mecanismo de ensuciamiento y la forma que adopta la ecuación 4.10 en cada caso, son las siguientes:

- Bloqueo completo de poros: $n=2$. La ecuación que define este tipo de ensuciamiento es:

$$J = J_{ee} + (J_0 - J_{ee}) \cdot e^{-K_c J_0 \cdot t} \quad (4.11)$$

Donde J_0 es la densidad de flujo de permeado al inicio del ensayo y K_c es la constante del modelo para este mecanismo de ensuciamiento y representa la velocidad de desprendimiento de las moléculas o partículas a la entrada de los poros, definiéndose como (Bowen et al., 1995):

$$K_c = \frac{3}{4} \cdot \frac{\rho_m \cdot X_m}{\rho_s \cdot a_p \cdot \psi} \quad (4.12)$$

Siendo ρ_m la densidad de la disolución de alimentación sobre la superficie de la membrana, ρ_s la densidad de la disolución, X_m la fracción de soluto sobre la superficie de la membrana, α_p el radio de las moléculas o partículas de soluto y ψ es un factor que relaciona este radio con la forma de las moléculas o partículas de soluto (Vincent Vela et al., 2009).

- Bloqueo estándar de poros: $n=1.5$. La ecuación que rige este mecanismo de ensuciamiento es:

$$J = \frac{J_0}{\left(J_0 + J_0^{1/2} \cdot K_s \cdot t\right)^2} \quad (4.13)$$

Donde la constante del modelo, K_s , depende del volumen de solutos retenidos por unidad de volumen filtrado, del espesor de la membrana y de su porosidad (Trivunac y Stevanovic, 2006):

$$K_s = 2 \cdot \frac{K_B}{A_0} \cdot A \cdot J_0^{1/2} \quad (4.14)$$

Siendo K_B el descenso del área de la sección transversal de los poros de la membrana por unidad de volumen total de permeado que atraviesa la membrana, A_0 el área de los poros de la membrana y A el área de la membrana (Vincent Vela et al., 2009).

- Bloqueo intermedio de poros: $n=1$. La ecuación que describe este tipo de ensuciamiento es:

$$J = \frac{J_0 \cdot J_{ee} \cdot e^{K_i \cdot J_{ee} \cdot t}}{J_{ee} + J_0 \cdot (e^{K_i \cdot J_{ee} \cdot t} - 1)} \quad (4.15)$$

Donde el parámetro del modelo K_i se define igual que K_c , sólo que en este caso representa la superficie de membrana bloqueada por unidad

de volumen total de permeado que atraviesa la membrana y porosidad inicial de la superficie de la membrana (Vincent Vela et al., 2009).

- Formación de torta: $n=0$. La ecuación que se obtiene en este caso es:

$$t = \frac{1}{K_{gl} \cdot J_{ee}^2} \cdot \ln \left[\left(\frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0 - J_{ee}}{J - J_{ee}} \right) - J_{ee} \cdot \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right] \quad (4.16)$$

Donde el parámetro del modelo K_{gl} sólo se puede determinar de forma empírica (R W Field et al., 1995). Este parámetro se denomina constante de filtración y representa la relación entre la masa de la capa gel por unidad de área de membrana y el volumen de permeado filtrado. Se define como:

$$K_{gl} = \frac{a_t \cdot K_{gl}'}{J_0 \cdot R_m} \quad (4.17)$$

Siendo: a_t la resistencia específica de la torta, R_m la resistencia intrínseca de la membrana determinada usando agua pura como alimento y K_{gl}' un parámetro relacionado con la densidad de la alimentación, la fracción másica de los solutos en suspensión, la relación de masa del gel húmedo a seco y el área de membrana (Vincent Vela et al., 2009).

4.4.2. Modelo Combinado

Teniendo en cuenta la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo descrita en el apartado 4.3.6, y considerando que durante el ensuciamiento de la membrana se puede producir más de un fenómeno de ensuciamiento de forma simultánea, De la Casa *et al.* desarrollaron un modelo que contemplaba esta posibilidad (De la Casa et al., 2008). Estos autores, desarrollaron el Modelo Combinado teniendo en cuenta las ecuaciones del

bloqueo completo de poros y de formación de torta del modelo de Hermia desarrollado para flujo tangencial. Tomando como referencia el Modelo Combinado, en la presente Tesis Doctoral se ha adaptado dicho modelo combinando, teniendo en cuenta en este caso, los mecanismos de bloqueo intermedio de poros y de formación de torta, ecuaciones 4.15 y 4.16. Se ha considerado el bloqueo intermedio de poros, porque este modelo de Hermia contempla la posibilidad de que el poro no se bloquee completamente o que el bloqueo se pueda producir debido a la acumulación sobre algunas de las moléculas o partículas previamente depositadas. La siguiente ecuación muestra el modelo combinado que se propone en esta Tesis:

$$\begin{aligned} J_{Mod.Combinado} &= \alpha \cdot J_{Mod.bloqueo\ intermedio} + (1 - \alpha) \\ &\cdot J_{Mod.formación\ de\ torta} \end{aligned} \quad (4.18)$$

Siendo α la fracción de poros de la membrana bloqueados, $J_{Mod.bloqueo\ intermedio}$ la densidad de flujo de permeado correspondiente al modelo de Hermia para describir un ensuciamiento por bloqueo intermedio de poros y $J_{Mod.formación\ de\ torta}$ la densidad de flujo de permeado correspondiente al modelo de Hermia para describir un ensuciamiento por formación de torta.

4.4.3. Modelo de Resistencias en Serie

El modelo de Resistencias en Serie está basado en la Ley de Darcy, ecuación 4.1. En dicha ecuación, la resistencia hidráulica total (R_t), que es inversamente proporcional a la densidad de flujo de permeado, tiene en cuenta todas las resistencias hidráulicas que se oponen al flujo de permeado durante el proceso de ultrafiltración. De acuerdo con diversos autores, la resistencia hidráulica total se puede definir como la suma de las siguientes resistencias (Choi et al., 2000) (Carrère et al., 2001) (Turano et al., 2002):

$$R_t = R_m + R_a + R_{cf} \quad (4.19)$$

Siendo R_a la resistencia debida a los fenómenos de adsorción y polarización por concentración y R_{cf} la resistencia debida a los fenómenos formación de torta.

Según Carrère et al., 2001 y Carrère et al., 2002, la variación de R_t , R_a y R_{cf} con el tiempo durante un proceso de ultrafiltración, tiene una tendencia exponencial (Carrère et al., 2001) (Carrère et al., 2002). Teniendo en cuenta este comportamiento, R_a y R_{cf} pueden ser expresadas según las ecuaciones 4.20 y 4.21:

$$R_a = R'_a \cdot (1 - e^{-b \cdot t}) \quad (4.20)$$

$$R_{cf} = R'_{cf} \cdot (1 - e^{-c \cdot t}) \quad (4.21)$$

Siendo R'_a la resistencia hidráulica en el estado estacionario debida a la adsorción y la polarización por concentración, b la velocidad con que las moléculas de soluto se depositan sobre la superficie de la membrana, R'_{cf} la resistencia hidráulica en el estado estacionario debida a la formación de torta y c la velocidad de crecimiento de la torta.

Otros autores han descrito la utilidad y relevancia de las ecuaciones exponenciales para describir el descenso de la densidad de flujo de permeado con el tiempo debido al ensuciamiento de la membrana (Lin et al., 2008) (Yee et al., 2009). Lin et al. utilizaron un modelo exponencial con cuatro parámetros de ajuste para predecir la curva de descenso de la densidad de flujo de permeado con el tiempo obtenida en la ultrafiltración de disoluciones acuosas de proteínas, de acuerdo con dos fenómenos de ensuciamiento: bloqueo intermedio de poros durante los primeros minutos de operación y formación de torta para el resto de la curva de ultrafiltración (Lin et al., 2008). Yee et al. estudiaron el fenómeno de ensuciamiento durante un proceso de UF de un suero de leche mediante el ajuste de una ecuación exponencial a los datos experimentales obtenidos en los experimentos (Yee et al., 2009).

Finalmente, sustituyendo las ecuaciones 4.20 y 4.21 en la ecuación 4.19, y a continuación, en la ecuación 4.1, se obtiene la ecuación general para el modelo de Resistencias en serie (4.22):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R'_a \cdot (1 - e^{-b \cdot t}) + R'_{cf} \cdot (1 - e^{-c \cdot t}))} \quad (4.22)$$

4.4.4. Modelo de Mondal y De

Mondal y De desarrollaron un modelo basado en el mecanismos de resistencias en serie, que se basa en la combinación de las resistencias debidas a los fenómenos de ensuciamiento por bloqueo intermedio de poros y por formación de torta (Mondal y De, 2010). Estos autores establecieron que al inicio del proceso de UF la caída brusca de la densidad de flujo de permeado se debe a un bloqueo intermedio de poros. Por tanto, para los valores de tiempo iniciales, hasta un tiempo que definieron como t_1 , la variación de la densidad del flujo de permeado se puede considerar que se describe por medio de la ecuación siguiente:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R_{IPB})} \quad (4.23)$$

Siendo R_{IPB} la resistencia debida al bloqueo intermedio de poros, definida en función del tiempo como:

$$R_{IPB} = \frac{\Delta P}{\mu} \cdot K_{IPB} \cdot t \quad (4.24)$$

Donde K_{IPB} es la constante del bloqueo intermedio de poros. Por tanto, sustituyendo la ecuación 4.24 en la ecuación 4.23, se obtiene ecuación que describe la variación de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para valores de tiempo inferiores a t_1 .

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot \left(R_m + \frac{\Delta P}{\mu} \cdot K_{IPB} \cdot t \right)} \quad (4.25)$$

Para tiempos superiores a t_1 , la formación de torta sobre la superficie de la membrana adquiere importancia, por lo que, a partir de este tiempo, la densidad de flujo de permeado queda definida como:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot \left(R_m + R_{IPB}(t_1) + R_{cf}(t - t_1) \right)} \quad (4.26)$$

4.5. Procesos de adsorción

Los procesos de adsorción son ampliamente utilizados en la purificación de corrientes líquidas contaminadas y de aguas residuales diluidas (Busca et al., 2008).

La adsorción es un proceso mediante el cual átomos, iones o moléculas son retenidos sobre la superficie de un material. De acuerdo a esta definición, al material retenido se le denomina adsorbato o soluto y al material que lo retiene adsorbente. En medio acuoso, una vez que el soluto alcanza la interfase líquido-sólido, el mecanismo de adsorción se basa en la difusión del soluto a través del sistema de poros del adsorbente, hasta la zona en la cual se produce su fijación (Figura 4.16). Cuando, bajo ciertas condiciones, esta operación se revierte permitiendo que el soluto vuelva a la disolución, al proceso se le denomina desorción (Ruthven, 1984).

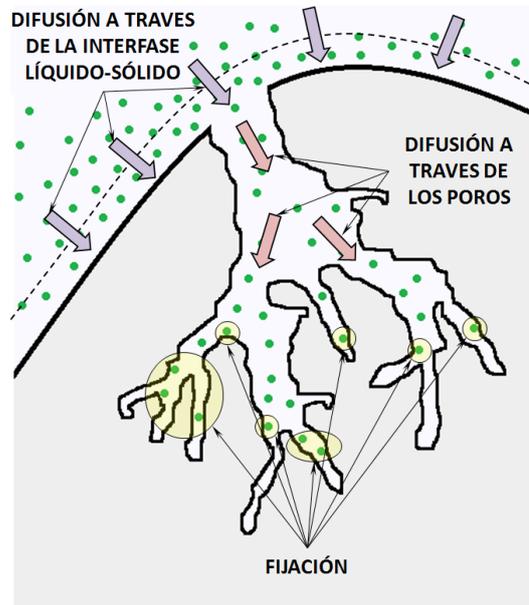


Figura 4.16. Representación esquemática de la difusión y adsorción de un soluto en la estructura de poros de un adsorbente.

La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos, con una superficie específica muy elevada. Suelen estar constituidos por macroporos que se ramifican en poros más pequeños (microporos), lo que provoca que el área interna del adsorbente resulte muy superior al área externa. Generalmente, la fijación se produce en el interior del adsorbente, en ciertos puntos específicos.

La adsorción del soluto sobre el adsorbente depende principalmente del grado de solubilidad del soluto en el disolvente en el que se encuentra y de las fuerzas de atracción existentes entre el soluto y el adsorbente. Cuanto mayor es la solubilidad de un soluto en el disolvente menor posibilidad tiene de trasladarse hacia la interfase para ser adsorbido (Weber, 1972). Según las fuerzas de atracción existentes entre soluto y adsorbente, éstas pueden ser de tipo eléctrico, físico o químico.

En las fuerzas de atracción de tipo eléctrico predomina una atracción electrostática, produciéndose una concentración de iones de soluto sobre las zonas cargadas de la superficie del adsorbente. Este tipo de adsorción también se denomina adsorción por intercambio y, a los adsorbentes, se les denomina resinas de intercambio iónico.

La adsorción física o fisisorción, es producto de las fuerzas de Van der Waals. En este tipo de adsorción no tiene lugar ninguna transferencia de electrones entre el soluto y el adsorbente, conservando el soluto su naturaleza química (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). Sin embargo, la adsorción química o quimisorción es debida a una interacción química del soluto con el adsorbente. En este caso, el soluto sufre una transformación dando lugar a una especie distinta (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). Generalmente, la mayor parte de los procesos de adsorción son combinación de los tres tipos, siendo en ocasiones difícil distinguir entre ellos e incluso pueden producirse todos simultáneamente (Ruthven, 1984). No obstante, normalmente siempre predomina un tipo de adsorción sobre los otros.

A la hora de considerar la recuperación de compuestos fenólicos, como el tirosol o el hidroxitirosol, el tipo de adsorción que resulta más adecuado es la fisisorción, puesto que la quimisorción puede alterar la estructura química de los compuestos químicos y, además, forma enlaces muy fuertes y difíciles de romper, lo que dificultaría su recuperación.

La capacidad de adsorción de un material adsorbente es la propiedad más importante en los procesos de adsorción. Ésta depende de la naturaleza físico-química del adsorbente (estructura porosa y grupos funcionales que lo conforman) y su concentración, la naturaleza del soluto (tamaño, peso molecular, grupos funcionales que lo conforman y polaridad) y su concentración, las condiciones de la disolución (pH, fuerza iónica, temperatura) y la competencia entre distintos solutos por el adsorbente (velocidad de difusión) (Dąbrowski et al., 2005).

Cuando un soluto es adsorbido por el adsorbente, a una determinada temperatura, se establece una relación de equilibrio entre la concentración del soluto en la disolución y la concentración de soluto adsorbida por unidad de adsorbente presente. A la expresión que relaciona este equilibrio se le denomina Isoterma de Adsorción. En este equilibrio, la velocidad de adsorción del soluto es igual a la de desorción (Izquierdo et al., 2004). Los datos de equilibrio que forman una isoterma de adsorción se pueden ajustar a la ecuación 4.27, donde se relaciona la concentración de soluto en el fluido en el equilibrio (C_e) con la concentración de soluto adsorbida por unidad de adsorbente presente (q):

$$q = f(C_e) \quad (4.27)$$

A partir de esta ecuación Giles et al., desarrollaron una clasificación para los sistemas líquido-sólido que agrupa cuatro tipos principales de isotermas en función de la forma de la curva en el tramo inicial, como se puede observar en la Figura 4.17 (Giles et al., 1974). A su vez, cada uno de estos tipos se divide en cinco subgrupos, en función del grado de recubrimiento superficial y la forma de la isoterma en el tramo final.

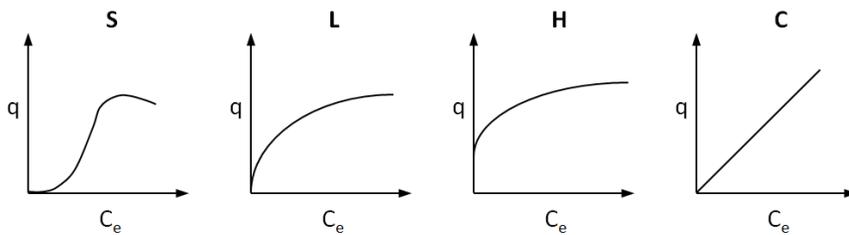


Figura 4.17. Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de Giles et al., 1974.

De acuerdo a esta clasificación, el proceso de adsorción puede seguir una isoterma tipo S, L, H o C (Giles et al., 1974):

- Isotermas de tipo S: describen un comportamiento en el cual la adsorción inicial es baja, viéndose favorecida al aumentar la concentración de soluto en el fluido, generando lo que se denomina un efecto cooperativo (West et al., 1952).
- Isotermas de tipo L: también denominadas tipo Langmuir, describen un comportamiento en el cual la adsorción aumenta de forma más lenta a medida que aumenta la concentración de soluto en la disolución. En este caso, se da una fuerte atracción entre el soluto y el adsorbente, observándose una saturación progresiva del adsorbente.
- Isotermas de tipo H: tienen un comportamiento similar a las isotermas de tipo L, solo que, en este caso, la atracción entre el soluto y el adsorbente es superior, produciéndose una adsorción muy rápida al inicio.
- Isotermas de tipo C: presentan un comportamiento lineal, lo que indica que la relación entre la concentración de equilibrio en la disolución y la cantidad adsorbida en la fase sólida se mantiene constante a cualquier concentración.

5. METODOLOGÍA

5. METODOLOGÍA

5.1. Proceso propuesto para la recuperación de compuestos fenólicos

A partir de la revisión inicial del estado del arte sobre las técnicas disponibles para la separación de compuestos fenólicos presentes en residuos sólidos y en corrientes líquidas residuales, generadas durante el procesado de la aceituna, tanto para producir aceite como aceitunas de mesa, se ha considerado que la aplicación de los procesos de membranas (ultrafiltración y nanofiltración) puede ser una adecuada solución tecnológica. Asimismo, también se ha considerado que la aplicación de un proceso de adsorción puede ser una solución tecnológica adecuada para llevar a cabo la separación final de dichos compuestos fenólicos. En la Figura 5.1 se muestra el esquema propuesto para separar los compuestos fenólicos presentes en las salmueras residuales generadas durante la fermentación de las aceitunas de mesa estilo español, del resto de compuestos.

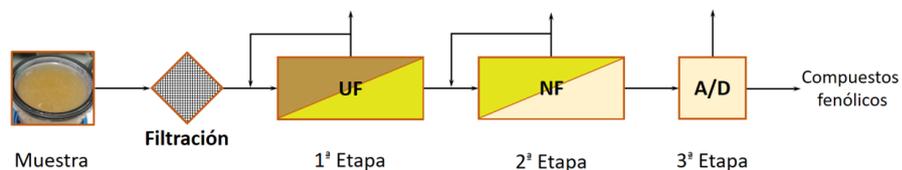


Figura 5.1. Esquema propuesto para la separación de compuestos fenólicos presentes en la salmuera residual generada durante la fermentación de las aceitunas de mesa estilo español. UF: Ultrafiltración; NF: Nanofiltración; A/D: Adsorción/Desorción.

Inicialmente, y con el fin de proteger los equipos de UF, se ha estudiado el efecto de un pretratamiento mediante filtración con cartuchos, con el objeto de eliminar posibles restos sólidos de gran tamaño, que acompañan a dichos efluentes, como son residuos de pulpa de aceitunas y restos de huesos.

Además, con el objetivo de reducir la cantidad de SST, se ha estudiado la influencia de la variación del pH en las muestras y su efecto en una posible etapa de sedimentación.

En la etapa de ultrafiltración, la corriente de rechazo separa compuestos orgánicos no deseados de alto peso molecular, mientras que la corriente de permeado contiene parte de los compuestos fenólicos presentes en la disolución salina.

Posteriormente, en la etapa de nanofiltración se trata este permeado para obtener una mayor pureza de compuestos fenólicos en la nueva corriente de permeado. Por tanto, en la corriente de permeado final se obtiene una corriente salina con un elevado contenido en compuestos fenólicos y un bajo contenido del resto de materia orgánica.

Finalmente, el permeado obtenido en la etapa de nanofiltración, se ha sometido a un proceso de adsorción/desorción con resinas, con el objeto de separar los compuestos fenólicos de la sal y del resto de compuestos presentes.

5.2. Revisión del estado del arte

Esta etapa se ha llevado a cabo durante todas las fases del trabajo, a través de la consulta de artículos científicos en las bases de datos electrónicas ScienceDirect y ScifinderScholar, disponibles en el Servicio de Documentación Científica de la Universidad Politécnica de Valencia. Su finalidad ha sido tanto conocer el estado actual de los conocimientos científico-técnicos en el campo de interés, como analizar y justificar correctamente los resultados obtenidos. La revisión de estado del arte queda descrita en el apartado 4 de la presente Tesis Doctoral.

5.3. Agua residual utilizada como alimentación

Las muestras de agua residual de salmuera procedentes del proceso de fermentación de aceitunas de mesa estilo español fueron suministradas por una industria de envasado de aceitunas de mesa ubicada en la Comunidad Valenciana. Las muestras fueron recibidas en los laboratorios del ISIRYM, en bidones herméticos de 25 L. Estas aguas residuales tienen una tonalidad amarillenta y presentan un carácter ácido, con un pH en torno a 4. Asimismo, se caracterizan por poseer una alta conductividad y una elevada carga orgánica, tanto en suspensión como disuelta. Como se puede observar en la Figura 5.2, dichas aguas poseen una capa de sobrenadante que está formada principalmente por restos de la pulpa, pieles y huesos de la aceituna.



Figura 5.2. Muestras de agua residual de salmuera procedentes del proceso de fermentación de aceitunas de mesa estilo español suministradas por una industria de envasado ubicada en la Comunidad Valenciana.

Todos los ensayos realizados en la presente Tesis Doctoral se llevaron a cabo con diferentes muestras de agua residual generada durante el proceso de fermentación en salmuera durante los años 2013 a 2016. Generalmente, las muestras, poseían características similares, y presentaban el mismo aspecto visual y un olor característico. Sin embargo, poseían una gran variabilidad en cuanto a concentraciones salinas y materia orgánica. Del total de muestras recibidas tan solo se descartaron dos, una por presentar una coloración negra,

muy diferente a las anteriores, junto con un pH de menor acidez, próximo a 5, y otra por poseer un olor rancio muy distinto al resto de muestras.

5.4. Equipos y montaje experimental

5.4.1. Equipo de filtración

El objetivo de la filtración es eliminar las partículas de gran tamaño presentes en el agua residual de la salmuera de fermentación. Estas partículas son mayoritariamente restos de piel, pulpa y hueso de aceituna. La eliminación de estos sólidos en suspensión, especialmente los restos de huesos, es importante antes de cualquier proceso de membranas, puesto que pueden obstruir conductos, atascar la bomba de impulsión del fluido e incluso dañar la superficie de la membrana.

La unidad de filtración utilizada es muy sencilla, tal y como se puede observar en la Figura 5.3. Este esquema muestra el sistema montado con un equipo de bombeo, aunque cabe destacar que no siempre fue utilizado con esta configuración, filtrándose en algunas ocasiones por diferencia de altura.

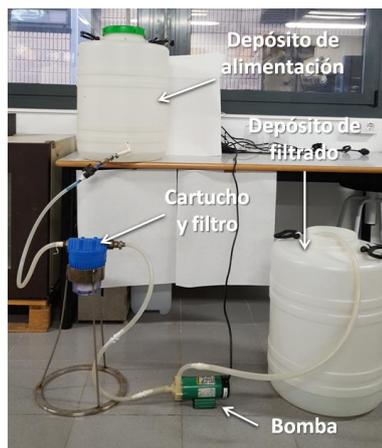


Figura 5.3. Equipo de filtración configurado para realizar la filtración mediante una bomba de impulsión.

Como se observa en la figura, la unidad de filtración consta de un filtro de carcasa con cabezal y tuerca de polipropileno y vaso transparente de estireno acrilonitrilo (BWF, Alemania), cuyas especificaciones de uso se muestran en la Tabla 5.1. En esta carcasa se utilizaron dos filtros de cartuchos de 5 pulgadas distintos, cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.1. Especificaciones de la carcasa de filtración para un filtro de 5 pulgadas.

Parámetros	Valores
Presión máxima (bar)	8
Presión de rotura (bar)	35
Rango de temperatura (°C)	0 – 50

Tabla 5.2. Especificaciones de los filtros de cartuchos de 5 pulgadas utilizados durante la filtración.

Parámetros	Valores y propiedades	
	Filtro de 60 μm	Filtro de 5 μm
Material	Poliéster	Polipropileno
Estructura	Malla	Hilo bobinado
Luz de malla (μm)	60	5
Temperatura máxima (°C)	30	35
Caudal ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	–	0.5

El equipo de bombeo utilizado fue una bomba centrífuga (Seisun, China) modelo MP-15R, con capacidad para proporcionar un flujo máximo de 16 – 19 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ y una altura máxima (h) de 2.4 – 3.4 metros.

5.4.2. Planta piloto de ultrafiltración y membranas utilizadas

El objetivo de la ultrafiltración es conseguir la eliminación completa de los sólidos en suspensión contenidos en el agua tras su filtrado. De esta forma,

5. Metodología

se persigue reducir el ensuciamiento de la membrana de nanofiltración. En esta etapa, también se intenta conseguir la mayor relación posible entre la concentración de compuestos fenólicos y la demanda química de oxígeno (DQO) en el permeado. La corriente deseada, libre de sólidos en suspensión, es el permeado de este proceso.

Los ensayos de ultrafiltración se han realizado con una planta de laboratorio automatizada que permite regular la presión transmembranal (PTM), la velocidad de flujo tangencial (VFT) sobre la superficie de la membrana, y la temperatura de la alimentación. La Figura 5.4 muestra el esquema de la planta. Ésta consta de un depósito de alimentación, que puede ser de 50 o 10 litros, un intercambiador de calor que está conectado a la red de agua, una bomba de desplazamiento positivo Tuthill modelo T (EEUU), un caudalímetro digital Sm6004 (IFM, Alemania), dos manómetros digitales PG2454 (IFM, Alemania), uno a la entrada del módulo de membrana y otro a la salida, y una válvula de control automática KA-Series 4 (Flowserve, EEUU).

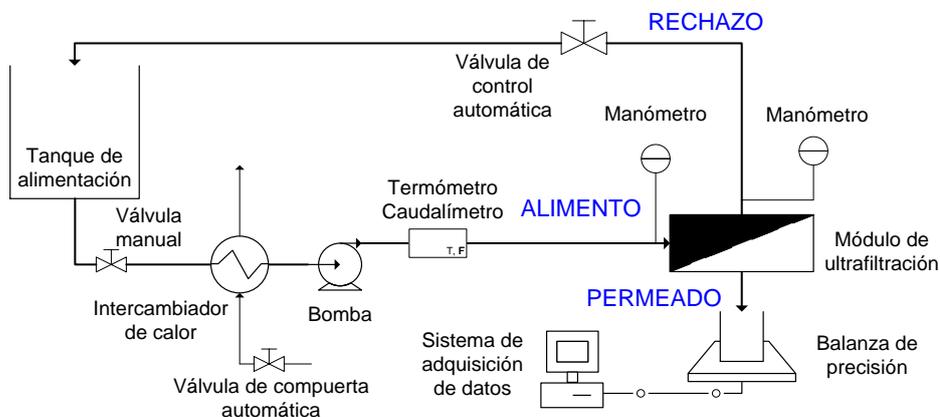


Figura 5.4. Esquema de la planta de ultrafiltración.

Además, la planta de UF consta de un módulo de membrana de filtración plano, Rayflow (Orelis, Francia) (Figura 5.4). Este módulo presenta la ventaja de tener pequeñas dimensiones, por lo que no requiere un volumen de alimentación muy elevado, y, además, se puede configurar para trabajar con uno

o dos recortes de membrana. Asimismo, como se puede ver en la Figura 5.5, este módulo es de polimetacrilato de metilo transparente, lo que permite ver el estado de la membrana durante los ensayos.

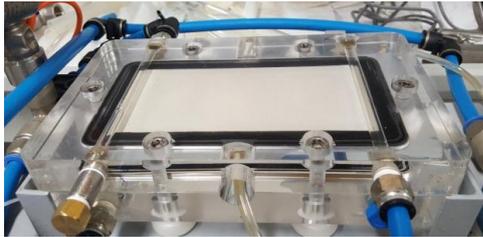


Figura 5.5. Módulo Rayflow de filtración plano utilizado.

La superficie activa total por recorte de membrana es de 0.0125 m^2 . Las membranas de UF utilizadas con este módulo han sido la UH030 y la UP005 (Microdyn Nadir, Alemania), cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Especificaciones de las membranas planas utilizadas en el proceso de UF.

Membrana	Geometría	Material	MWCO ^a (kDa)	Flujo de permeado de agua ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) [*]
UH030	Plana	Polietersulfona permanentemente hidrofílica	30	> 100
UP005	Plana	Polietersulfona	5	> 30

^aMWCO: umbral de corte molecular, ^{*}determinado a 3 bares y 20 °C

Todos los equipos electrónicos de la planta de UF están conectados a un cuadro eléctrico (Figura 5.6) donde se encuentran los elementos de potencia y de control del sistema. Además, la válvula de control está alimentada por una línea de aire a presión que permite regular su apertura. El paso de agua de red a través del intercambiador de calor está controlado

5. Metodología

mediante una válvula de compuerta utilizada en modo todo o nada, y conectada también al cuadro eléctrico de potencia y control.



Figura 5.6. Cuadro eléctrico de potencia y control.

Todo el sistema se controla desde una interface (Figura 5.7) que permite manejar todos los equipos de modo manual o automático. Este panel de control está equipado con una seta de emergencia para poder para el sistema en caso de fallo o error.



Figura 5.7. Sinóptico y pantalla de configuración del proceso de ultrafiltración.

Las especificaciones de los equipos electrónicos se muestran en: Tabla 5.4, Tabla 5.5, Tabla 5.6 Tabla 5.7.

Tabla 5.4. Especificaciones de la bomba marca Tuthill, serie T utilizada en la planta de ultrafiltración.

Parámetros*	Valores
Modelo (mL·rev ⁻¹)	5.3
Caudal a 0 bar (L·h ⁻¹)	1056
Presión límite trabajando en continuo (bar)	6.9
Caudal a 6.9 bar (L·h ⁻¹)	942
Temperatura límite fluido (°C)	176.7

* Determinados para un flujo de 3500 rpm, con agua desionizada a 20 °C (viscosidad 1.0 cP)

Tabla 5.5. Especificaciones del caudalímetro marca IFM utilizado en la planta de ultrafiltración.

Parámetros	Valores y propiedades
Modelo	Sm6004
Tipo	Magneto-inductivo
Temperatura del fluido (°C)	-10 – 70
Presión máxima (bar)	16
Rango medición caudal (L·min ⁻¹)	0.1 – 25
Resolución medición caudal (L·min ⁻¹)	0.05
Precisión medición fluido (MW+MEW)	± 2 % + 0.5 %
Tiempo de respuesta control caudal (s)	< 0.150
Rango medición temperatura (°C)	-20 – 80
Resolución medición temperatura (°C)	0.2
Precisión medición temperatura (K)	± 2.5
Tiempo de respuesta temperatura T09 (s)	20

5. Metodología

Tabla 5.6. Especificaciones de los manómetros marca IFM utilizados en las plantas de ultrafiltración y nanofiltración.

Parámetros	Valores
Modelo	PG2454
Rango (bar)	-1 – 10
Precisión (% de la medida de control)	< ± 0.5
Desviación (% de la medida de control, BFSL ^a)	< ± 0.25
Estabilidad (% de la medida de control /6 meses)	< ± 0.1
Tiempo de respuesta (s)	0.009

^aBFSL: *Best Fit Straight Line*.

Tabla 5.7. Especificaciones de la válvula de control automática Flowserve utilizada en la planta de ultrafiltración.

Parámetros	Valores y propiedades
Tipo	KA-Series 4
Acción	Lineal
Posición sin aire	Cerrada
Presión máxima de suministro (psi)	65
Diafragma (sq. in)	12.4
Fuerza máxima (kN)	20
Recorrido (in.)	0.4 – 1.5
Rango de temperatura (°F)	-40 – 176

Finalmente, cabe destacar que las conducciones son de poliuretano y todos los equipos y sensores son aptos para trabajar con aguas de elevada concentración salina. En la Figura 5.8 se muestra una imagen la planta de UF.

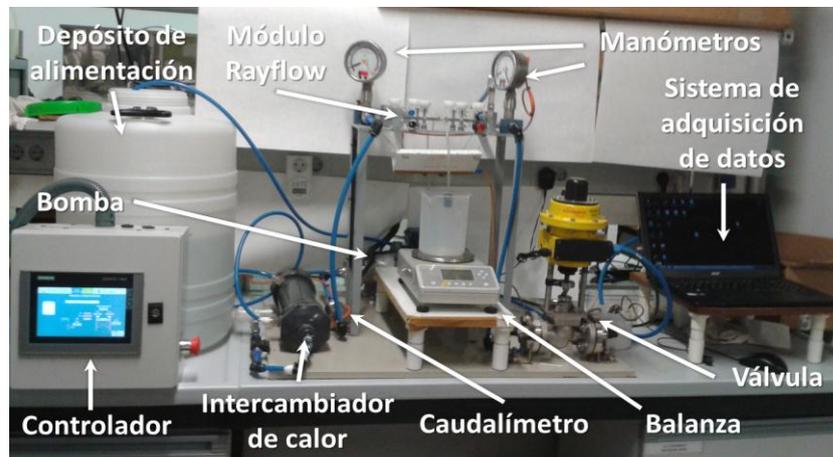


Figura 5.8. Planta de ultrafiltración.

Durante los ensayos en los que se estudia la evolución del flujo de permeado, éste es recogido en un recipiente colocado encima de una balanza de precisión Kern PKP (Kern, Alemania) y cuyos datos de pesada quedan registrados con un sistema de adquisición de datos.

5.4.3. Planta piloto de nanofiltración y membranas utilizadas

El objetivo principal de la etapa de nanofiltración es obtener una corriente lo más enriquecida posible en compuestos fenólicos. Para ello, se busca separar lo máximo posible los compuestos fenólicos del resto de materia orgánica disuelta contenida en el permeado de la ultrafiltración. En esta etapa se estudia si los fenoles son capaces de atravesar las membranas de NF en mayor medida que el resto de compuestos orgánicos. Por tanto, en esta etapa se analiza la relación compuestos fenólicos/DQO en la corriente de permeado, con el objetivo de obtener una corriente lo más enriquecida posible en compuestos fenólicos.

A diferencia de la planta piloto de ultrafiltración, cabe destacar que el diseño y montaje de la planta de nanofiltración se ha realizado por el doctorando.

En la Figura 5.9 se muestra el esquema de la planta de NF, la cual es muy similar a la planta de UF. Sin embargo, el nivel de automatización de esta planta es inferior, ya que, en este caso, sólo se puede regular la velocidad de filtración tangencial y la temperatura. El montaje dispone de un depósito de alimentación que puede ser de 50 o 10 litros, un intercambiador de calor que está conectado a un equipo de refrigeración Frigiterm (Selecta, España), un filtro en Y, una bomba de desplazamiento positivo 3CP1231 (Catpumps, EEUU), un caudalímetro digital SA3010 (IFM, Alemania), dos manómetros digitales PG2454 (IFM, Alemania), uno a la entrada del módulo de membrana y otro a la salida, una válvula de aguja manual de acero inoxidable S3000 (Klinger, Inglaterra) y un termopar TS2289 (IFM, Alemania).

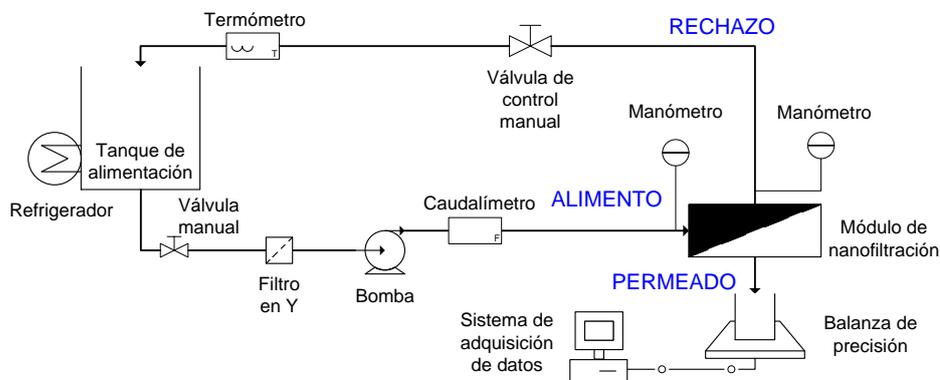


Figura 5.9. Esquema de la planta de nanofiltración.

Además, la planta de NF está equipada con un módulo diseñado en el Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental, ISIRYM (España) (Santafé-Moros y Gozávez-Zafrilla, 2010), que permite trabajar con membranas planas y que soporta presiones superiores a 20 bares (Figura 5.10).

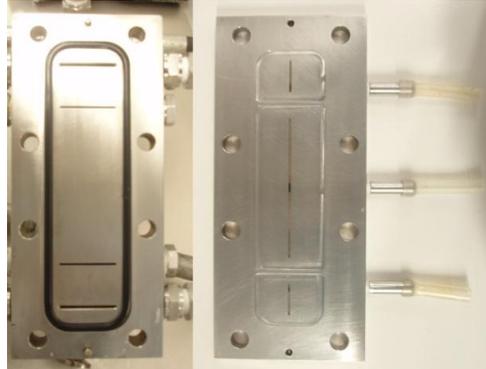


Figura 5.10. Módulo de membrana plana de nanofiltración empleado en los ensayos.

La superficie activa total de membrana para este módulo es de 0.0072 m^2 . En esta planta, las membranas ensayadas han sido, la NF245 y la NF270 (DOW, EEUU), cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Especificaciones de las membranas planas utilizadas en el proceso de nanofiltración.

Membrana	Geometría	Composición capa activa	Paso máx. sal (%) [*]	Densidad de flujo de permeado ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) [*]
NF245	Plana	Poliamida	1.0	88.4 – 122.4
NF270	Plana	Poliamida	0.8	122.4 – 166.6

^{*}Determinado según el fabricante para un recorte de $8'' \times 10''$ a las siguientes condiciones de operación: 2,000 ppm MgSO_4 , 9 bar y $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Igual que en la planta de UF, todos los dispositivos digitales están conectados al cuadro eléctrico de potencia y control y la parte automatizada del sistema se controla a través del mismo panel que en la UF, pero desde una nueva interface (Figura 5.11). El sistema de control permite manejar todos los dispositivos digitales tanto en modo automático como en modo manual.

5. Metodología



Figura 5.11. Sinóptico y pantalla de configuración del proceso de nanofiltración.

Las especificaciones de los equipos electrónicos de esta planta se muestran en: Tabla 5.6, Tabla 5.9, Tabla 5.10, Tabla 5.11, Tabla 5.12.

Tabla 5.9. Especificaciones de la bomba de desplazamiento positivo Catpumps utilizada en la planta de nanofiltración.

Parámetros	Valores
Modelo	3CP1231
Caudal (L·min ⁻¹)	8.7
Rango de presión (bar)	7 – 140
Velocidad máxima de giro (rpm)	1725
Temperatura límite fluido (°C)	71

Tabla 5.10. Especificaciones del caudalímetro IFM utilizado en la planta de nanofiltración.

Parámetros	Valores
Modelo	SA3010
Temperatura del fluido (°C)	0 – 80
Presión máxima (bar)	30
Rango medición (L·min ⁻¹)	0 – 40
Resolución (% del valor final)	Máx. ± 10
Repetitividad (% del valor medido)	3 (Q < 30%) / 7 (Q < 100%)
Tiempo de respuesta (s)	5

Tabla 5.11. Especificaciones del sensor de temperatura IFM utilizado en la planta de nanofiltración.

Parámetros	Valores y propiedades
Modelo	TS2289
Tipo	PT100
Rango medición temperatura (°C)	-40 – 90
Profundidad de inmersión mín. (mm)	15
Precisión medición fluido (K)	$\pm (0.15 + 0.002 \times t)$
Tiempo de respuesta dinámico T05/T09 (s)	3/10

Tabla 5.12. Especificaciones del equipo de refrigeración Frigiterm utilizado en la planta de NF.

Parámetros	Valores
Modelo	Frigiterm -10
Capacidad (L)	8
Rango de regulación (°C)	-10 – 100
Estabilidad (°C)	± 0.1
Homogeneidad (°C)	± 0.1
Error de consigna (°C)	$\pm (0.25 - 0.1)$
Resolución (°C)	0.1
Caudal (L·min ⁻¹)	12

Las conducciones son de caucho sintético de acrilonitrilo con refuerzo de trenzado metálico y caucho de cloropreno (TR1T, Hydrofer, España), por lo que, al igual que el resto de componentes de esta planta, están preparados para trabajar con disoluciones de alta concentración salina y operar a presiones superiores a 20 bar. En la Figura 5.12 se muestra la imagen de la planta de NF.



Figura 5.12. Planta de nanofiltración.

La adquisición de datos, para registrar la evolución del flujo de permeado se realiza de forma análoga a la planta de UF, con una balanza digital del mismo modelo, Kern PKP.

5.4.4. Resinas de adsorción

El objetivo de esta etapa es la extracción y recuperación de los compuestos fenólicos presentes en el permeado de la NF. En ella, se ha estudiado la capacidad que tiene la resina de retener los compuestos fenólicos de manera selectiva; así como el tiempo que se tarda en adsorber y desorber dichos compuestos.

Para llevar a cabo esta etapa se ha utilizado la resina polimérica no iónica MN200 (Purolite, Inglaterra), cuyas propiedades físicas y químicas se muestran en la Tabla 5.13. Esta resina, de forma esférica, está constituida por una estructura macroporosa de poliestireno-divinilbenceno (Figura 5.13).

Tabla 5.13. Propiedades físicas y químicas de la resina polimérica no iónica MN200.

Parámetro	Valores y propiedades
Matriz	Poliestireno reticulado
Grupo funcional	No funcionalizada
Tamaño de partícula (mm)	1.2 – 0.3
Forma	Esférica
Área superficial (BET) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	793
Área superficial (Langmuir) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1058
Volumen de poro ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)	1.0
Microporos (%)	68.4

**Figura 5.13.** Resina polimérica no iónica MN200.

5.5. Métodos analíticos

A continuación, se describen los métodos analíticos utilizados en el análisis de las muestras.

5.5.1. Determinación de pH y conductividad

La medida de estos parámetros es una determinación importante a fin de poder caracterizar las muestras. El pH permite conocer en qué condiciones

5. Metodología

llegan las muestras, así como controlar su posible estado de degradación. Como se ha comentado anteriormente, el agua residual de salmuera de fermentación presenta un pH próximo a 4. Un aumento del pH de las muestras es síntoma de su degradación. Además, los compuestos antioxidantes se conservan mejor a pH ácido. Igualmente, el valor de la conductividad resulta importante, ya que condiciona al proceso de NF y permite conocer también el rechazo de las membranas a las sales.

Equipo:

La medida de pH se realizó mediante un pH-metro modelo GLP21+ (Crison, España) y para determinar la conductividad se utilizó un conductímetro modelo GLP31+ (Crison, España). En la Tabla 5.14 se muestran las especificaciones de ambos equipos.

Tabla 5.14. Especificaciones del pH-metro GLP21+ y del conductímetro GLP31+.

Equipo	Escalas	Error de medida (±1 dígito)	Reproducibilidad (±1 dígito)
pH-metro GLP21+	-2 – 16 unidades de pH	≤ 0.005	± 0.001
EC-Metro GLP31+	0.01 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ – 1000 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	≤ 0.5%	± 0.1 %

Procedimiento:

Para una correcta utilización de ambos equipos es necesario realizar una calibración periódica de los mismos. El pH-metro se calibra semanalmente con disoluciones tampón comerciales de pH 4.01, 7.00 y 9.21 (Crison, España). Igualmente, el conductímetro se calibra también semanalmente mediante disoluciones tampón comerciales de 1413 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 12.88 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ y 111.8 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Crison, España).

Antes de cada medida, la sonda se limpia siempre con agua osmotizada. A la hora de proceder a la medida de las muestras, éstas se agitan y se introducen en un vaso de precipitados un volumen suficiente para que las sondas queden sumergidas. Las medidas se toman siempre a temperatura constante de $24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

5.5.2. Determinación de sólidos en suspensión totales, volátiles y fijos

La determinación de sólidos en suspensión totales se realizó para determinar la cantidad de sólidos en suspensión (SS) presentes en las muestras, así como para determinar la efectividad de los procesos aplicados para su eliminación. La determinación de los sólidos en suspensión volátiles (SSV) y fijos (SSF), permite estimar el porcentaje de SST que son orgánicos e inorgánicos.

Equipo:

Para estos ensayos se utilizó un sistema de filtración a vacío provisto de una bomba de vacío de membrana Vakuumsystem modelo ME2 (Vacuumbrand GMBH + CO, Alemania), cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 5.15, una trampa de vacío para evitar que la humedad llegue a la bomba y un colector de acero inoxidable modelo 16828 (Sartorius, Alemania) con tres soportes de filtro equipados cada uno con un embudo de 150 mL y una frita de acero inoxidable, según se muestra en la Figura 5.14.

Tabla 5.15. Especificaciones de la bomba de vacío de membrana Vakuumsystem ME2.

Parámetros	Valores
Caudal máximo ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	1.9
Nº Cilindros	1
Vacío absoluto (mbar)	80
Motor (KW)	0.12
Peso (kg)	6.3



Figura 5.14. Montaje del equipo de filtración a vacío.

Se emplearon filtros de microfibras de vidrio MFV3 (Anoia, España), de 47 mm de diámetro y un diámetro de poro de 1.2 μm . Los filtros se pesaron en una balanza analítica de alta precisión Kern ABJ 120-4M (KERN & SOHN GmbH, Alemania) con cierre hermético de vidrio, cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 5.16.

Tabla 5.16. Especificaciones de la balanza analítica de alta precisión Kern ABJ 120-4M.

Parámetros	Valores
Lectura, d (mg)	0.1
Escalón de verificación, e (mg)	1
Campo de pesada (Max) (g)	120
Carga mínima (Min) (g)	0.01
Reproducibilidad (mg)	0.1
Linealidad (mg)	± 0.2
Tiempo de estabilización (s)	3
Temperatura ambiente admisible ($^{\circ}\text{C}$)	10 – 30

El secado de las muestras se llevó a cabo en una estufa Contern 2000210 (Selecta, España), cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 5.17 y su calcinación se realizó en un horno LT 9/11/B180 (Nabertherm GmbH,

Alemania) que puede alcanzar una temperatura máxima de 1100 °C (a partir de 75 minutos) y con una potencia de 3 kW.

Tabla 5.17. Especificaciones de la estufa Contern 2000210.

Parámetros	Valores
Rango de temperatura (°C)	40 – 250
Estabilidad, a 150°C (°C)	± 0.3
Homogeneidad, a 150°C (°C)	± 3.25
Consumo (w)	1230

Para la manipulación las muestras se introdujeron en vidrios de reloj Pirex, que permiten soportar las temperaturas de secado establecidas en la estufa de 105°C, y crisoles de porcelana, que permiten soportar temperaturas superiores a 550 °C.

Procedimiento:

Para determinar la cantidad de sólidos en suspensión totales, volátiles y fijos se siguió la norma UNE-EN 872:2006, “Calidad del agua. Determinación de los sólidos en suspensión. Método de filtración por filtro de fibra de vidrio” y la norma UNE 77034:2002, “Calidad del agua. Determinación de los sólidos en suspensión fijos y volátiles”, realizándose todos los procedimientos por triplicado.

Según la norma UNE-EN 872:2006, previamente, antes de filtrar se aseguró que las muestras estuviesen a temperatura ambiente y se colocaron los filtros al aire en las proximidades de la balanza para que alcanzasen un equilibrio con la humedad del aire.

Una vez acondicionados los filtros se pesaron en la balanza de precisión y se colocaron en el sistema de filtración. Acto seguido, se agitaron las muestras y se transfirió el volumen requerido de muestra a una probeta

5. Metodología

graduada. El rango de volúmenes que se utilizó osciló entre 25 y 50 mL, con el objetivo de obtener un residuo seco comprendido entre 5 y 50 mg, intervalo óptimo establecido por la norma.

Una vez filtrada la muestra, se enjuagaron las probetas con 20 mL de agua osmotizada y se vertieron en el sistema de filtrado, para lavar los respectivos filtros. Igualmente, se utilizó el mismo volumen de agua osmotizada para limpiar las paredes de los embudos del sistema de filtración.

A continuación, se procedió a secar los filtros sobre un vidrio de reloj previamente tarado en la estufa. El proceso de secado se realizó a 105 °C durante 2 horas. Transcurrido dicho tiempo, se sacó el filtro y se introdujo en un desecador hasta que se enfriase a temperatura ambiente. Finalmente, se colocó en las proximidades de la balanza para alcanzar el equilibrio con la humedad del aire y se volvieron a pesar los filtros con sus vidrios de reloj.

La determinación de los SST se realiza según la siguiente ecuación:

$$SST = \frac{1000 \cdot (P_1 - P_0)}{V} \quad (5.1)$$

Donde,

- SST : es la cantidad de sólidos en suspensión totales ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
 P_0 : es la masa del filtro antes de filtrar (mg)
 P_1 : es la masa del filtro después de filtrar y secar la muestra (mg)
 V : es el volumen de muestra filtrado (mL)

Según la norma UNE 77034:2002, y siguiendo un procedimiento similar al de la norma anterior, los filtros anteriores se colocan sobre crisoles de porcelana previamente tarados para su calcinación. El proceso de calcinación

se realizó en el horno a 550 °C durante 1 hora. A continuación, se dejaron enfriar los filtros sobre sus crisoles en un desecador durante 24 horas.

La determinación de los SSV y los SSF se realiza según las siguientes ecuaciones:

$$SSV = \frac{1000 \cdot (P_1 - P_2)}{V} \quad (5.2)$$

$$SSF = \frac{1000 \cdot (P_2 - P_0)}{V} \quad (5.3)$$

Donde,

SSV: es la cantidad de sólidos en suspensión volátiles ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
 SSF: es la cantidad de sólidos en suspensión fijos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
 P_2 : es la masa del filtro después de filtrar y calcinar la muestra (mg)

El porcentaje de SST, SSF y SSV eliminados se determinó mediante la siguiente expresión:

$$E_{SS}(\%) = \left(1 - \frac{SS_F}{SS_0}\right) \cdot 100 \quad (5.4)$$

Donde,

$E_{SS}(\%)$: es el porcentaje de eliminación de sólidos en suspensión totales (E_{SST}), fijos (E_{SSF}) o volátiles (E_{SSV})
 SS_0 : es la cantidad de sólidos en suspensión totales, fijos o volátiles en la muestra inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
 SS_F : es la cantidad de sólidos en suspensión totales, fijos o volátiles en la muestra final, es decir, después de someter a la muestra a un proceso de filtración o de precipitación por variación de pH ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

5.5.3. Determinación del volumen de sólidos sedimentables (V_{30})

Para determinar este parámetro se utilizó el método de la V_{30} . Consiste en determinar el volumen de sedimento que se obtiene en un litro de muestra al dejarla en reposo durante 30 minutos.

Equipo:

Para la realización de esta caracterización se requiere de probetas graduadas de 1 L y conos Imhoff del mismo volumen.

Procedimiento:

Se agita enérgicamente la muestra hasta que esté homogeneizada y se toma 1 L de muestra haciendo uso de la probeta. Inmediatamente, se vierte su contenido en el interior de un cono Imhoff y se deja reposar la muestra durante 30 minutos. Si a los 20 minutos se observa un volumen de sólidos sedimentables, en las paredes del cono, éste se rota suavemente para favorecer que las partículas sedimenten en el fondo.

El volumen sedimentado durante ese tiempo en el cono Imhoff se define como la V_{30} y su valor se expresa en $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$.

5.5.4. Determinación de la distribución de tamaño de partícula

Equipo:

Para determinar la distribución de tamaño de partículas se ha utilizado el equipo Zetasizer Nano Modelo ZS90 (Malvern, Inglaterra). La determinación del tamaño de partícula se realiza mediante dispersión dinámica de la luz. Las especificaciones del equipo para determinar el tamaño de partícula se muestran en la Tabla 5.18. Para introducir las muestras en el equipo se han

usado cubetas de poliestireno con un paso de luz de 1 cm (Startedt AG &Co., Alemania).

Tabla 5.18. Especificaciones del equipo Zetasizer Nano Modelo ZS90 para determinar el tamaño de partícula.

Parámetros	Valores
Rango de medición de diámetro (nm)	0.3 – 5000
Volumen mínimo (μL)	20
Ángulos de medida	13° y 90°
Laser (633 nm) (mW)	4
Rango de atenuación de transmisión del láser (%)	100 – 0.0003
Sensibilidad absoluta (Tolueno kcps ^a)	2

^akcps: kilo counts per second

Procedimiento:

El equipo se debe conectar al menos 1 hora antes de ser utilizado. Una vez transcurrido ese tiempo se programa el equipo para determinar el tamaño de partícula y se configuran los parámetros de la muestra y de la medida. En los parámetros de la muestra se especifica el material de la cubeta (poliestireno latex) y su dimensión, el dispersante (agua con un 6% de NaCl) y la temperatura de la medida (25°C). En las especificaciones de la medida establece como ángulo de medida 90° y se indica al equipo que realice tres medidas por muestra con un intervalo de espera entre medidas de 10 segundos. La duración de la medida se configura en modo automático, así como la selección de la atenuación. Una vez configurado el software, se introduce la muestra previamente agitada y se inicia el procedimiento de medida. Una vez finalizado, el equipo muestra un informe de los resultados, donde el tamaño de partícula viene dado por la longitud del radio en nm.

5.5.5. Determinación de la turbidez

La turbidez permite conocer el grado de transparencia de un líquido, que puede variar por la presencia de sólidos en suspensión y por la presencia de color.

Equipo:

Las medidas se realizaron mediante un turbidímetro modelo D-112 (DINKO, España) con lámpara de tungsteno y espectro ajustado a un rango de longitud de onda entre 400 – 600 nm. En la Tabla 5.19 se pueden observar las especificaciones del equipo. Para llevar a cabo las medidas, se utilizó un vial de vidrio incoloro de 60 ± 1 mm de longitud y un diámetro interior de 20 ± 1 mm.

Tabla 5.19. Especificaciones turbidímetro modelo D-112.

Parámetros	Valores	Precisión
Rango (NTU ^a)	0 – 1000	
Escalas 1 (NTU ^a)	0 – 9.999	± 2%
Escalas 2 (NTU ^a)	10 – 99.99	± 2%
Escalas 3 (NTU ^a)	100 – 999.9	± 3%
Resolución	0.001	
Repetitividad de la lectura (%)	± 1	
Volumen de muestra mínimo (mL)	5	

^aNTU: Nephelometric Turbidity Units

Procedimiento:

Para determinar la turbidez de las muestras se tuvo en consideración la norma UNE-EN ISO 7027-1:2016, “Calidad del agua. Determinación de la turbidez. Parte 1: Métodos cuantitativos”. Atendiendo a esta norma, la turbidez se determinó a temperatura ambiente y siguiendo las instrucciones del fabricante del equipo de medida.

Según estas instrucciones, antes de realizar las mediciones, es necesario calibrar el equipo de medida con patrones primarios de turbidez conocida de 5, 40 y 400 NTU. Una vez calibrado el equipo se midió con el vial del turbidímetro un blanco con agua osmotizada, dándose como válida la calibración si el valor resulta inferior a 0.048 NTU. Este valor se tomó como cero y se restó al valor de la turbidez obtenido durante la medida de las muestras. La medida de las muestras se realizó con las muestras bien homogeneizadas y usando el vial del turbidímetro. Antes de realizar las medidas, se efectuaban dos enjuagues del vial con la muestra a medir. Las medidas se realizaron por triplicado. La medida de la turbidez se obtiene directamente de la escala de medida del equipo y se expresa en NTU (Nephelometric Turbidity Units).

5.5.6. Determinación del color

La medida del color es ampliamente utilizada durante el proceso de elaboración de las aceitunas de mesa, para controlar la etapa de fermentación y envasado. Como se ha comentado anteriormente, la salmuera de fermentación tiene un color amarillento característico. Este parámetro, indica cambios en la composición química de la salmuera, ya que un cambio de coloración puede ser indicativo de una oxidación de la muestra.

Equipo:

Para determinar el color de las diferentes muestras se usó un espectrofotómetro DR 6000 (Hach Lange, Alemania), cuyas especificaciones se presentan en la Tabla 5.20. Las muestras se introdujeron en cubetas semi-micro FB55147 (Fisherbrand, Thermo Fisher Scientific Inc. España), que son cubetas rectangulares de poliestireno transparente, para un volumen de muestra de 1.6 mL y con un paso de luz de 1 cm.

5. Metodología

Tabla 5.20. Especificaciones del espectrofotómetro DR 6000.

Parámetros	Valores y propiedades
Modo operativo	Transmitancia (%) Absorbancia Concentración
Fuente de luz	Lámpara de deuterio (UV) Lámpara halógena (rango visual)
Calibración	Automática
Rango de longitud de onda (nm)	190 – 1100
Precisión (nm)*	± 1
Reproducibilidad de longitud de onda (nm)	< 0.1
Resolución de longitud de onda (nm)	0.1
Velocidad de barrido en pasos nm ⁻¹ (nm·min ⁻¹)	900
Ancho de banda espectral (nm)	2 (1,5 – 2,9 nm a 656 nm) (1 nm para línea D2)
Rango de medida fotométrico (Abs)*	± 3
Exactitud fotométrica (Abs)	5 mAbs a 0.0 – 0.5 Abs < 1% a 0.50 – 2.0 Abs a 546 nm
Linealidad fotométrica (Abs)	< 0.5% a 2 Abs

*para un rango de longitud de onda de 200 nm a 900 nm

Procedimiento:

Para obtener la medida del color se tuvo en cuenta el método propuesto por De Castro y Brenes, que es ampliamente utilizado en la caracterización de aguas residuales de la industria de la aceituna (De Castro y Brenes, 2001). Este método consiste en determinar el color como la diferencia de absorbancias a 440 y 700 nm (ecuación 5.5) usando cubetas con un paso de luz de 1 cm.

$$Color = A_{\lambda_{440}} - A_{\lambda_{700}} \quad (5.5)$$

Donde,

Color: es la medida de color
 $A_{\lambda_{440}}$: es la absorbancia a la longitud de onda de 440 nm
 $A_{\lambda_{700}}$: es la absorbancia a la longitud de onda de 700 nm

Para llevar a cabo las medidas se ajustó el equipo a las longitudes de onda seleccionadas y se introdujo en él la ecuación 5.5, con el fin de obtener directamente el valor del color (Figura 5.15). A continuación, se taró el equipo con un blanco con agua osmotizada. De igual manera, las muestras previamente homogeneizadas y a temperatura ambiente se vertieron en las cubetas de medida y se introdujeron en el espectrofotómetro para la determinación de su color. Las medidas se realizaron por triplicado.

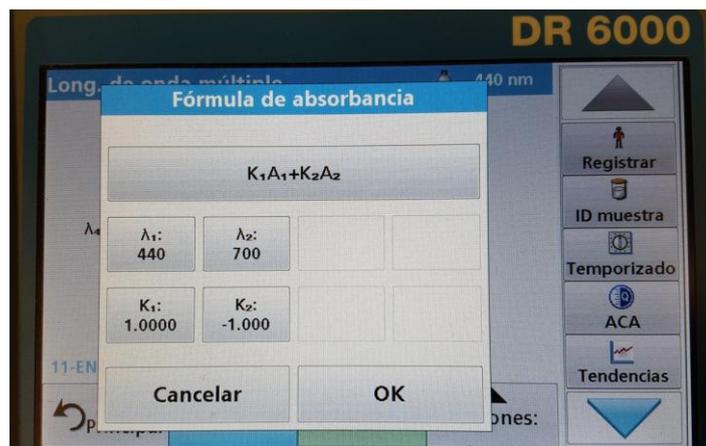


Figura 5.15. Configuración del espectrofotómetro DR 6000, para determinar el color de la muestra.

5.5.7. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) soluble

El método para determinar la concentración de la DQO soluble se basa en la oxidación de la materia orgánica con una disolución de ácido sulfúrico y dicromato de potasio en presencia de sulfato de plata como catalizador. En este método, los iones cloruro a concentraciones muy elevadas pueden

5. Metodología

producir interferencia en la medida, por lo que hay que tener en cuenta su concentración antes de determinar la DQO. Conocer la concentración de la DQO presente en las muestras es una herramienta útil para determinar la eficacia de los procesos en los que se busca su reducción o eliminación.

Equipo:

El análisis de la DQO se ha realizado mediante Kits comerciales específicos usando el espectrofotómetro DR 6000, descrito en el apartado 5.5.6. Como a lo largo de los distintos tratamientos a los que se ha sometido al agua residual de la salmuera de fermentación la DQO varía, se han utilizado kits de Hach Lange (Alemania) con distintos rangos de medida (Tabla 5.21).

Tabla 5.21. Especificaciones de los kits de Hach Lange LCK 014, LCK 114, LCK 314 y LCK 414 para determinar la DQO de las muestras.

Kit	Rango (mg·L ⁻¹)	DS ^a (mg·L ⁻¹)	Intervalo de confianza (95%) (mg·L ⁻¹)	Valor límite de Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)
LCK 014	1000 – 10000	40.00	± 98.00	5000
LCK 114	150 – 1000	7.30	± 17.70	1500
LCK 314	15 – 150	0.60	± 1.50	1500
LCK 414	5 – 60	0.30	± 0.75	1500

^aDS: desviación estándar.

Para calentar los kits y acelerar las reacciones que en ellos se producen se utilizó un termorreactor modelo TR300 (Merk, Alemania), con un reductor de cobre para adaptar el tamaño a los kits utilizados.

Para filtrar las muestras se utilizaron filtros de jeringa Simplepure SF-NY-025-045-N, de nylon, de 25 mm y diámetro de poro de 0.45 µm (Membrane-solutions, EEUU). Para diluir las muestras e introducir el volumen adecuado de cada una de ellas en los kits se utilizó diversas micropipetas automáticas, cuyas características se muestran en la Tabla 5.22.

Tabla 5.22. Especificaciones de las micropipetas automáticas.

Micropipeta	Casa comercial	País	Rango (μL)	Inexactitud (%)
Biohit m5000	Sartorius	Alemania	500 – 5000	0.7 – 0.5
Rainin Pipet-Lite SL1000	Mettler-Toledo	EEUU	100 – 1000	3.0 – 0.8
Nichipet EX CE-100	Nichiryo	Japón	10 – 100	2.0 – 0.8

Procedimiento:

En primer lugar, se debe enchufar el termoreactor TR300 para que se precaliente a 148 °C. A continuación, se agita la muestra hasta que esté bien homogenizada, se toma un volumen entre 3 y 5 mL y se filtra con un filtro de jeringa Simplepure SF-NY-025-045-N, sobre una cubeta. A la hora de realizar las disoluciones de las muestras, para ajustarse al rango de medida del Kit utilizado, se debe tener en cuenta la concentración máxima permitida de iones cloruro a partir de la cual dichos iones producen interferencia sobre la medida (Tabla 5.21).

Una vez la muestra está preparada se siguen las instrucciones establecidas por el fabricante para cada uno de los kits. Según estas instrucciones, el volumen de muestra a añadir en cada kit puede variar. Una vez añadida la muestra, se agita enérgicamente el kit y se coloca en el termoreactor a 148 °C durante 2 horas. Transcurrido ese tiempo, se saca el kit del termoreactor y se deja enfriar a temperatura ambiente durante unos 10 minutos antes de proceder a realizar la lectura en el espectrofotómetro DR 6000. El equipo determina directamente la concentración de DQO en la muestra. La medida de la DQO se realizó por triplicado.

Cabe destacar que para muestras con muy baja DQO y elevada conductividad, como en el caso de permeados de la NF, el factor de dilución fue muy elevado para evitar la interferencia de los iones cloruro (entre 15 y 20 veces). Para este rango de dilución y considerando la concentración de DQO de los permeados se utilizó los kits LCK 114. En estas condiciones, la

5. Metodología

concentración de iones cloruro fue inferior al valor marcado por el fabricante para considerar la interferencia, sin embargo, la concentración de DQO se encontró en el límite inferior del kit.

Como consecuencia, se decidió realizar un estudio para ver cómo afecta la presencia de NaCl al valor de DQO obtenido por los kits. Para ello, se prepararon disoluciones modelo de NaCl en agua osmotizada a distintos valores de conductividad, entre 0.04 y 101.2 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, se diluyeron entre 15 y 20 veces y se procedió a medir su DQO. Todos los valores obtenidos se encontraron por debajo del límite de detección del kit. Asimismo, según se observa en la Figura 5.16, el comportamiento es lineal para el rango de valores estudiado. Además, al deshacer el factor de dilución, se comprobó, sobre todo a elevadas conductividades, que el valor de DQO aportado por los iones cloruro fue elevado, debido a la interferencia que causan. Para una conductividad próxima a 100.0 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ la concentración de DQO obtenida fue de $350.6 \pm 28.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, para las condiciones descritas.

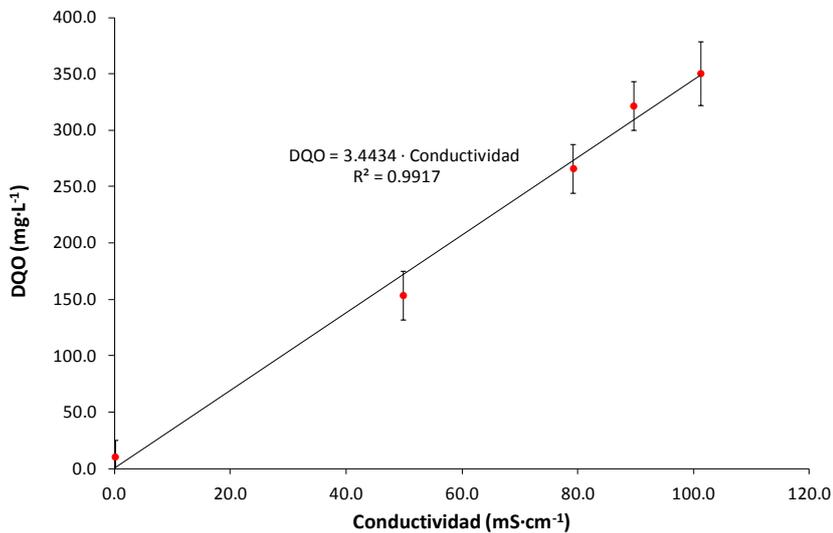


Figura 5.16. Relación entre la conductividad de la muestra y la DQO inorgánica aportada debido a la interferencia de los iones Cl^- , para los kits LCK 114.

5.5.8. Determinación de la concentración de iones cloruro

El método utilizado se basa en la reacción de los iones cloruro con tiocianato de mercurio (II) formando cloruro de mercurio (II) e iones tiocianato, que en presencia de sales de hierro (III) reaccionan formando tiocianato de hierro (III), de color rojo.

Equipo:

Para determinar la concentración de estos iones se utilizó el mismo equipo y material que en el apartado 5.5.7, sólo que esta vez el kit comercial utilizado fue el LCK311 Cubeta test para cloruro, de 1 a 1000 mg·L⁻¹ (Hach Lange, Alemania). Los datos del fabricante se muestran en la Tabla 5.23.

Tabla 5.23. Especificaciones del kit de Hach Lange LCK 311 para determinar la concentración de iones cloruro en las muestras.

Kit	Rango (mg·L ⁻¹)	DS ^{a,*} (mg·L ⁻¹)	Intervalo de confianza (95%) (mg·L ⁻¹) [*]
LCK 311	1 – 1000	0.28	± 0.68

^aDS: desviación estándar; ^{*}determinados para el rango de medida del kit de 1-70 mg·L⁻¹.

Procedimiento:

El procedimiento es el siguiente: para una concentración comprendida entre 70 – 1000 mg·L⁻¹ de Cl⁻ se pipetea 0.1 mL de muestra en la cubeta, se cierra y se voltea. Transcurridos 3 minutos se introduce en el espectrofotómetro DR 6000 para leer la medida. Igual que en el caso anterior, el espectrofotómetro proporciona directamente la concentración de iones cloruro.

5.5.9. Determinación de iones sodio

Equipo:

Para determinar la concentración de iones sodio se utilizó un espectrofotómetro Nova 30 (Merck, Alemania) cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 5.24, y kits comerciales 100885, sodio en soluciones nutritivas (Merck, Alemania), cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 5.25. Dichos kits vienen con un frasco que contiene un reactivo comercial denominado Na-1K (Merck, Alemania).

Tabla 5.24. Especificaciones del espectrofotómetro Nova 30.

Parámetros	Valores y propiedades
Modo operativo	Transmitancia (%) Absorbancia Concentración
Fuente de luz	Lámpara halógena de tungsteno
Calibración	Automática
Longitudes de onda (nm)	340; 445; 525; 550; 605; 690
Precisión (nm)	± 2
Ancho de banda espectral (nm)	± 10
Rango de medida fotométrico (Abs)	-0.300 – 3.2

Tabla 5.25. Especificaciones del kit Merck 100885 para determinar la concentración de iones sodio en las muestras.

Kit	Rango (mg·L ⁻¹)	DS ^a (mg·L ⁻¹)	Intervalo de confianza (95%) (mg·L ⁻¹)
100885	10 – 300	± 3.6	± 9.0

^aDS: desviación estándar.

Procedimiento:

El procedimiento es el siguiente: se pipetea 0.5 mL del reactivo comercial Na-1K en la cubeta de reacción y se mezcla. Se pipetea 0.5 mL de muestra en la cubeta de reacción, se cierra y se mezcla. Transcurrido 1 minutos se introduce la cubeta en el espectrofotómetro Nova 30 para leer la concentración de iones sodio.

5.5.10. Determinación de compuestos fenólicos totales

El conocimiento de la concentración de compuestos fenólicos en todas las corrientes de los procesos resulta muy importante, puesto que son los compuestos que se pretenden recuperar. Asimismo, permite evaluar de una forma rápida la eficacia de separación de los distintos procesos estudiados.

La determinación del contenido de compuestos fenólicos se realizó mediante una reacción colorimétrica aplicando el método de Folin-Ciocalteu (Singleton et al., 1965). Este método está basado en la reducción en medio alcalino de una mezcla de ácidos, fosfomolibdico y fosfowolfrámico (reactivo de Folin-Ciocalteu), por los compuestos fenólicos, y la consiguiente formación de una mezcla de óxidos azules de wolframio y molibdeno que absorben la luz en una franja de 620 – 750 nm. A 765 nm la medida de la absorbancia es proporcional a la concentración de compuestos fenólicos.

Equipo:

Para la preparación de las muestras y de las disoluciones se ha necesitado la balanza analítica de alta precisión Kern ABJ 120-4M, cuyas características se han mencionado en la Tabla 5.16, y una balanza electrónica Kern PB (KERN & SOHN GmbH, Alemania), cuyas características se muestran en la Tabla 5.26.

Tabla 5.26. Especificaciones balanza electrónica Kern PB.

Parámetros	Valores
Lectura, d (g)	0.001
Campo de pesada (Max) (g)	410
Reproducibilidad (g)	0.001
Linealidad (g)	± 0.002

También se utilizaron las micropipetas automáticas descritas en la Tabla 5.22. Así mismo, para homogenizar las muestras y reactivos se usó un agitador tipo Vórtex.

Para determinar el valor de la absorbancia producido por la oxidación del reactivo de Folin-Ciocalteu, se utilizó el espectrofotómetro DR 6000 y las cubetas semi-micro FB55147, descritos en el apartado 5.5.6.

Reactivos:

Disolución de carbonato sódico en agua (20% p/p): preparada a partir de carbonato de sodio (Sigma-Aldrich, Alemania) y agua osmotizada utilizando la balanza electrónica Kern PB. Esta disolución se conserva en un baño a temperatura ambiente.

Reactivo de Folin-Ciocalteu (RFC): Reactivo comercial, con concentración 2N (Sigma Aldrich, Alemania). El reactivo es inestable a la luz, por lo que se almacena en lugar oscuro hasta su uso.

Disolución madre de tirosol de 5000 mg·L⁻¹: se prepara a partir de tirosol al 98% (Sigma-Aldrich, Alemania) y agua osmotizada.

Procedimiento:

Para la determinación de la concentración de compuestos fenólicos totales se ha tenido en cuenta el método desarrollado por Singleton (Singleton et al., 1999). Según este método, se añade en un matraz aforado de 25 mL y mediante micropipetas, 6.8 mL de agua osmotizada y 0.2 mL de la muestra a analizar. Se agita la disolución hasta que quede bien homogenizada y se añade 0.5 mL, con micropipeta, de *RFC*, volviendo a agitar la disolución y conservándola en un lugar oscuro durante 3 minutos. De igual manera, se prepara un blanco, con 7 mL de agua osmotizada y 0,5 mL de *RFC*.

Una vez transcurridos los 3 minutos, se pipetea 1 mL de la disolución de Na_2CO_3 (20% p/p) en los matraces aforados y se agitan nuevamente para mezclar. Se vuelven a guardar las muestras en lugar oscuro a temperatura ambiente durante 1 hora y finalmente se determina la absorbancia de cada disolución a una longitud de onda de 765 nm en el espectrofotómetro DR 6000.

Para medir la absorbancia en el espectrofotómetro, se conecta el equipo, se espera a que realice una calibración automática y, una vez calibrado, se fija la longitud de onda seleccionada ($\lambda = 765 \text{ nm}$). La primera muestra que se introduce es el blanco, indicándose en el equipo como tal. Una vez el equipo registra el valor del blanco, se procede a realizar la lectura del resto de muestras. Para minimizar el error, se prepararon las muestras por triplicado y se realizaron dos medidas por muestra.

Para relacionar la lectura de la absorbancia con la concentración de compuestos fenólicos, se realizó una recta de calibrado a partir de unas disoluciones patrón de tirosol. Para determinar la recta de calibrado se prepararon, a partir de una disolución madre de tirosol, disoluciones en agua osmotizada de 4000, 3000, 2000, 1200, 1000, 800, 600, 500, 400, 300, 200 y 100 mg tirosol·L⁻¹. Como se puede observar en la Figura 5.17, la relación entre la concentración de compuestos fenólicos y la absorbancia deja de ser lineal

5. Metodología

para valores de concentración superiores a $1200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Como se comprueba en dicha figura, se llega a un valor máximo de detección de absorbancia de 2.5.

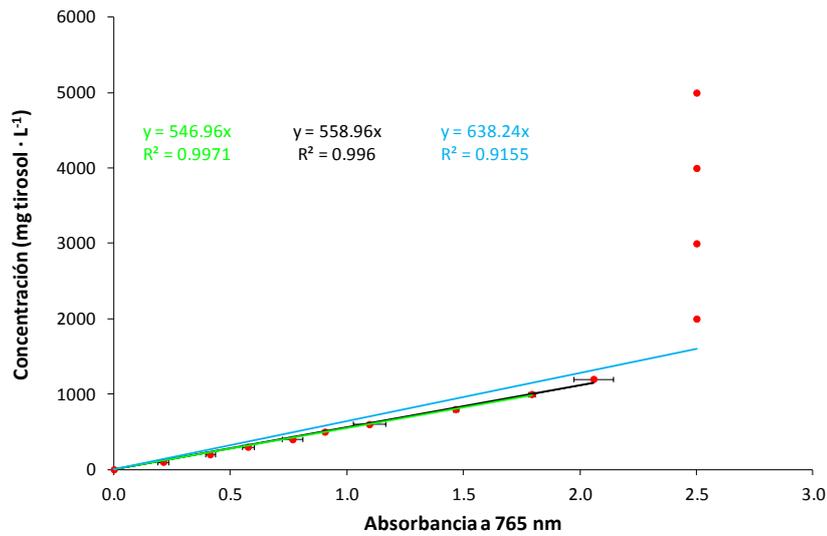


Figura 5.17. Relación entre la concentración de tirosol y la absorbancia determinada con el espectrofotómetro DR 6000 a 765 nm, para un rango de concentración de tirosol comprendido entre 0 y $5000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A partir de estos resultados, se consideró el rango de concentraciones de 0 a $1200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, donde se obtuvo una relación lineal entre la concentración de compuestos fenólicos y la absorbancia, con un R^2 de 0.9960 (Figura 5.18). En esta figura se puede observar que, para dichas concentraciones, los valores de absorbancia se encuentran en el intervalo de 0.000 a 2.058.

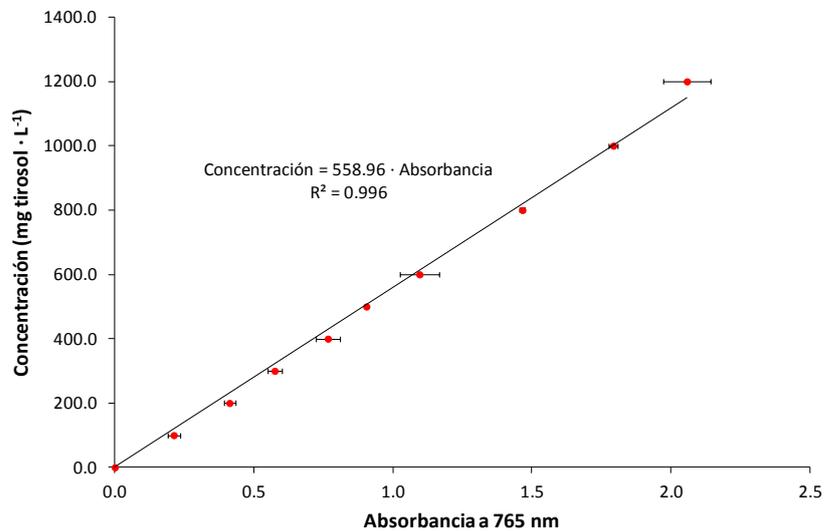


Figura 5.18. Recta de calibrado para determinar la concentración de compuestos fenólicos obtenida mediante el espectrofotómetro DR 6000 a 765 nm, para un rango de 0 a 1200 mg Tirosol eq · L⁻¹.

Los resultados de las muestras se expresan en mg tirosol equivalente por litro (mg·L⁻¹ Tirosol eq) y en los casos en los que la concentración de compuestos fenólicos en las muestras fue superior a 1200 mg·L⁻¹ Tirosol eq se diluyeron las muestras entre 2 y 3 veces.

5.5.11. Determinación del perfil fenólico

La determinación del perfil fenólico de la muestra permite conocer los distintos compuestos fenólicos presentes en las aguas residuales de salmuera y si su presencia varía a lo largo de distintos procesos estudiados.

5. Metodología

Equipo:

La determinación del perfil fenólico y de las concentraciones de tirosol e hidroxitirosol se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC en sus siglas en inglés). Para ello se utilizaron dos equipos de cromatografía distintos, uno ubicado en los laboratorios del Instituto de Tecnología Química (ITQ) y otro ubicado en los laboratorios del ISIRYM.

El equipo ubicado en el ITQ consiste en un sistema ACQUITY UPLC (Ultra Performance Liquid Chromatography) equipado con un detector 2996PDA (Waters, EEUU) y una columna BEH C18 1.7 μm (Waters, EEUU) de 2.1 \times 100 mm (Figura 5.19).



Figura 5.19. Equipo cromatográfico ACQUITY UPLC utilizado en el ITQ.

Por otro lado, el equipo utilizado en el ISIRYM consiste en una bomba de gradiente cuaternaria PU-2089 Plus (Jasco, Japón) con desgasificador y un detector MD2018 plus (Jasco, Japón), tal y como se observa en la Figura 5.20.



Figura 5.20. Equipo cromatográfico de Jasco utilizado en el ISIRYM.

El equipo MD2018 plus contiene dos fuentes de luz, una lámpara de deuterio y otra halógena, y un detector de Fotodiodos en Serie. Las especificaciones técnicas de este equipo se muestran en la Tabla 5.27. Para separar los compuestos químicos presentes en las muestras se han utilizado las columnas de 4.6×250mm, Kinetex 5µm C18 100A (Phenomenex, USA) y Kinetex 5µm Biphenyl 100A (Phenomenex, USA).

Tabla 5.27. Especificaciones del equipo HPLC MD2018 plus.

Parámetros	Valores
Rango de longitud de onda (nm)	190 – 900
Precisión de la longitud de onda (nm)	± 1
Nivel de ruido a 254 nm (AU)	$< \pm 0.7 \cdot 10^{-5}$
Deriva (AU·h ⁻¹)	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Linealidad (AU)	> 2
Respuesta mínima (s)	0.1

Para la preparación de las muestras se necesitaron las micropipetas descritas en la Tabla 5.22 y la balanza analítica de alta precisión Kern ABJ 120-4M

5. Metodología

(Tabla 5.16). Así mismo, se requiere de embudos de decantación y viales de vidrio de 50 mL.

Además, para la preparación previa de las muestras, se utilizó una centrifuga modelo Centromix (Selecta, España) equipada con un rotor de cabezal angular para 8 viales de centrifuga de 1.6 cm de diámetro y 15 mL, un Rotavapor R-114 (Büchi, Suiza) equipado con balón de vidrio de 100 mL y un baño con termostato B-480 (Büchi, Suiza).

Reactivos:

Ácido clorhídrico: Disolución comercial al 37 – 38% (JT. Baker, Holanda).

Hexano: reactivo comercial mezcla de isómeros de alta pureza grado HPLC (VWR Chemicals, EEUU).

Acetato de etilo: reactivo comercial de alta pureza grado HPLC (VWR Chemicals, EEUU).

Metanol: reactivo comercial de alta pureza grado HPLC (VWR Chemicals, EEUU).

Acetonitrilo: reactivo comercial de alta pureza grado HPLC (VWR Chemicals, EEUU).

Agua: reactivo comercial de alta pureza grado HPLC (VWR Chemicals, EEUU).

Ácido fórmico: reactivo comercial para análisis al 98% (Panreac, España).

Ácido acético: reactivo comercial calidad glacial grado HPLC (Fisher Scientific, EEUU).

Disolución de madre de hidroquinona de 0.5 mg·mL⁻¹: preparada a partir de hidroquinona al 99% grado HPLC (Dr.Ehrenstorfer GmbH, Alemania) y metanol.

Disolución de madre de tirosol de 0.4 mg·mL⁻¹: preparada a partir de tirosol al 98% (Sigma-Aldrich, Alemania) en metanol.

Disolución de madre de hidroxitirosol de 4 mg·mL⁻¹: preparada a partir de hidroxitirosol $\geq 98\%$ grado HPLC (Sigma-Aldrich, Alemania) en metanol.

Procedimiento:

En primer lugar, se prepararon las muestras para inyectarlas en el equipo. Puesto que la muestra contenía una elevada concentración de sales, las cuales pueden saturar la columna, fue necesario realizar una extracción de la fase orgánica. Esta extracción se basó en el método desarrollado por El-Abbassi et al., para realizar una extracción de la fracción fenólica (El-Abbassi et al., 2011). El método consiste en acidificar las muestras a pH 2 y realizar con 10 mL de muestra en un embudo de decantación 2 lavados con 10 mL de hexano, para eliminar lípidos, y 3 extracciones con 10 mL de acetato de etilo, para obtener la fracción fenólica.

El lavado con hexano se realizó agitando el embudo de decantación durante 4 minutos, recuperando la fase acuosa sobre otro embudo de decantación y desechando la fase orgánica. La operación de lavado se repitió nuevamente, recuperando la fase acuosa esta vez en un vial de 50 mL.

La extracción con acetato de etilo se realizó agitando el vial durante 4 minutos y repartiendo su contenido en 3 viales de centrifuga de 10 mL. Se

5. Metodología

centrifugaron los viales a 3000 g (5865 rpm) durante 5 minutos en la centrifuga Centromix. Una vez finalizado, se recogió la fase orgánica con una pipeta de vidrio y se colocó en un balón de vidrio previamente tarado. La fase acuosa se sometió a extracción repitiendo el proceso dos veces más, y recogiendo la fase orgánica sobre el mismo balón de vidrio.

Se llevó el balón de vidrio al rotavapor R-114 y se evaporó el acetato de etilo a vacío y en un baño a 40°C. Una vez evaporado, se dejó la muestra en el desecador durante 10 minutos y se pesó nuevamente el balón de vidrio. Finalmente, se añadió el volumen necesario de metanol para redissolver los compuestos fenólicos con una concentración de 7 mg de sólidos·mL⁻¹, se añadió el patrón interno, hidroquinona a 0.5 mg·mL⁻¹ y se conservó la muestra a -5°C hasta su inyección en el cromatógrafo.

Las condiciones de operación de los equipos cromatográficos varían en función de equipo (Tabla 5.28).

Tabla 5.28. Condiciones de operación de los distintos equipos HPLC utilizados para determinar el perfil fenólico.

Parámetros	Equipo	
	2996PDA	MD2018
Fase móvil	Agua/acetonitrilo (1% ácido fórmico)	Agua/metanol (1% ácido acético)
Volumen de inyección (μL)	5	10.0
Flujo (mL·min ⁻¹)	0.4	1.5
Longitud de onda (nm)	275	275

En la Tabla 5.29 y en la Tabla 5.30 se muestra el gradiente de concentraciones de la fase móvil empleado en ambos equipos, respectivamente. Entre inyecciones se dejó pasar en isocrático 10 minutos de la fase móvil a tiempo cero.

Tabla 5.29. Gradiente de concentraciones para la fase móvil aplicado en el equipo 2996PDA.

Tiempo (Min)	Fase agua (%v/v)	Fase acetonitrilo (%v/v)
0	100	0
1	100	0
25	45	55
30	0	100
32	100	0

Tabla 5.30. Gradiente de concentraciones para la fase móvil aplicado en el equipo MD2018 plus.

Tiempo (Min)	Fase agua (%v/v)	Fase metanol (%v/v)
0	95	5
1	95	5
25	20	80
27	95	5

A partir de los equipos cromatográficos se determina el área de los picos de absorbancia a 275 nm correspondientes a cada uno de los compuestos analizados. Para poder relacionar el área de los picos con la concentración de tirosol e hidroxitirosol, se realizan rectas de calibrado a partir de disoluciones patrón de concentración conocida de ambos compuestos. Para ello, se prepararon, a partir de disoluciones madre de tirosol ($0.4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) e hidroxitirosol ($4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), disoluciones en metanol de 0.200 , 0.100 , 0.050 y $0.025 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y de 2.000 , 1.000 , 0.500 , 0.250 y $0.125 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, respectivamente, con una concentración de $0.500 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de hidroquinona.

5. Metodología

Teniendo en cuenta el patrón interno, para reducir el efecto de la variación de sensibilidad de los equipos, la relación lineal entre las áreas viene dada por la ecuación:

$$\frac{A_c}{A_{p.i.}} = a \cdot \frac{C_c}{C_{p.i.}} \quad (5.6)$$

Donde:

- A_c : es el área del pico del compuesto
- $A_{p.i.}$: es el área del pico del patrón interno
- C_c : es la concentración del compuesto
- $C_{p.i.}$: es la concentración del patrón interno
- a : es la pendiente que relaciona las áreas y las concentraciones

En las siguientes figuras se muestra esta relación lineal para ambos compuestos en cada uno de los equipos utilizados (Figura 5.21, Figura 5.22, Figura 5.23, Figura 5.24):

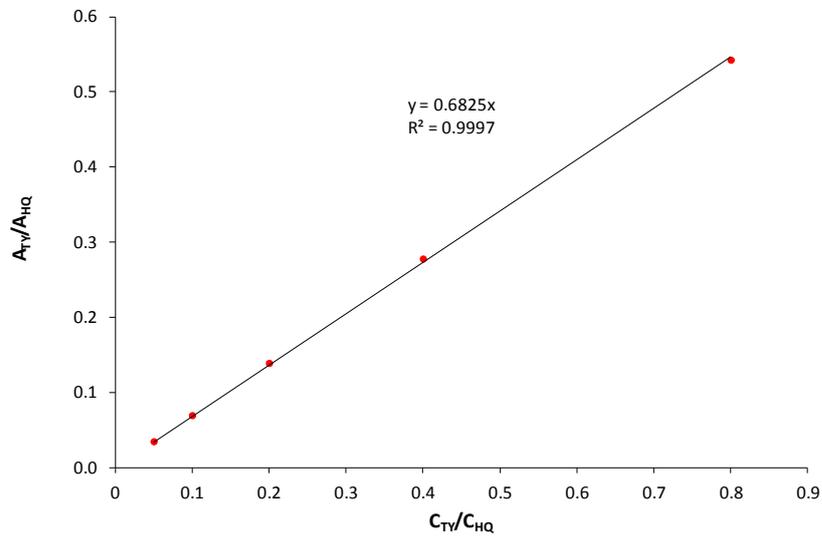


Figura 5.21. Recta de calibrado para determinar la concentración de tirosol obtenida con el equipo 2996PDA a 275 nm, para un rango de 0.025 a 0.400 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.

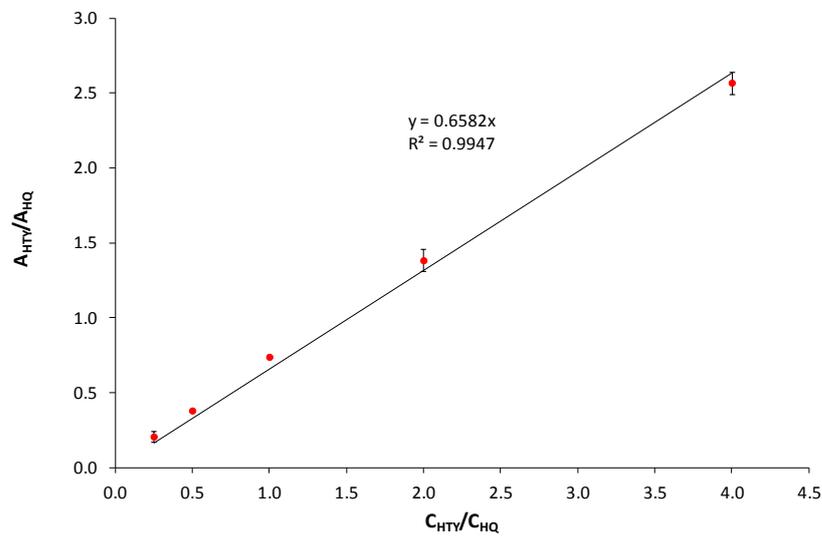


Figura 5.22. Recta de calibrado para determinar la concentración de hidroxitirosol obtenida con el equipo 2996PDA a 275 nm, para un rango de 0.125 a 2.000 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.

5. Metodología

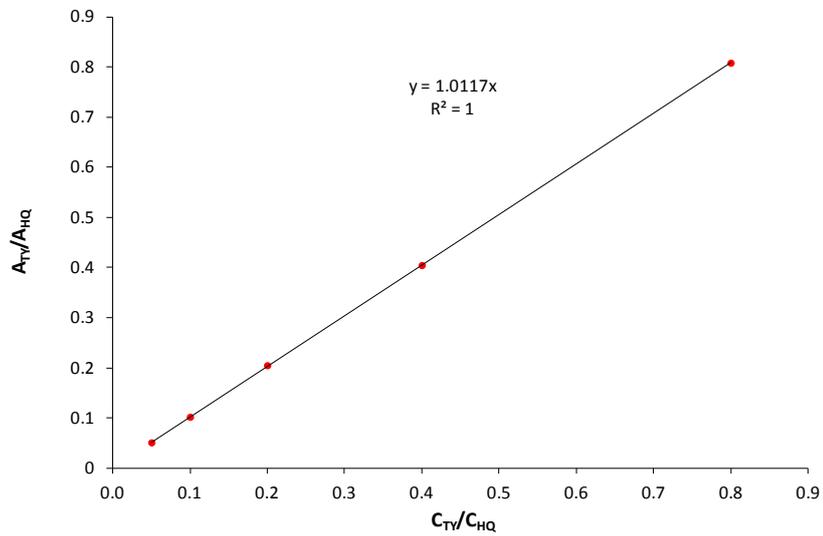


Figura 5.23. Recta de calibrado para determinar la concentración de tirosol obtenida con el equipo MD2018 plus a 275 nm, para un rango de 0.025 a 0.400 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.

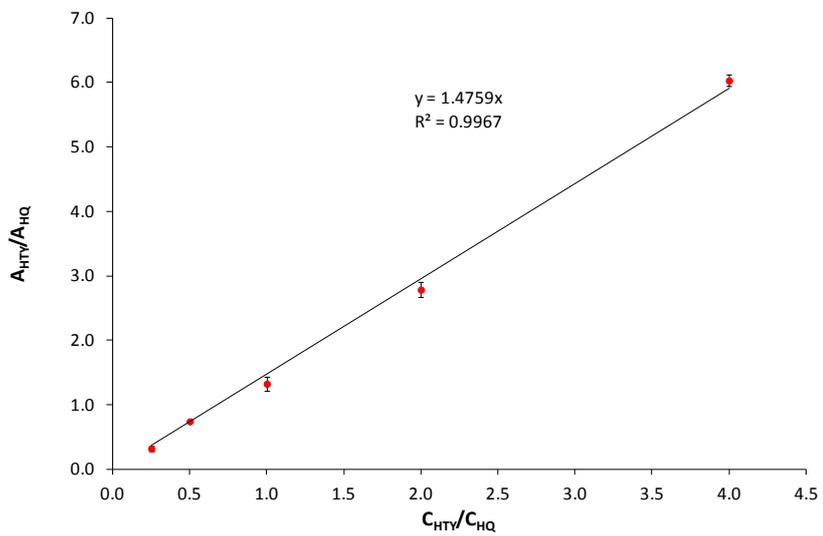


Figura 5.24. Recta de calibrado para determinar la concentración de hidroxitirosol obtenida con el equipo MD2018 plus a 275 nm, para un rango de 0.125 a 2.000 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.

A partir de la ecuación 5.6 se obtiene la concentración de tirosol e hidroxitirosol en las muestras, en $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, teniendo en cuenta que en las gráficas:

$$y = \frac{A_c}{A_{p.i.}} \quad (5.7)$$

$$x = \frac{C_c}{C_{p.i.}} \quad (5.8)$$

5.5.12. Determinación de la actividad antioxidante total

La determinación de la actividad antioxidante total se realiza mediante el método TEAC (*Trolox equivalent antioxidant capacity*, en sus siglas en inglés), teniendo en cuenta la metodología propuesta por Cassano et al. para determinar la actividad antioxidante total (AAT) de muestras residuales procedentes de la elaboración de aceite de oliva (Cassano et al., 2011). Este método se basa en la decoloración que sufre el radical del ácido 2,2'-azinobis (3etilbenzotiazolín)-6-sulfónico (ABTS⁺) al reaccionar con un compuesto antioxidante.

Equipo:

El equipo utilizado para preparar las muestras y disoluciones fueron la balanza analítica de alta precisión Kern ABJ 120-4M, las micropipetas Biohit m5000, Rainin Pipet-Lite SL1000 y Nichipet EX CE-100 y diversos matraces aforados. También se han utilizaron viales de vidrio de 10 mL con cierre de rosca. Para determinar la actividad antioxidante total a partir de la lectura de la absorbancia de las muestras se utilizó el espectrofotómetro DR 6000 junto con las cubetas semi-micro FB55147.

5. Metodología

Reactivos:

Disolución de ácido 2,2'-azinobis (3etilbenzotiazolín)-6-sulfónico (ABTS), 2mM: Preparada a partir de ABTS en polvo calidad HPLC (Sigma-Aldrich, Alemania), en agua osmotizada.

Disolución de persulfato potásico, 70 mM: Preparada a partir de persulfato potásico al 99% (Panreac, España) en agua osmotizada.

Disolución tampón de fosfato salino (PBS, en sus siglas en inglés) a pH 6.8: Para tener un pH cercano a 6.8 la disolución tampón debe tener una concentración 5 mM de fosfato de disodio (Na_2HPO_4), 5 mM de fosfato de sodio monobásico (NaH_2PO_4) y $9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de sal (NaCl) (Cassano et al., 2011). Según estos autores, si el pH de la disolución resulta distinto de 6.8 se puede ajustar con NaOH o HCl. La disolución tampón se preparó a partir de $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ superior al 99% (Panreac, España), Na_2HPO_4 al 98 % (Panreac, España) y NaCl al 99% (Panreac, España) en agua osmotizada.

Disolucion madre de Trolox 100 mM: Preparada a partir de ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxilico (Trolox) en polvo al 97% (Sigma-Aldrich, Alemania) en metanol.

Procedimiento:

De acuerdo al procedimiento descrito por Cassano et al., se mezcla la disolución de ABTS 2 mM con la disolución de persulfato potásico 70 mM a una proporción de 1:0.35 M (ABTS:persulfato potásico) (Cassano et al., 2011). Para ello, se midieron 10 mL de la disolución de ABTS 2mM en un matraz aforado de 10 mL y se añadieron 100 μL de la disolución de persulfato potásico 70mM. Para que la formación del radical ABTS^+ sea completa, esta disolución se conserva en lugar oscuro y a temperatura ambiente entre 12-16 horas antes de ser usada. La disolución de radical ABTS^+ se prepara nueva cada día antes

de realizar medidas de AAT y tiene un color verdeazulado. Finalmente, una vez transcurrido el periodo de tiempo, se diluye el radical $ABTS^{\cdot+}$ en PBS en una proporción 1:24 ($ABTS^{\cdot+}$:PBS) usando un matraz aforado y enrasando con la disolución de PBS. Esta disolución se llama disolución de trabajo (ST) y es la utilizada para determinar la AAT de las muestras.

A continuación, se explica detalladamente cómo se procedió para determinar la recta de calibrado que relaciona el porcentaje de inhibición de $ABTS^{\cdot+}$ en función de la concentración de un compuesto antioxidante. En este caso, se consideró como compuesto antioxidante el Trolox, obteniéndose, por tanto, el valor de la AAT de las muestras en mM de Trolox equivalente.

10 mL $ABTS$ (2 mM) + 100 μ L persulfato potásico (70 mM) = (*) = $ABTS^{\cdot+}$

(*) Conservar en lugar oscuro a temperatura ambiente entre 12-16 horas

1 mL $ABTS^{\cdot+}$ + 24 mL PBS (buffer, pH 6.8) = Disolución de trabajo (ST)

Para tomar las medidas de absorbancia en el espectrofotómetro se fija la longitud de onda seleccionada en 734 nm (Cassano et al., 2011). La coloración verdeazulada del radical $ABTS^{\cdot+}$ una vez generado por medio del persulfato potásico presenta máximos de absorbancia a 414, 645, 734 y 815nm (Prior et al., 2005). Sin embargo, debido a ciertas condiciones experimentales, como el equipo, los materiales y los reactivos, estos máximos pueden variar ligeramente.

Por tanto, antes realizar las medidas de las muestras, se han estudiado las longitudes de onda a las cuales el radical $ABTS^{\cdot+}$ presenta picos máximos de absorbancia para las condiciones de trabajo.

Para ello, se prepararon dos disoluciones de trabajo (ST_1 y ST_2) y se configuró el espectrofotómetro DR 6000 para realizar un barrido de longitud de onda, λ (nm), entre 600 y 800 nm. Se procedió consecutivamente con cada

5. Metodología

ST, vertiéndola en una cubeta e introduciendo la cubeta en el espectrofotómetro, y asignando en el equipo estas muestras como blancos ST₁ y ST₂, respectivamente. Una vez tarado el blanco se procede a realizar el barrido de longitud de onda (Figura 5.25).

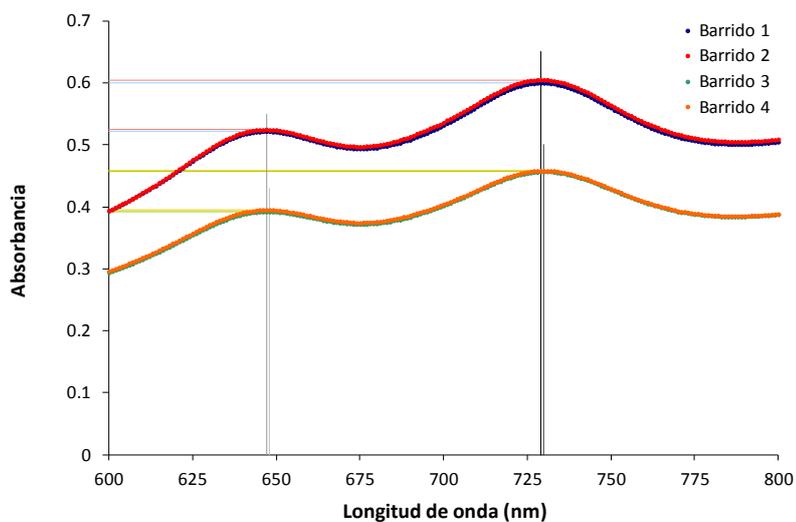


Figura 5.25. Barrido de longitud de onda entre 600 y 800 nm del radical ABTS⁺ con el espectrofotómetro DR6000.

Como se puede observar en la Tabla 5.31, los picos de absorbancia máxima en el rango de longitud de onda estudiado se presentan alrededor de 647 y 729 nm, por lo que se toma $\lambda=729$ nm, para realizar las medidas del método TEAC.

Tabla 5.31. Picos de absorbancia máxima para el radical $ABTS^{\cdot+}$, en el rango de longitud de onda estudiado, entre 600 y 800 nm, con el espectrofotómetro DR6000.

Muestra	Blanco	Medida	Picos (nm)	Absorbancia (729/730 nm)
ST ₁	ST ₁	1	647/729	0.600
		2	647/729	0.605
ST ₂	ST ₂	3	648/730	0.457
		4	647/729	0.458

Para determinar la actividad antioxidante total de una muestra o disolución se taró el espectrofotómetro usando agua osmotizada a 729 nm. Se tomaron 10 mL de la ST y se añadieron al vial con cierre roscado. Se llenó con la misma ST una cubeta del espectrofotómetro y se midió su absorbancia ($A_{inicial}$) a 729 nm. Posteriormente, se añadió 10 μ L de la muestra a analizar en el vial roscado, se agitó enérgicamente y se vertió el contenido en otra cubeta del espectrofotómetro. Finalmente, se introdujo esta cubeta en el espectrofotómetro y se procedió a tomar los valores de absorbancia a 729 nm en intervalos de tiempo de 1 minuto durante 6 minutos (valor de tiempo en el cual se estabiliza la absorbancia) y sin extraer la cubeta del espectrofotómetro.

A partir de estas medidas se determinó el porcentaje de inhibición del radical $ABTS^{\cdot+}$ debido a su interacción con los compuestos antioxidantes presentes en las muestras, definido como:

$$\% \text{ de inhibición } ABTS^{\cdot+} = \frac{A_{inicial} - A_{final}}{A_{inicial}} \quad (5.9)$$

Donde:

$A_{inicial}$: Valor de la absorbancia tomada a t_0 , antes de añadir la muestra.

A_{final} : Valor de la absorbancia tomada a los 6 minutos.

5. Metodología

Para poder relacionar el porcentaje de inhibición del radical $ABTS^+$ con la actividad antioxidante total de la muestra se realizó una recta de calibrado a partir de disoluciones patrón de Trolox. Para ello, se prepararon disoluciones de 1, 5, 10, 15, 20 y 25 mM de Trolox en metanol a partir de la disolución madre (100mM). Se consideró este rango a partir de un informe de muestras nuestras analizadas por la *Universitat de València*, departamento de Bromatología de la Facultad de Farmacia. Según este informe, las muestras analizadas de salmuera tienen una AAT de 15.05 ± 0.38 mM Trolox equivalentes. En la Figura 5.26 se observa el cambio de coloración del radical $ABTS^+$, para las distintas disoluciones de Trolox, una vez transcurridos 6 minutos.



Figura 5.26. Cambio de coloración del radical $ABTS^+$, para las distintas disoluciones de Trolox utilizadas, una vez transcurridos 6 minutos.

A partir de estas disoluciones, y tal y como se ha explicado anteriormente, se obtiene el porcentaje de inhibición del radical $ABTS^+$ a partir de la ecuación 5.9. Como se observa en la Figura 5.27, se puede considerar que para todas las concentraciones de Trolox, el valor de la absorbancia es prácticamente estable a los 6 minutos. Representando los porcentajes de inhibición del radical $ABTS^+$ en función de las concentraciones de Trolox, se elaboró la recta de calibrado que las relaciona, obteniéndose la actividad antioxidante total de la muestra expresada en mM Trolox equiv (Figura 5.28).

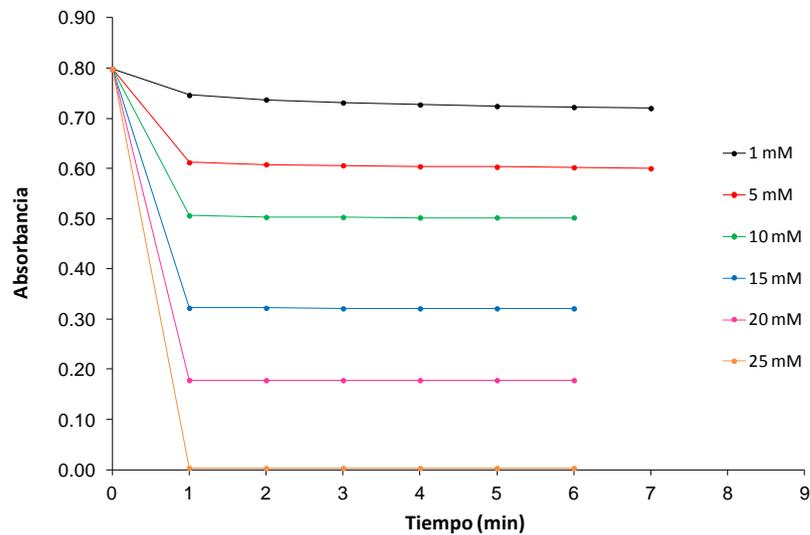


Figura 5.27. Evolución de la adsorbancia de la disolución del radical $ABTS^{+}$ con el tiempo al añadir $10 \mu L$ de Trolox a distintas concentraciones.

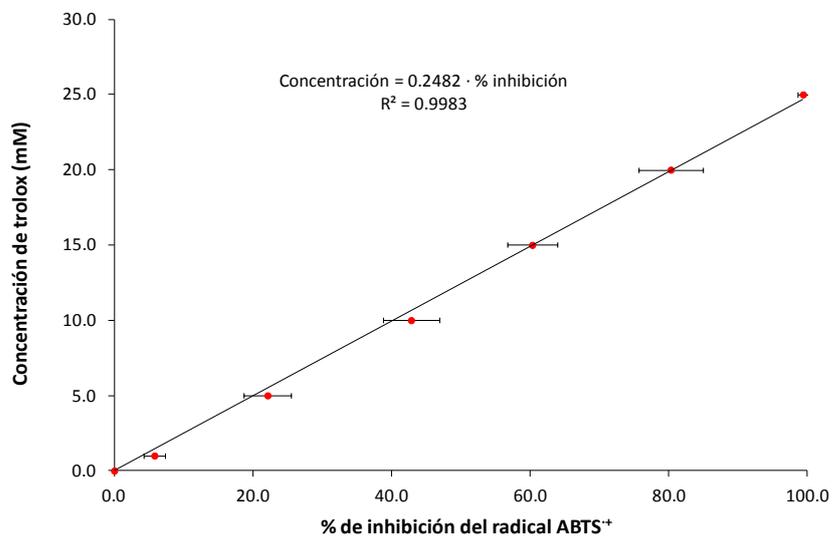


Figura 5.28. Recta de calibrado para determinar la concentración de Trolox equivalente en función del porcentaje de inhibición del radical $ABTS^{+}$ determinado para una longitud de onda de 729 nm , para un rango de 0.0 a 25.0 mM .

5.6. Metodología experimental

En la Figura 5.29 se muestra el esquema de la metodología experimental seguida durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

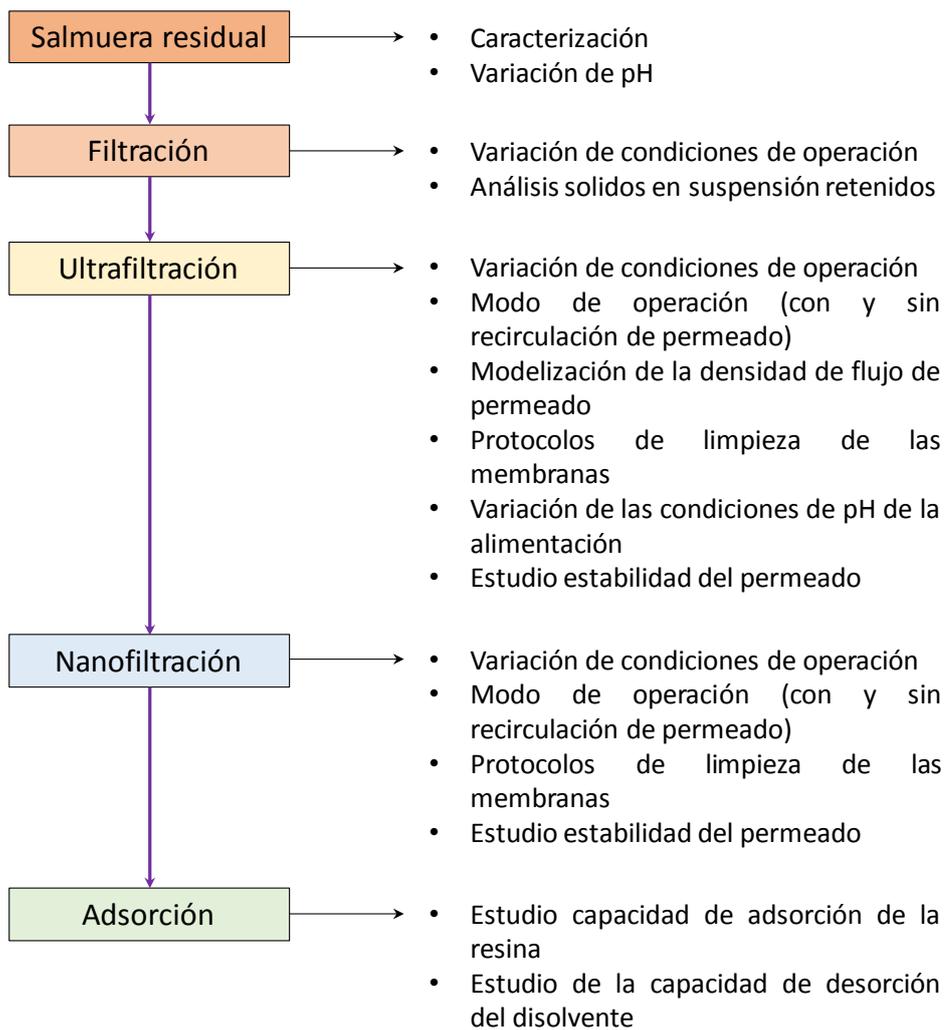


Figura 5.29. Esquema de la metodología experimental seguida durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

5.6.1. Caracterización y conservación de las muestras

Una vez recibidas, las muestras de agua residual se conservaron en nevera a 5 °C. Para su caracterización se determinó: el pH, la conductividad, el color, la turbidez, los sólidos en suspensión totales, fijos y volátiles, la DQO, los iones Na⁺ y Cl⁻, la concentración de compuestos fenólicos y la concentración de tirosol e hidroxitirosol.

5.6.2. Pretratamiento: estudio del efecto del pH y ensayos de filtración

5.6.2.1. Estudio del efecto del pH

Se realizó un estudio basado en la variación del pH de las muestras de salmuera de fermentación con el fin de producir la precipitación de las partículas en suspensión. Para el ajuste de pH se utilizó ácido clorhídrico al 37% (JT. Baker, Holanda) y hidróxido sódico 40% (Panreac, España). Teniendo en cuenta el pH de partida de las muestras, el ajuste que se realizó fue de un pH ácido en torno a 2, un pH básico en torno a 9 y un pH intermedio en torno a 6.

El ajuste de pH se realizó sobre un litro de muestra en un vaso de precipitados, utilizando micropipetas de vidrio. Una vez ajustado el pH, se llevó a cabo un ensayo *Jar-test*, en el cual se deja la muestra durante 5 min en agitación. Una vez transcurrido este tiempo se vacía el vaso de precipitado sobre un cono Imhoff y transcurridos 30 minutos se procede a la caracterización del sobrenadante y a la medida del volumen de sólidos decantados por litro de muestra (V_{30}). En la Figura 5.30 se muestra el equipo de agitación utilizado durante el ensayo *Jar-test*.

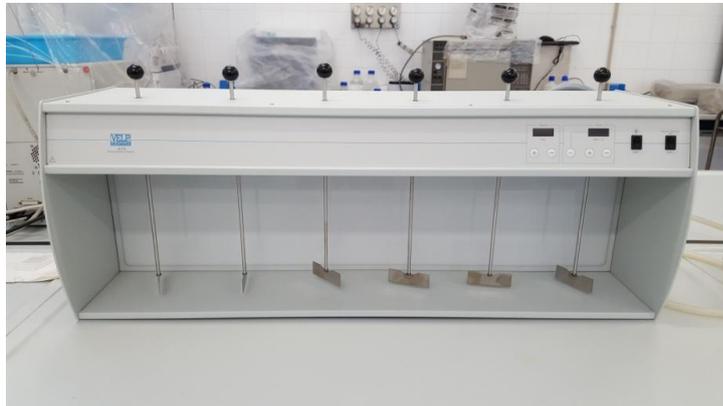


Figura 5.30. Equipo Jar-test.

Se determinaron en el sobrenadante los siguientes parámetros: pH, conductividad, color, tamaño de partículas, turbidez, SST, SSV, SSF, DQO, compuestos fenólicos totales y actividad antioxidante total.

5.6.2.2. Ensayos de filtración

La filtración de las muestras se realizó en el momento de su recepción en el laboratorio del ISIRYM. Como se ha mencionado, este proceso se ha realizado de dos maneras distintas. Inicialmente, se opta por una filtración por diferencia de alturas, haciendo pasar el agua residual de salmuera con ayuda de un embudo de decantación y recogiendo el filtrado en un depósito. En este caso, se filtra la muestra inicialmente con el filtro de 60 μm y el filtrado recogido se vuelve a filtrar con el de 5 μm .

Sin embargo, para muestras con un elevado contenido en sólidos en suspensión fue necesario el uso de la bomba centrífuga. Para este segundo caso, se actuó dejando pasar muestra por diferencia de altura hasta conseguir que llegara muestra a la bomba. Una vez cebada la bomba, ésta se conecta y se recoge el filtrado sobre un nuevo recipiente. En este caso, se filtró a 60 μm , seguido de un filtrado a 5 μm con o sin bomba, según el caso. En alguna de las muestras se realizó un filtrado directo a 5 μm .

Antes y después de la filtración, se controlaron los siguientes parámetros: pH, color, turbidez, SST, SSF y SSV.

Para determinar la efectividad de los procesos de filtración se estudió el índice de rechazo de los sólidos en suspensión totales (R_{SST}) y el índice de eliminación de la turbidez (E_T), mediante las siguientes ecuaciones:

$$E_T(\%) = \left(1 - \frac{V_{PT}}{V_{FT}}\right) \cdot 100 \quad (5.10)$$

$$R_{SST}(\%) = \left(1 - \frac{C_{PSST}}{C_{FSST}}\right) \cdot 100 \quad (5.11)$$

Donde:

E_T : es el porcentaje de eliminación de la turbidez.

V_{PT} : es el valor de la turbidez en la disolución de permeado.

V_{FT} : es el valor de la turbidez en la alimentación.

R_{SST} : es el porcentaje de rechazo de SST.

C_{PSST} : es la concentración de SST en la disolución de permeado.

C_{FSST} : es la concentración de SST en la alimentación.

Asimismo, también se analizó la conductividad y el contenido en compuestos fenólicos de los sólidos en suspensión retenidos durante el proceso de filtración. Para ello, se tomaron 4 volúmenes conocidos de los sólidos retenidos, se filtraron con filtros de jeringa de 0.45 μm , tal y como se muestra en la Figura 5.31. Los extractos obtenidos fueron analizados, determinando su conductividad y su concentración en compuestos fenólicos.



Figura 5.31. Filtración con los filtros de jeringa de 0.45 μm .

Las fracciones solidas se secaron mediante papel adsorbente a presión y después se diluyeron en agua osmotizada con una proporción 1:1 p/p. Estas disoluciones se agitaron durante 5 minutos y se volvieron a filtrar con filtros de jeringa de 0.45 μm . Esta operación se repitió sucesivas veces, estudiando la conductividad y la concentración de compuestos fenólicos de los extractos obtenidos.

Finalmente, se tomaron las últimas fracciones sólidas y se dividieron, cada una de ellas, en dos. Una de ellas fue sometida al mismo proceso descrito anteriormente, mientras que la otra se diluyó con agua osmotizada en una proporción 1:3 p/p, se trituroó con ayuda de un mortero y se mantuvo en agitación durante 20 minutos. La concentración de compuestos fenólicos del extracto de cada una de estas muestras se comparó con su par. De igual manera, se realizó una comparación similar con el volumen de solidos retenidos por el filtro de 60 μm . En este caso, se comparó el primer extracto obtenido con el extracto proveniente de un proceso en el que se diluyó el volumen de solidos retenidos a una proporción 1:3, y que fue sometido al mismo procedimiento de trituración y agitación descrito anteriormente.

5.6.3. Ensayos de ultrafiltración

5.6.3.1. *Acondicionamiento de las membranas*

Las membranas planas se recibieron en formato A4, por lo que se seleccionó un área y se recortó para ajustarla al tamaño del módulo Rayflow. Antes de comenzar a ensayar cada recorte de membrana, éste se debe dejar 24 horas en remojo con agua osmotizada con el objetivo de eliminar la capa de conservante que viene de fábrica.

Una vez transcurrido este tiempo se procedió a compactar la membrana. Esta operación consistió en trabajar con agua osmotizada a una presión igual o superior a la que se van a realizar los ensayos en la planta. De este modo se descarta que la reducción de flujo durante los ensayos se deba a la compactación de la membrana. En la presente Tesis Doctoral, las condiciones de operación para compactar las membranas de UF fueron una PTM de 3 bares, una VFT de $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a temperatura ambiente. La duración de la compactación tiene que ser la suficiente para que no se observe variación de la densidad de flujo de permeado de la membrana, en este caso, se realizó durante 4 horas.

5.6.3.2. *Caracterización de la membrana*

Una vez compactada la membrana se procedió a su caracterización, mediante la determinación de su permeabilidad hidráulica. La permeabilidad hidráulica viene definida como la relación entre el flujo de permeado y la PTM, a través de la Ley de Darcy (ecuación 4.1). Para ello, a una velocidad tangencial de $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, obtuvo el valor de la densidad de flujo de permeado estacionario a 5 presiones de operación distintas (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 bar) y se representó un parámetro frente al otro. A partir de la

relación lineal existente entre ambos, se obtiene el coeficiente de permeabilidad de la membrana o permeabilidad hidráulica.

5.6.3.3. *Ensayos de UF empleando como alimentación la salmuera de fermentación*

Para el estudio del comportamiento de las membranas con el agua residual de salmuera de fermentación, se realizaron ensayos con recirculación completa de las corrientes de permeado y rechazo. Se probaron distintas condiciones de operación, combinando diferentes PTM y VFT a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, tal y como se recoge en la Tabla 5.32.

Tabla 5.32. Combinación de las condiciones de operación de PTM y VFT aplicadas durante los ensayos de UF a recirculación completa.

Velocidad de flujo tangencial ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Presión transmembranal (bar)		
	1	2	3
2.2	✓	✓	✓
2.9	✓	✓	✓
3.7	✗	✓	✓

Cabe indicar que no fue posible trabajar la combinación de 1 bar de presión y una velocidad de $3.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ debido a la presión que se generaba en el sistema al trabajar a dicha velocidad. La duración de los ensayos fue de 2.5 horas, tiempo suficiente para alcanzar el estado estacionario. En este proceso se controlaron en el alimento y en el permeado los siguientes parámetros: pH, conductividad, color, turbidez, SST, DQO soluble, concentración de compuestos fenólicos y concentración de tirosol e hidroxitirosol. Además, se midió la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo.

Para determinar los índices de eliminación de color, conductividad y turbidez, así como los índices de rechazo de SST, DQO y fenoles totales, se han utilizado las ecuaciones 4.3 y 5.12:

$$E_i(\%) = \left(1 - \frac{V_{Pi}}{V_{Fi}}\right) \cdot 100 \quad (5.12)$$

Donde:

E_i : es el porcentaje de eliminación del parámetro i (color, conductividad o turbidez).

V_{Pi} : es el valor del parámetro i en la disolución de permeado.

V_{Fi} : es el valor del parámetro i en la alimentación.

5.6.3.4. Ensayos de limpieza

Al finalizar cada ensayo, se procedió a limpiar la membrana con el objetivo de recuperar su permeabilidad hidráulica inicial. El protocolo de limpieza química inicial, referenciado como PL1_UF, se describe a continuación:

Condiciones de operación: VFT de $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, PTM de 0.6 bar (presión ejercida por el sistema al trabajar en dichas condiciones) y $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Etapas del protocolo:

- Aclarado inicial con agua osmotizada durante 9 minutos, sin recirculación de rechazo.
- Limpieza química con NaOH (Panreac, España) diluido hasta pH 11 con agua osmotizada, recirculando el rechazo, durante 5 minutos y a 25°C .

5. Metodología

- Aclarado con agua osmotizada durante 9 minutos, sin recirculación de rechazo.
- Limpieza química con ácido cítrico (Panreac, España) diluido con agua osmotizada al 1% p/v, recirculando el rechazo, durante 5 minutos y a 25°C.
- Aclarado final con agua osmotizada durante 9 minutos, sin recirculación de rechazo.

Se considera que la membrana ha recuperado su permeabilidad hidráulica inicial si, tras el protocolo de limpieza, el porcentaje de recuperación de la permeabilidad hidráulica resulta superior a un 95% respecto de la permeabilidad hidráulica inicial.

Se probaron otros protocolos de limpieza resultantes de la modificación de las condiciones de operación del PL1_UF cuando este protocolo resultó no ser suficientemente eficaz. En la Tabla 5.33 se incluyen las variaciones de tiempos y temperaturas aplicadas a las etapas de limpieza química para el resto de protocolos.

Tabla 5.33. Variaciones de tiempos y temperaturas aplicadas a las etapas de limpieza con productos químicos del protocolo PL1_UF.

Protocolo de limpieza	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
PL2_UF	15	35
PL3_UF	30	40

5.6.3.5. Modelización de los ensayos de UF

Para el estudio de los mecanismos de ensuciamiento que dominan el proceso de UF trabajando a presión constante y empleando como alimentación el agua residual generada durante el proceso de fermentación en salmuera de las aceitunas de mesa, se han seleccionado los siguientes modelos

semi-empíricos: modelo de Hermia para flujo tangencial, modelo Combinado y modelo de Resistencias en Serie.

Para ello, en primer lugar, se procedió a un suavizado de los datos experimentales de la densidad de flujo de permeado, obtenidos durante los ensayos de UF con la membrana UP005, a las distintas condiciones de velocidad de flujo tangencial y presión transmembranal. El alisado se realizó mediante el programa MathCad® 15 (PTC Needham, EE.UU.), mediante la herramienta Supsmooth, la cual realiza un ajuste de mínimos cuadrados lineales para minimizar los posibles errores obtenidos durante la toma de los datos experimentales. Una vez realizado este paso, mediante el mismo programa, se ajustaron los datos experimentales a los distintos modelos evaluados. El ajuste se llevó a cabo mediante el algoritmo MathCad® Genfit, que utiliza una versión optimizada del método de Levenberg-Marquadt, minimizando la diferencia entre los resultados previstos y los experimentales. La calidad del ajuste para cada condición de operación ensayada se evaluó mediante los coeficientes de regresión (R^2) y la desviación estándar (DS).

Con el fin de validar las constantes obtenidas en el modelo de Resistencias en Serie, se ha tenido en consideración el modelo de Mondal y De, descrito en el apartado 4.4.4 (Mondal y De, 2010). Para ello, se ajustó la ecuación 4.25 a los datos experimentales, hasta un valor de tiempo t_1 . Este valor de tiempo se obtuvo a partir de los datos experimentales y resulta distinto para cada condición de operación ensayada. A partir de dicha ecuación se obtuvieron los valores del parámetro K_{IPB} en función del tiempo, mediante los cuales, a partir de la ecuación 4.24, se calcularon los valores de la resistencia R_{IPB} . A partir de esta resistencia, mediante la ecuación 4.23, se determinaron los valores predichos de densidad de flujo de permeado para el inicio del ensayo, hasta t_1 . Después, usando el valor de R_{IPB} para el tiempo t_1 y sustituyendo los valores de R_{cf} del modelo de Resistencias en Serie en la ecuación 4.26, se determinaron los valores predichos de densidad de flujo de permeado para los valores de tiempo superiores a t_1 . Finalmente, los valores predichos de densidad de flujo de permeado se compararon con los datos

experimentales y con los valores predichos de densidad de flujo de permeado mediante el modelo de Resistencias en Serie. Igual que anteriormente, la calidad de la validación se evaluó mediante los coeficientes de regresión y la desviación estándar.

5.6.3.6. Ensayos de UF con concentración de la alimentación

A partir de la membrana y condiciones de operación seleccionadas se llevaron a cabo ensayos sin recirculación del permeado, es decir, concentrando la alimentación. El objetivo es estudiar el efecto que tiene el factor de reducción de volumen (FRV) sobre el rechazo y la densidad de flujo de permeado. Además, también se analizó el efecto del volumen de muestra a tratar por unidad de superficie de membrana, así como el efecto que ejerce la variación de las características de la alimentación.

En este estudio se determinaron en las alimentaciones iniciales, en los permeados y en los rechazos totales finales, los siguientes parámetros: pH, conductividad, color, turbidez, SST, DQO soluble, concentración de compuestos fenólicos y concentración de tirosol e hidroxitirosol. Asimismo, también se estudió la evolución con el FRV del pH, la conductividad, el color, la concentración de DQO y compuestos fenólicos totales en las corrientes de permeado y de rechazo.

Asimismo, se estudió la eficacia de los protocolos de limpieza PL1_UF, PL2_UF y PL3_UF al trabajar sin recirculación de permeado, añadiendo dos nuevos protocolos de limpieza:

PL4_UF: se incrementó el tiempo de limpieza alcalina a 1 hora y 50°C, fraccionándola en dos limpiezas consecutivas de 30 minutos cada una. Tras los primeros 30 minutos se desechó la disolución alcalina y se limpió con una nueva. Una vez transcurridos los siguientes 30 minutos, se conservó la disolución alcalina para utilizarla en la próxima limpieza

durante los primeros 30 minutos. También se aumentó el tiempo de limpieza acida a 15 minutos y la temperatura a 30 °C.

PL5_UF: este protocolo de limpieza es análogo al PL4_UF, sólo que en esta ocasión se modificó la velocidad de flujo tangencial de la segunda limpieza alcalina a $2.9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El permeado que se obtuvo en el proceso de ultrafiltración en las condiciones óptimas seleccionadas se conservó a 5 °C y se utilizó como alimentación para el estudio de la etapa de nanofiltración.

5.6.3.7. *Ensayos de UF con variación del pH de la alimentación*

Se llevaron a cabo ensayos utilizando agua residual de salmuera de fermentación previamente filtrados a $60 \mu\text{m}$. De acuerdo a los resultados obtenidos en el apartado 5.6.2.1, se sometió a 11 litros de muestra a un proceso de precipitación por variación de pH. El sobrenadante se caracterizó el pH, la conductividad, los SST, la turbidez, el color, la DQO, los compuestos fenólicos totales. Además, el sobrenadante obtenido se sometió a un proceso de UF con la membrana y las condiciones de operación seleccionadas y sin recirculación de permeado. En dicho proceso se estudió la variación de la densidad de flujo de permeado y el pH, la conductividad, el color, la DQO y los compuestos fenólicos totales. Asimismo, también se estudió la evolución de la densidad de flujo de permeado, durante la UF, al variar el pH de la muestra.

5.6.4. Ensayos de nanofiltración

5.6.4.1. Acondicionamiento de las membranas

El tamaño de las membranas comerciales de NF es de 1x2 metros. Al igual que con las membranas de UF, es necesario recortar una parte de esta membrana, aproximadamente $20 \times 5.5 \text{ cm}^2$, para ajustarla al módulo de NF. Los recortes se dejan durante 24 horas en agua osmotizada para eliminar la disolución conservante. El siguiente paso consiste en realizar la compactación de la membrana a 20 bar, $1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ de VFT y temperatura ambiente durante 4 horas.

5.6.4.2. Caracterización de la membrana

Las membranas de nanofiltración se caracterizan mediante la determinación de su permeabilidad hidráulica a 3 TMPs diferentes (5, 10 y 15 bar), con una VFT de 1.0 m/s y una temperatura de 25 °C, tomando el valor de la densidad de flujo de permeado estacionaria una vez transcurrida una hora.

A partir de la correlación lineal entre la PTM y la respectiva densidad de flujo de permeado estacionaria alcanzado a esa PTM, se obtiene el coeficiente de permeabilidad de la membrana o permeabilidad hidráulica.

5.6.4.3. Ensayos de NF empleando como alimentación el permeado de la UF

El estudio del comportamiento de las membranas de NF con el permeado obtenido en la etapa de UF, se realiza a recirculación completa de las corrientes de permeado y rechazo. Puesto que en los ensayos de NF cuesta más alcanzar el estado estacionario, la duración de estos ha sido de 4 horas. En

la Tabla 5.34 se muestra la combinación de condiciones de operación ensayadas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Tabla 5.34. Combinación de las condiciones de operación de PTM y VFT aplicadas durante los ensayos de NF a recirculación completa.

Velocidad de flujo tangencial ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Presión transmembranal (bar)		
	5	10	15
0.5	✓	✓	✓
1.0	✓	✓	✓
1.5	✓	✓	✓

Durante estos estudios se determinaron en las alimentaciones y en las corrientes de permeado los siguientes parámetros: pH, conductividad, color, turbidez, DQO, Cl^- y compuestos fenólicos totales. También se analizó el perfil fenólico de los permeados.

Para determinar la eficacia de las membranas en la separación de los compuestos fenólicos, se han estudiado los índices de eliminación y rechazo a los diferentes parámetros, mediante las ecuaciones 4.3 y 5.12.

5.6.4.4. Ensayos de limpieza

El protocolo de limpieza propuesto tras los ensayos de nanofiltración (PL1_NF) se ha basado en un aclarado con agua de red, desechando las corrientes de permeado y rechazo, hasta que el valor de la conductividad de la corriente de rechazo se igualó al de la corriente de alimento. Acto seguido se procedió de igual manera, pero usando agua osmotizada. Finalmente, con agua osmotizada, se recirculó el rechazo, se aumentó la PTM a 1 bar y se continuó con el aclarado hasta que la conductividad de la corriente de permeado se igualó al de la corriente de alimento.

Se considera que la membrana está limpia para el siguiente ensayo si el porcentaje de recuperación del flujo de permeado con agua osmotizada a 10 bar, $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$, resulta superior a un 95% respecto de la membrana nueva a las mismas condiciones.

En los casos en los que el protocolo PL1_NF no resultó eficaz, se propuso y estudió un nuevo protocolo de limpieza (PL2_NF) mediante el uso de sustancias químicas. Este protocolo siempre se realizó después del PL1_NF, y consiste en las siguientes etapas: una limpieza química con NaOH en disolución con agua osmotizada hasta pH 11, sin presión, a $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $35 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 30 minutos, seguida de un aclarado según el PL1_NF, pero controlando, en este caso, el pH en lugar de la conductividad, y a continuación, una limpieza química con ácido cítrico en disolución con agua osmotizada al 1% p/v, a las mismas condiciones de PTM y VFT, a temperatura ambiente durante 30 minutos, seguida del mismo proceso de aclarado que en la limpieza alcalina.

5.6.4.5. Ensayos de NF con concentración de la alimentación

Finalmente, en función de los resultados obtenidos, se seleccionó la membrana y las condiciones óptimas de operación y de limpieza, y se estudió el efecto que tiene el factor de reducción de volumen (FRV) sobre la densidad de flujo de permeado, así como sobre los índices de rechazo y sobre los rendimientos de eliminación de los parámetros controlados (pH, conductividad, color, DQO, concentración de fenoles totales). Asimismo, también se obtuvo el perfil fenólico de la corriente final de permeado. El permeado que se obtuvo se conservó a $5 \text{ }^\circ\text{C}$ para su posterior tratamiento de adsorción/desorción mediante resinas.

5.6.5. Estabilidad de las muestras con el paso del tiempo

Para estudiar la estabilidad de las muestras con el paso del tiempo se analizó la concentración de compuestos fenólicos totales en varias muestras de permeado de la UF obtenidos en las condiciones de operación seleccionadas como óptimas, conservadas a -20 °C y a 5 °C, durante aproximadamente un mes.

Asimismo, se estudió sobre el permeado de la NF obtenido en las condiciones de operación seleccionadas como óptimas, y sobre una disolución modelo de tirosol de concentración en compuestos fenólicos totales similar al permeado de la NF ($400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), el cambio de coloración y la variación en la concentración de compuestos fenólicos durante aproximadamente una semana. Además, también se estudió como afectó el cambio de pH de estas disoluciones a la estabilidad del color y de los compuestos fenólicos, variando el pH de ambas muestras con HCl al 37% y NaOH al 40%, hasta valores de 2 y 9, respectivamente.

5.6.6. Ensayos de adsorción/desorción

Se llevó a cabo un proceso de adsorción/desorción sobre el permeado obtenido en la etapa de NF con el objetivo de recuperar los compuestos fenólicos. A continuación, se detalla el procedimiento seguido durante esta etapa:

A) Activación de las resinas

En primer lugar, se debe activar la resina de acuerdo a las recomendaciones realizadas por el proveedor.

El procedimiento de activación de las resinas es el indicado a continuación: se introduce la resina en un vaso de precipitados y se vierte

una disolución al 2% en p/v de NaOH hasta que cubra totalmente las resinas. La disolución de NaOH se preparó a partir de lentejas de NaOH de pureza 98% (Panreac, España). Dicha disolución se mantuvo en agitación a 150 rpm durante 60 minutos. Una vez transcurrido este tiempo se filtró la disolución con ayuda un filtro de celulosa de 40 μm y un embudo cónico. Se introdujo nuevamente la resina en un vaso de precipitados y se lavó dos veces con agua osmotizada cubriendo totalmente las resinas durante 5 min a 150 rpm. A continuación, se siguió el mismo procedimiento de filtrado. Finalmente, se secó la resina en la estufa a 50°C durante 3 horas.

B) Fase de adsorción

La fase de adsorción se realizó añadiendo 8 gramos de resina MN200 a 200 mL de una muestra de permeado obtenido durante la etapa de la NF (40 g resina·L⁻¹), sobre vasos de precipitados de 500 mL y se mantuvo en agitación a 150 rpm durante 2 horas. Durante este periodo, se tomaron alícuotas cada cierto tiempo, para determinar la evolución de la concentración de fenoles totales en la disolución. Una vez finalizada la etapa de adsorción, se filtró la resina de la misma manera que en la etapa de activación y se lavó dos veces con agua osmotizada en las condiciones descritas anteriormente. En este caso, se tomó una muestra de agua de cada etapa de lavado, para comprobar que los fenoles se habían separado de la resina. Finalmente, la resina se secó en estufa a 50°C durante 3 horas.

C) Fase de desorción

Para la fase de desorción se seleccionó como disolvente etanol en base a los antecedentes bibliográficos. Se pesó la resina seca y se añadió el volumen de etanol absoluto al 99.5%, (grado farmacéutico, Panreac, España) necesario para obtener la misma concentración de resina que en la etapa de adsorción (40 g·L⁻¹). Se mantuvo esta disolución en agitación a 150 rpm durante 1 hora, y se tomaron alícuotas cada cierto tiempo con el

objetivo de determinar la evolución de la concentración de fenoles totales en la disolución.

D) Fase de regeneración

Finalmente, se procedió a la regeneración de las resinas, cuyo procedimiento fue exactamente igual a la etapa de activación.

5.6.7. Ensayo de NF a recirculación completa empleando como alimentación el permeado de UF que fue utilizado como disolución de arrastre en un proceso de OD

Dentro del proyecto de investigación de la presente Tesis Doctoral se consideró la aplicación de los procesos de membrana estudiados en combinación con un tratamiento de osmosis directa (OD). En concreto, se propuso la utilización del permeado de la UF como disolución de arrastre debido a la elevada concentración salina. El objetivo de la OD fue concentrar una disolución alimento procedente de un escurrido de centrifuga de un fango de EDAR sometido a un proceso de digestión anaerobia.

La OD fue realizada con la membrana (OsMem 2521FO-CTA-MS-3H, HTI, EEUU), donde la cara activa se puso en contacto con el alimento y la cara soporte en contacto con la disolución de arrastre. Las condiciones de operación fueron una velocidad de flujo tangencial de $4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ para la disolución de arrastre y $8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ para la disolución de alimento, durante 6.5 horas. Durante este tiempo, se consiguió diluir la disolución de arrastre en un factor de 1:3.

La disolución de arrastre se sometió posteriormente a un proceso de NF con la membrana y las condiciones de operación seleccionadas, y a recirculación completa. Se estudió la influencia de diferentes valores de PTM en la variación de la densidad de flujo de permeado y los porcentajes de

eliminación y rechazo de la conductividad, el color, la DQO y los compuestos fenólicos.

5.6.8. Ensayos de UF con concentración de la alimentación y de NF a recirculación completa, empleando como alimentación el efluente de un reactor biológico secuencial (SBR) que trata la salmuera de fermentación

En el proyecto de investigación de la presente Tesis Doctoral, también se consideró la aplicación de los procesos de membranas al agua residual de salmuera de fermentación sometida previamente a un tratamiento biológico, mediante un reactor secuencial. El tratamiento biológico se llevó a cabo con microorganismos adaptados a alta salinidad (aproximadamente $90 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), con un 74% de *γ -proteobacterias*.

Las condiciones de operación de este tratamiento, para un volumen de reacción de 6 litros a temperatura ambiente, consistieron en un ciclo al día con las siguientes fases: 2 minutos de llenado, tiempo de reacción de 22 horas con aireación ($9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), periodo de sedimentación de 90 minutos, tiempo de vaciado de 2 minutos y espera de 26 minutos antes de un nuevo ciclo. El tiempo de retención hidráulico varió entre 20.7 y 16.7 días, en función de la DQO de la muestra de alimento tratada, para mantener un ratio de alimentación/microorganismos de $0.106 \pm 0.017 \text{ kg DQO}\cdot\text{kg MLVSS}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$. El efluente del proceso biológico fue filtrado a $60 \mu\text{m}$.

El efluente filtrado se sometió a un proceso de UF con la membrana y las condiciones de operación seleccionadas, sin recirculación de permeado, seguido de un proceso de NF con la membrana y las condiciones de operación seleccionadas, a recirculación completa.

En dichos procesos se estudió variación de la densidad de flujo de permeado, el pH, la conductividad, los SST, la turbidez, el color, la DQO, los

compuestos fenólicos totales y el perfil fenólico de las corrientes obtenidas. Asimismo, también se estudió la evolución de la concentración de la DQO y compuestos fenólicos en las corrientes de permeado y de rechazo obtenidas en el proceso de UF.

6. RESULTADOS

6. RESULTADOS

6.1. Caracterización de las muestras de agua residual

La caracterización promedio de las 11 muestras analizadas se presenta en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Caracterización promedio de las salmueras residuales utilizadas como alimentación

Parámetro	Valor promedio	Desviación estándar
pH	4.3	± 0.3
Conductividad (mS·cm ⁻¹)	73.8	± 13.1
Color	0.564	± 0.111
Turbidez (NTU)	378.5	± 136.0
SST ^a (mg·L ⁻¹)	759.7	± 642.5
SSV ^b (mg·L ⁻¹)*	445.6	± 141.8
SSF ^c (mg·L ⁻¹)*	70.7	± 25.3
Tamaño de partículas, 10% sal (d.nm)**	772.4	± 345.0
DQO soluble (mg O ₂ ·L ⁻¹)	13295	± 4616
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	39302	± 6689
Na ⁺ (mg·L ⁻¹)	55667	± 22485
Compuestos fenólicos (mg·L ⁻¹ Tirosol eq)	998.8	± 474.7
Hidroxitirosol (mg·L ⁻¹)	473.4	± 306.6
Tirosol (mg·L ⁻¹)	71.7	± 41.1
AAT ^d (mM Trolox eq)**	14.8	± 4.6

* Determinado sobre 6 muestras; ** Determinado sobre 4 muestras. ^aSST: sólidos en suspensión totales; ^bSSV: sólidos en suspensión volátiles; ^cSSF: sólidos en suspensión fijos; ^dAAT: actividad antioxidante total.

6. Resultados

Como se puede observar, el agua residual se caracteriza por una elevada concentración salina, una alta DQO disuelta y una elevada concentración de compuestos fenólicos.

Como ya se ha remarcado en la introducción de esta Tesis, se puede apreciar el carácter ácido de la muestra, debido a la presencia de ácido láctico formado durante el proceso de fermentación de las aceitunas. Asimismo, el valor de la conductividad, en torno a $75 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ de promedio, es debido sobre todo a la adición de NaCl, en esta misma etapa. No obstante, se puede apreciar que la concentración de iones Na^+ es superior a la concentración de iones Cl^- . La diferencia entre la concentración de estos iones se debe principalmente a que, en la etapa de cocido, se añade NaOH, y éste no es eliminado completamente durante la etapa de lavado. Por ello, además, el valor de la concentración de iones Na^+ presenta una variabilidad mucho mayor que la de iones Cl^- .

Teniendo en cuenta la elevada concentración de NaCl que se añade durante la etapa de fermentación en salmuera, se puede considerar que prácticamente toda la conductividad de la muestra se debe a la presencia de iones Na^+ y Cl^- . En la Figura 6.1 se relaciona la concentración de NaCl en agua osmotizada con la conductividad. De acuerdo con la correlación mostrada en dicha figura, se estima la concentración de NaCl en las muestras analizadas, que oscila entre 40 y $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Este intervalo de concentración coincide con la concentración de iones Na^+ y Cl^- mostradas en la Tabla 6.1.

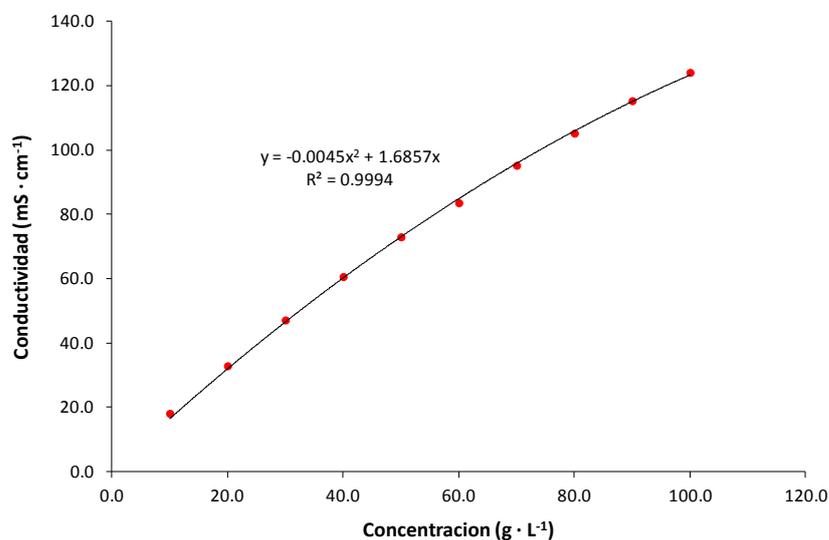


Figura 6.1. Relación entre la conductividad de la disolución y la concentración de NaCl en agua osmotizada.

También cabe destacar, que, para la mayoría de los parámetros analizados, la desviación estándar (DS) es muy elevada. Esto es debido a que la composición físico química del agua residual depende de varios factores, como la variedad de la aceituna procesada, su tiempo de cosecha y la duración de la etapa de fermentación (Pereira et al., 2006). Igualmente, la concentración de compuestos fenólicos depende de la variedad de la aceituna y del momento de su recolección (Kiai y Hafidi, 2014), así como de la duración del proceso de fermentación (Ryan et al., 1999). No obstante, el ratio compuestos fenólicos/DQO de las muestras analizadas resulta bastante más homogéneo, siendo su promedio 0.068 ± 0.007 mg ty eq/mg O₂.

A partir de la determinación de compuestos fenólicos totales mediante el método de Folin-Ciocalteu (Singleton et al., 1965), estimando la concentración en mg·L⁻¹ Tiroso eq, se puede estimar la DQO aportada por los compuestos fenólicos totales cuando estos se oxidan completamente. Considerando que para oxidar completamente un mol de tiroso se requieren 9.5

6. Resultados

moles de O₂, es decir, para oxidar 1 g de tirosol son necesarios 2.2 g de O₂, la DQO promedio aportada por los compuestos fenólicos supone alrededor de un 14 ± 6 % del valor de la DQO total de la salmuera. Asimismo, mediante dicha relación estequiométrica, también se estima que el máximo ratio compuestos fenólicos/DQO que se puede alcanzar es 0.455 mg ty eq/mg O₂, en el caso de que toda la DQO fuese aportada únicamente por compuestos fenólicos.

En la Tabla 6.2 se muestran los compuestos fenólicos que habitualmente están presentes en las aguas residuales procedentes del procesamiento de la aceituna. Estos compuestos son los que se seleccionaron para su determinación en el perfil fenólico de las muestras.

Tabla 6.2. Principales compuestos fenólicos presentes en las aguas residuales procedentes del procesamiento de la aceituna analizados mediante HPLC-MS.

Parámetro	PM (g·mol ⁻¹)	ESI negativo	λ _{max} (nm)	t _r (min)
Ácido gálico	170	169	270	2,00
Resorcinol	110	109	288	2,10
Hidroquinona	110	109	273	3,70
Ácido protocateúico	154	153	259,294	4,01
Hidroxitirosol	154	153,123	280	4,78
Tirosol	138	137	275	5,70
Catequina hidratada	290	289	230,278	6,90
Ácido cafeico	180	179	218,243,322	7,40
Ácido p-coumárico	164	163	311	8,40
Ácido felúrico	194	193	295,322	10,60
Ácido fenilacético	136	135	260	11,40
Ácido benzioco	122	121	229	11,50
Ácido siringico	198	197		
Vanilina	152	151		
Oleuropeína	540	539		

PM: Masa molar, ESI: Ionización por electrospray, λ_{max}: longitud de onda a la que se obtiene la máxima detección, t_r: tiempo de retención.

El análisis de todos estos compuestos fenólicos en las muestras de salmuera residual mostró que el hidroxitirosol (HTY) y el tirosol (TY) son los principales compuestos fenólicos presentes. Ambos compuestos se han detectado en todas las muestras analizadas, a diferencia de otros, como el ácido gálico y la catequina que tan solo fueron detectados en algunas ocasiones y a una concentración despreciable. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores, que también advirtieron que el hidroxitirosol y el tirosol son los principales compuestos fenólicos presentes en estas aguas residuales (Brenes et al., 1995) (Fendri et al., 2013) (Ferrer-Polonio et al., 2015). Como se ha comentado previamente en la introducción, apartado 4.1.3.2, durante el proceso de fermentación, algunos de los compuestos fenólicos se convierten en tirosol e hidroxitirosol, mientras que otros se degradan completamente. En la Figura 6.2 se muestra el perfil fenólico de una de las muestras de salmuera de fermentación analizadas, usando la hidroquinona como patrón interno.

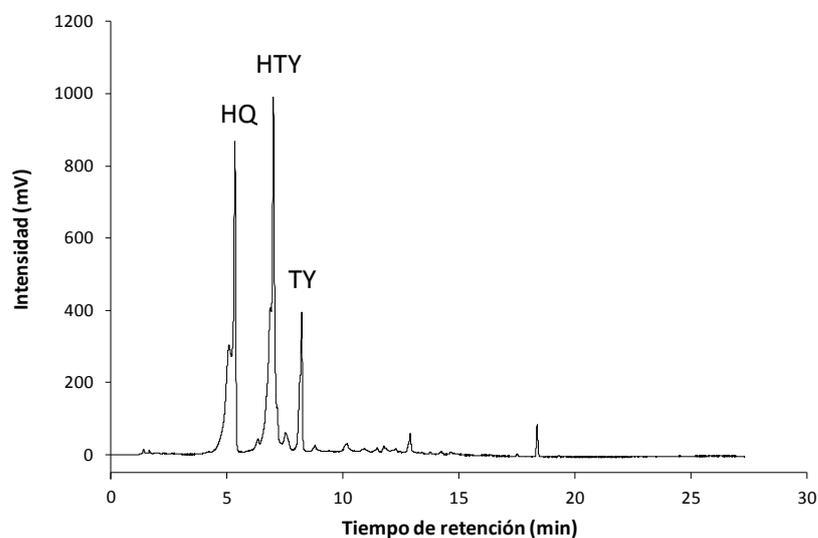


Figura 6.2. Perfil fenólico de una de las muestras de salmuera residual. HQ: hidroquinona; HTY: hidroxitirosol; TY: tirosol.

6. Resultados

Finalmente, la presencia de SST es un factor a tener en cuenta, ya que está compuesto por restos de la pulpa, pieles y huesos de la aceituna (Figura 6.3) que pueden dañar tanto el equipo como las membranas de UF. Asimismo, como se puede apreciar en la Figura 5.2, la mayor parte de estos sólidos en suspensión se concentran sobre la superficie de las muestras, formando un sobrenadante. De las 6 muestras analizadas en las que se estudió la fracción volátil y fija de los sólidos en suspensión, se determinó que la fracción volátil representaba alrededor del $87.1 \pm 1.7\%$ de los SST. Este porcentaje no coincide con el obtenido en la Tabla 6.1, pero se debe tener en cuenta que los SST, se determinaron para un mayor número de muestras. La concentración promedio de SST determinada para las 6 muestras en las que se estudió la fracción volátil y fija, fue de $516.3 \pm 163.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Figura 6.3. Restos de sólidos en suspensión presentes en las aguas residuales de salmuera de fermentación.

6.2. Ensayos de filtración

Como se puede observar en la Tabla 6.1, la concentración de SST tiene una gran variabilidad, habiéndose analizado aguas residuales de salmuera con una concentración comprendida entre $525.7 \pm 187.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $1740.5 \pm 173.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. De igual manera, la variabilidad de la turbidez es muy elevada, con valores comprendidos entre $328.0 \pm 160.0 \text{ NTU}$ y $422.7 \pm 36.3 \text{ NTU}$. Además, cabe destacar que el análisis de los SSV muestra que la fracción volátil representa alrededor del $87.1 \pm 1.7\%$ de los SST.

En la Tabla 6.3 se muestran los intervalos de eliminación de SST y turbidez al filtrar primero con un filtro de 60 μm y posteriormente con un filtro de 5 μm . Como se puede observar en dicha tabla, los intervalos de eliminación son muy amplios, en función de la cantidad de sólidos en suspensión presentes en las muestras. Para las muestras con menor concentración de SST y menor turbidez el porcentaje de eliminación es muy inferior (aproximadamente un 17% y un 5.6%, respectivamente) que para las muestras con mayor concentración de SST y mayor turbidez (aproximadamente un 89% y un 81%, respectivamente).

Tabla 6.3. Intervalos de eliminación de SST y turbidez al filtrar la salmuera residual del proceso de fermentación primero con el filtro de 60 μm y posteriormente con el filtro de 5 μm .

Filtro	Intervalo de eliminación promedio de SST ^a + DS ^b (%)	Intervalo de eliminación promedio de turbidez + DS (%)
60 μm	(17.2 \pm 2.6) – (88.8 \pm 3.6)	(5.6 \pm 1.7) – (80.7 \pm 2.1)
5 μm	(2.1 \pm 1.5) – (14.5 \pm 2.4)	(1.4 \pm 1.6) – (17.3 \pm 1.3)

^aSST: sólidos en suspensión totales; ^bDS: Desviación estándar.

Asimismo, se puede observar que la cantidad de sólidos en suspensión retenidos por el filtro de 5 μm siempre resulta muy inferior que los retenidos por el filtro de 60 μm . En la Tabla 6.3 se observa que prácticamente todos los SS retenidos lo son por el filtro de 60 μm . Esto puede ser debido a que, durante la filtración a 60 μm , los restos vegetales de las aceitunas forman rápidamente una torta sobre la superficie del filtro, ejerciendo una resistencia extra al paso de SS y actuando de capa filtrante. Además, cabe destacar que, para las muestras con una elevada cantidad de SS, el filtro de 60 μm se obturaba rápidamente al filtrar por gravedad, permitiendo tratar muy poco volumen de muestra y siendo necesaria su limpieza. En la Figura 6.4 se muestra parte de los SS retenidos por el filtro de 60 μm para una muestra de residuo de salmuera de fermentación con baja cantidad de SS.

6. Resultados



Figura 6.4. Sólidos en suspensión retenidos por el filtro de 60 μm para una muestra de salmuera de fermentación con baja cantidad de SST.

En base a la dificultad observada para filtrar por gravedad las muestras con un elevado contenido en SS, se consideró el uso de una bomba centrífuga, tal y como se muestra en la Figura 6.5.



Figura 6.5. Proceso de filtración de una muestra de salmuera de fermentación.

En la Tabla 6.4 se muestra la eliminación promedio de SST y turbidez para las muestras con mayor presencia de SS al realizar el filtrado con la bomba centrífuga. En dicha tabla se observa que los porcentajes de eliminación de SST y turbidez disminuyen cuando se realiza la filtración con bomba, ya que se fuerza el paso de corriente y también de sólidos. En este caso, se puede observar que la retención del filtro de 5 μm después de la filtración con el de 60 μm es prácticamente nula.

Tabla 6.4. Eliminación promedio de SST y turbidez para las muestras con mayor presencia de SS al realizar el filtrado con la bomba centrífuga primero con el filtro de 60 μm y después con el filtro de 5 μm .

Filtro	Eliminación promedio de SST ^a (%)	Desviación estándar (%)	Eliminación promedio de turbidez (%)	Desviación estándar (%)
60 μm	74.0	± 3.2	55.4	± 1.5
5 μm	0.0	-	0.1	-

^aSST: sólidos en suspensión totales

En la Tabla 6.5 se muestra la eliminación de SST y turbidez para las muestras con mayor concentración de SS al realizar el filtrado con y sin bomba centrífuga, realizando la filtración únicamente con el filtro de 5 μm .

Tabla 6.5. Eliminación de SST y turbidez para las muestras con mayor concentración de SS, usando únicamente el filtro de 5 μm , al realizar el filtrado con y sin bomba centrífuga.

Filtro 5 μm	Eliminación promedio de SST ^a (%)	DS ^b (%)	Eliminación promedio de turbidez (%)	DS (%)
Sin bomba	84.5	± 3.7	69.8	± 2.8
Con bomba	73.4	± 3.6	39.6	± 1.6

^aSST: sólidos en suspensión totales; ^bDS: Desviación estándar.

6. Resultados

En esta tabla se puede observar que los porcentajes de eliminación de SST y turbidez obtenidos con el filtro de 5 μm son inferiores a los obtenidos con el filtro de 60 μm . Esto puede ser debido a la diferente configuración de los filtros, produciéndose una mayor formación de torta sobre el filtro de malla de 60 μm que sobre el filtro de hilo bobinado de 5 μm .

Por tanto, en base a los resultados obtenidos se optó por realizar la filtración mediante la bomba centrífuga y únicamente con el filtro de 60 μm , succionando el agua residual desde el fondo, tal y como se muestra en la Figura 6.5, para evitar que el sobrenadante obture el filtro y rechazando el sobrenadante. A pesar de que los porcentajes de eliminación de SST y la turbidez disminuyen al realizar esta filtración con bomba centrífuga, el volumen de muestra filtrado sin requerir limpieza del filtro aumenta considerablemente. De igual manera, la filtración posterior con el filtro de 5 μm utilizando bomba carece de sentido, pues la retención es prácticamente nula.

Tras la filtración se obtiene una muestra libre de partículas gruesas, lo que evita que se puedan dañar los elementos de la planta de UF. En la Tabla 6.6 se muestran las características físicas de SST y turbidez de las 11 muestras filtradas a las condiciones descritas anteriormente.

Tabla 6.6. Sólidos en suspensión totales y turbidez de las muestras filtradas únicamente con el filtro de 60 μm y mediante la bomba centrífuga.

Parámetro	Valor promedio	DS ^b
Turbidez (NTU)	231.1	± 61.5
SST ^a ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	530.1	± 267.7

^aSST: sólidos en suspensión totales; ^bDS: Desviación estándar.

Además, el análisis de los SSV de las muestras filtradas, muestra que la fracción volátil representa más del 95.6% de los SST, obteniéndose incluso

casos en los que esta fracción supone prácticamente el 100% de los SST. Por tanto, se observó que la fracción de SSF tuvo una elevada retención con este tipo de filtros.

6.2.1. Determinación de los sólidos en suspensión retenidos por el filtro

La Tabla 6.7, presenta la caracterización de la muestra residual de salmuera de fermentación antes de la filtración a las condiciones óptimas (filtro de 60 μm y con bomba succionando el agua residual desde el fondo).

Tabla 6.7. Caracterización de la salmuera de fermentación utilizada para analizar los sólidos en suspensión retenidos con el filtro de 60 μm .

Parámetro	Valor promedio	DS ^b
pH	4.4	± 0.1
Conductividad	65.6	± 1.4
SST ^a ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1740.5	± 173.4
Turbidez (NTU)	397.5	± 5.5
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq)	952.9	± 29.1

^aSST: sólidos en suspensión totales; ^bDS: Desviación estándar.

Como se puede observar, esta muestra presentó una elevada concentración de SST, muy por encima del resto de muestras analizadas. Tras el proceso de filtrado, con una alimentación de 50 L, se obtuvo aproximadamente 1.2 litros de residuo sólido retenido. El aspecto del volumen retenido, y de ese mismo volumen transcurridas 24 horas, se presenta en la Figura 6.6. Como se puede observar, durante este tiempo los SS se compactaron en la superficie de la muestra formando un nuevo sobrenadante.

6. Resultados

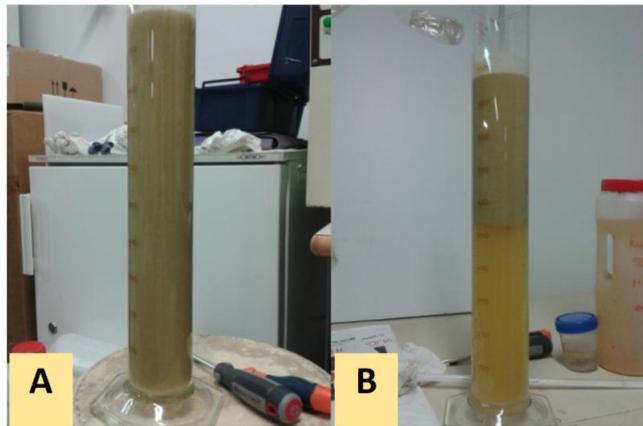


Figura 6.6. Aspecto que presentó el volumen retenido tras la filtración con el filtro de 60 μm y bomba centrífuga en el momento de su obtención (A) y aspecto que presentó 24 horas después (B).

El análisis de la humedad del volumen retenido (Figura 6.6 A), tras un secado en estufa a 105°C durante 72 horas, fue de aproximadamente un 87.3%. Además, el análisis del extracto del volumen retenido mostró que esta fracción presenta la misma conductividad, y la misma concentración de compuestos fenólicos que la muestra inicial.

En la Figura 6.7 y en la Figura 6.8 se muestra la conductividad y la concentración de compuestos fenólicos de los extractos obtenidos tras sucesivas extracciones por dilución y secados de los sólidos retenidos, tal y como se explicó en el apartado 5.6.2.2.

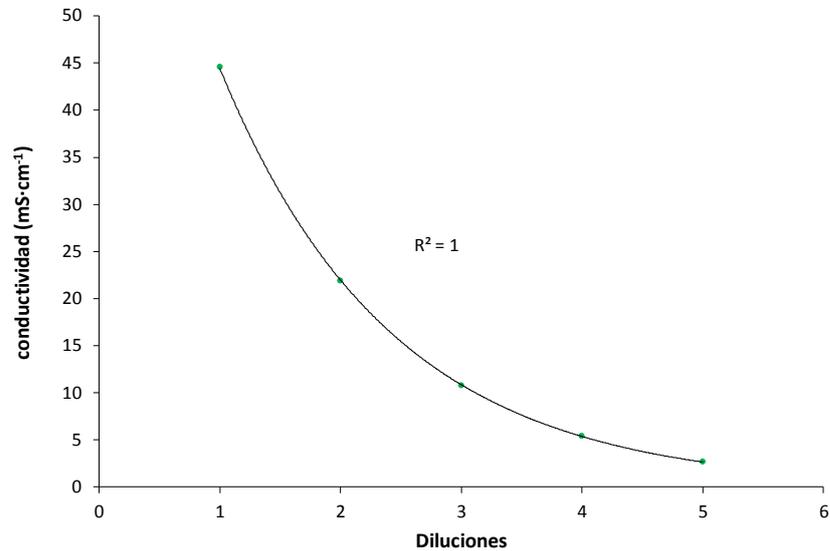


Figura 6.7. Conductividad de los extractos obtenidos tras sucesivas extracciones mediante diluciones 1:1 con agua osmotizada de los sólidos retenidos tras la filtración con el filtro de $60\ \mu\text{m}$ y bomba centrífuga.

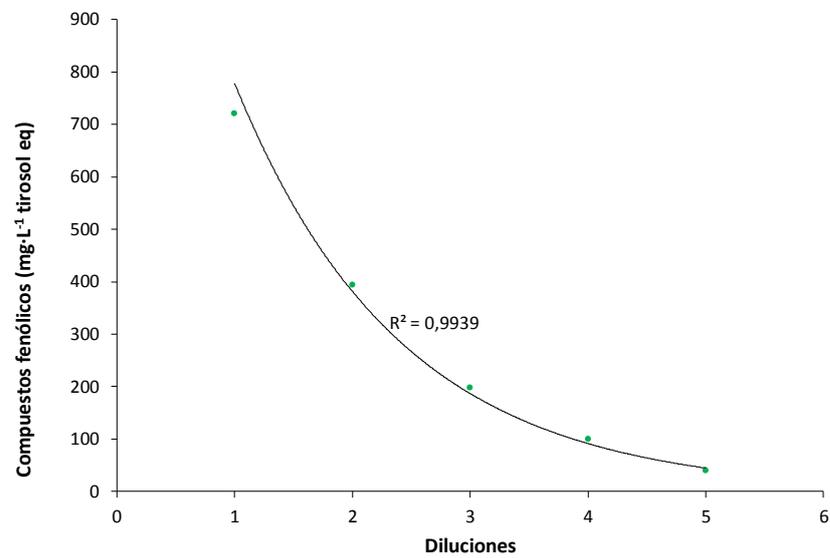


Figura 6.8. Concentración de compuestos fenólicos en los extractos obtenidos tras sucesivas extracciones mediante diluciones 1:1 con agua osmotizada de los sólidos retenidos tras la filtración con el filtro de $60\ \mu\text{m}$ y bomba centrífuga.

6. Resultados

Según se puede extraer de dichas figuras, tras la primera dilución, la concentración de compuestos fenólicos se redujo aproximadamente un 25%, mientras que la conductividad se redujo alrededor de un 32%. Sin embargo, se observó que, tras sucesivas extracciones, el comportamiento que presentaron las curvas obtenidas fue el típico de un proceso de dilución 1:1. Como se puede observar, tras la quinta extracción, tanto la conductividad como la concentración de compuestos fenólicos se redujeron en más de un 95%. La conductividad y la concentración de compuestos fenólicos del último extracto fue de $2.6 \pm 0.2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $40.2 \pm 1.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq. En la Figura 6.9 se muestra el aspecto que presentaron los sólidos retenidos tras la filtración a $0.45 \mu\text{m}$ y el secado.

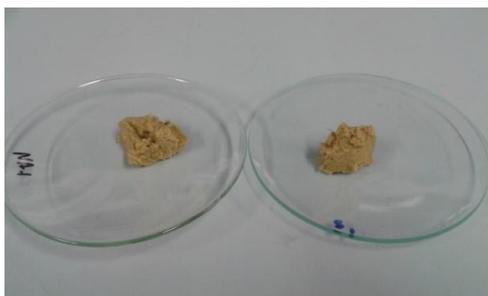


Figura 6.9. Aspecto de los sólidos retenidos tras la filtración a $0.45 \mu\text{m}$ y el secado, al finalizar la quinta extracción.

Finalmente, tras comparar la concentración de compuestos fenólicos obtenida tras la quinta dilución, con la obtenida tras un factor de dilución mayor (1:3) y un proceso de trituración, tal y como se comentó en el apartado 5.6.2.2, se observó que el extracto presentó la misma concentración de compuestos fenólicos. Esto indica que, en la matriz sólida, tras la quinta dilución, no hay presencia de compuestos fenólicos. De igual manera, la concentración de compuestos fenólicos totales en el extracto de la muestra inicial sometida al proceso de extracción con un factor de dilución de 1:3 y un proceso de trituración fue de $974.3 \pm 11.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq. Como se puede observar, en este caso, la concentración de compuestos fenólicos en este

extracto apenas aumento con respecto al extracto inicial, lo que vuelve a indicar que en la matriz sólida del residuo no hay presencia de compuestos fenólicos.

Los resultados obtenidos indican que las sales y los compuestos fenólicos están presentes en el residuo obtenido tras filtrar las muestras a 60 μm . Sin embargo, ambos están presentes en la fracción acuosa. Mediante sucesivos lavados con agua, se consiguió reducir la conductividad y la presencia fenoles en los residuos sólidos, obteniéndose un residuo sólido orgánico formado por restos de aceitunas.

6.3. Estudio de la variación del pH de las muestras

En la Tabla 6.8 se muestra la caracterización inicial de las muestras de agua residual sometidas a una variación de pH sin filtración previa.

Tabla 6.8. Caracterización de las muestras de salmuera de fermentación sometidas a una variación de pH sin filtración previa.

Parámetro	Valor promedio	Desviación estándar
pH	3.9	± 0.2
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	96.8	± 0.5
Color	0.670	± 0.009
Tamaño de partículas, 10% sal (d.nm)	457.7	± 87.6
Turbidez (NTU)	546.6	± 2.3
SST ^a ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	780.0	± 51.9
SSV ^b ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	670.7	± 46.1
SSF ^c ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	96.0	± 27.7
DQO soluble ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	14636	± 143
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq)	928.8	± 54.7
AAT ^d (mM Trolox eq)	13.4	± 0.6

^aSST: sólidos en suspensión totales; ^bSSV: sólidos en suspensión volátiles; ^cSSF: sólidos en suspensión fijos; ^dAAT: actividad antioxidante total.

6. Resultados

Como se puede apreciar, estas muestras tienen un pH ácido cercano a 4, con una conductividad superior al promedio de todas las muestras utilizadas a lo largo de esta Tesis Doctoral. Además, estas muestras presentan una elevada concentración de SST, cuya fracción volátil es mayoritaria frente a la fracción fija. La turbidez de estas muestras se encuentra por encima de la media, y el tamaño de partícula presenta un valor promedio de 457.7 ± 87.9 d.nm. Asimismo, la concentración de compuestos fenólicos es muy cercana al valor promedio, y observándose una actividad antioxidante total de 13.4 ± 0.6 mM de Trolox eq.

En las figuras siguientes se muestra la variación con el pH de los parámetros volumen decantado, tamaño de partícula, turbidez, sólidos en suspensión, conductividad, DQO, fenoles totales y actividad antioxidante, respectivamente.

Como se puede observar en la Figura 6.10, la variación del pH de la muestra tiene una gran influencia en la precipitación de las partículas en suspensión. Estos resultados muestran que la variación de pH produce la aparición de un volumen de decantado, apreciándose que se obtienen mayores volúmenes a pH extremos, tanto ácidos como básicos. El pH al cual se consigue decantar mayor cantidad de partículas en suspensión es a pH 9.

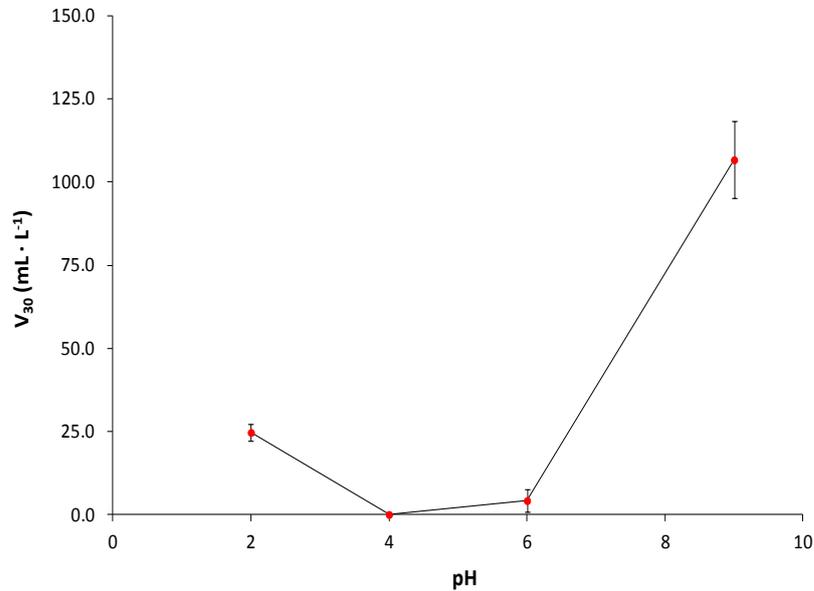


Figura 6.10. Volumen de sólidos en suspensión decantados, en función del pH, transcurridos 30 minutos desde la modificación del pH inicial de la salmuera residual.

En la Figura 6.11 se muestran las imágenes de los conos Imhoff tras el ensayo de decantación V30. Como se puede observar, la variación de pH en la muestra produce una variación en el color de la misma, oscureciéndose a medida que se aumenta el pH. Este cambio de coloración puede ser indicativo de que se está produciendo una oxidación de los compuestos fenólicos presentes en las muestras. Los compuestos fenólicos sufren una mayor degradación a pHs básicos, conservándose mejor en disoluciones ácidas. Diversos autores también han detectado que las aguas residuales procedentes de la elaboración de aceitunas de mesa estilo español presentan mayor coloración cuanto mayor es su alcalinidad (Parinos et al., 2007).

6. Resultados

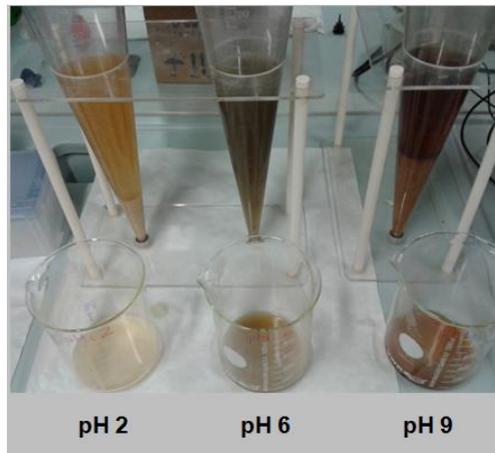


Figura 6.11. Aspecto y volumen decantado de las muestras de salmuera residuales a los 30 minutos desde la modificación del pH inicial.

La acidificación o alcalinización de las aguas residuales de salmuera favorece la formación de agregados, tal y como se puede comprobar en la Figura 6.12. En dicha figura se observa que los tamaños de las partículas presentes en los sobrenadantes de las muestras aumentan al variar el pH originario de las mismas. En estos resultados sólo se representa el mayor tamaño de partícula detectado por el equipo Zetasizer Nano ZS90 a las condiciones de medida descritas en el apartado 5.5.4, ya que, al tratarse de un agua residual de un proceso industrial, el equipo detecta mucha polidispersión en las muestras.

A pH 9 se observa el mayor tamaño de partícula, lo que favorece la precipitación de las partículas en suspensión. Éste resultado está correlacionado con los resultados de la V_{30} obtenidos.

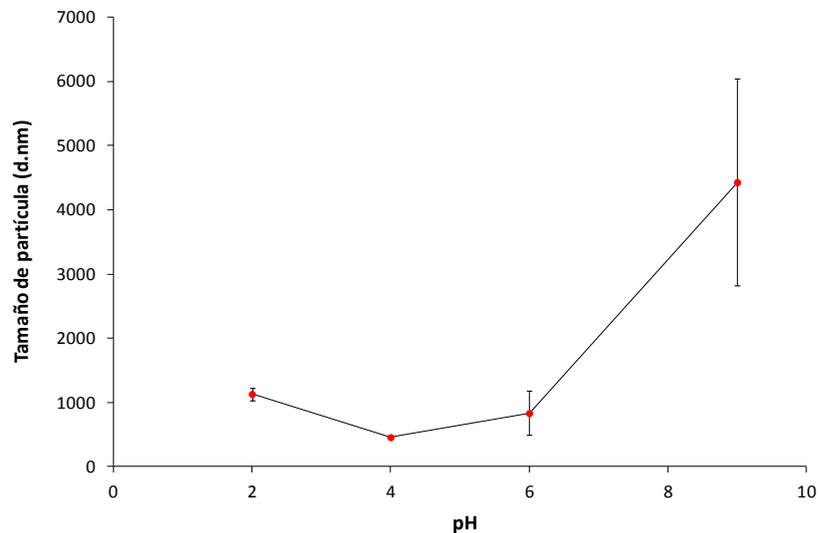


Figura 6.12. Mayor tamaño de partícula detectado en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.

En la Figura 6.13 y en la Figura 6.14 se observa también que el sobrenadante con menor turbidez y menor concentración de SST, se obtiene al mayor pH ensayado. Al variar el pH de las muestras se reduce considerablemente su turbidez, pasando de una disminución del $58.7\% \pm 4.6\%$ a pH 2 a un $98.7\% \pm 0.9\%$ a pH 9.

La concentración de SST y SSV (Figura 6.14) al modificar el pH presentó también una gran reducción, superior al 50%. La eliminación de SST y SSV a pH 2 fue de $54.9\% \pm 6.2\%$ y $50.7\% \pm 6.3\%$, respectivamente, mientras que a pH 9 fue de $67.7\% \pm 6.8\%$ y $88.7\% \pm 3.6\%$, respectivamente. Visualmente, se observó una muestra muy cristalina a pH 9, aunque, como se ha mencionado, presentaba una tonalidad oscura.

A pH 6 se observó que los SS, tanto totales como volátiles, prácticamente no son eliminados. Sin embargo, sí que se apreció una disminución en la turbidez de las muestras.

6. Resultados

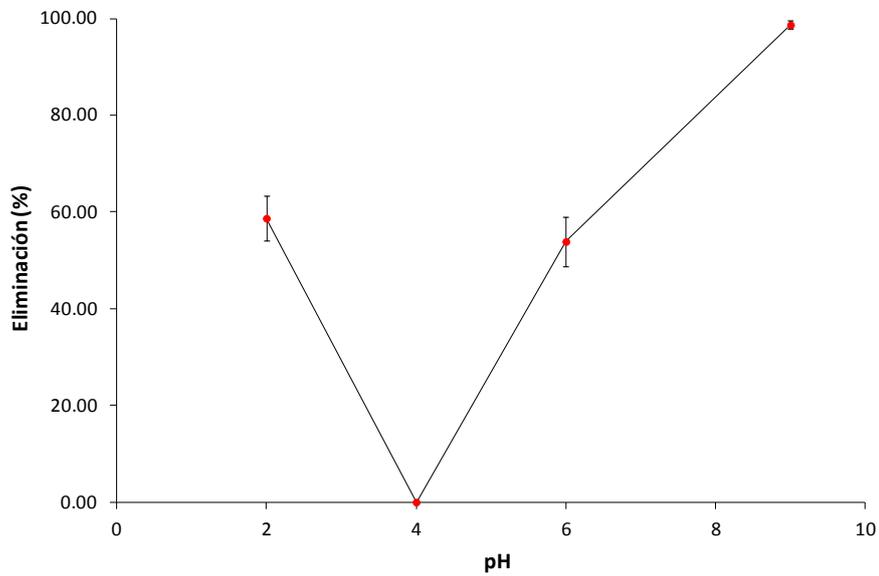


Figura 6.13. Porcentaje de eliminación de turbidez en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.

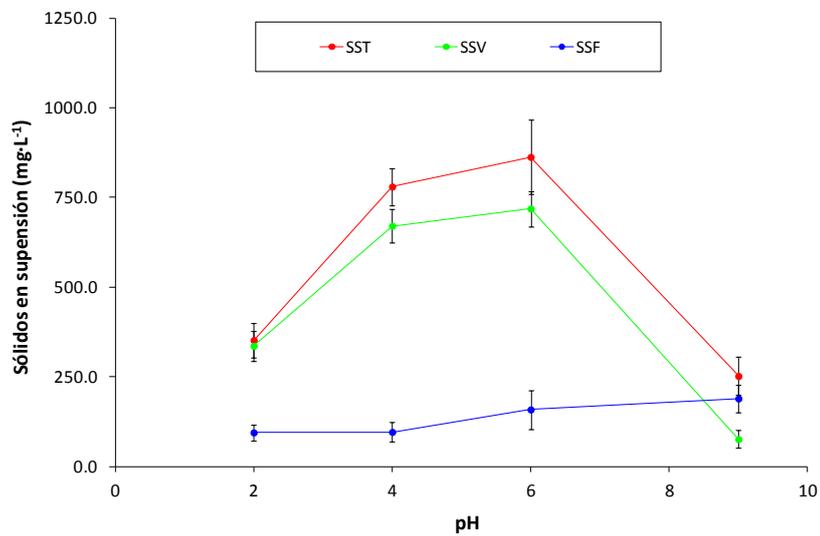


Figura 6.14. Concentración de sólidos en suspensión totales (SST), sólidos en suspensión volátiles (SSV) y sólidos en suspensión fijos (SSF) en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.

Asimismo, y según se extrae de estos resultados, mediante la variación de pH se eliminan principalmente SSV, ya que no se observa eliminación de los SSF. La concentración de SSF aumentó ligeramente a pH neutro y alcalino. Sin embargo, este aumento podría estar relacionado con la ligera disminución que se observó en la conductividad de la muestra a estos valores de pH (Figura 6.15).

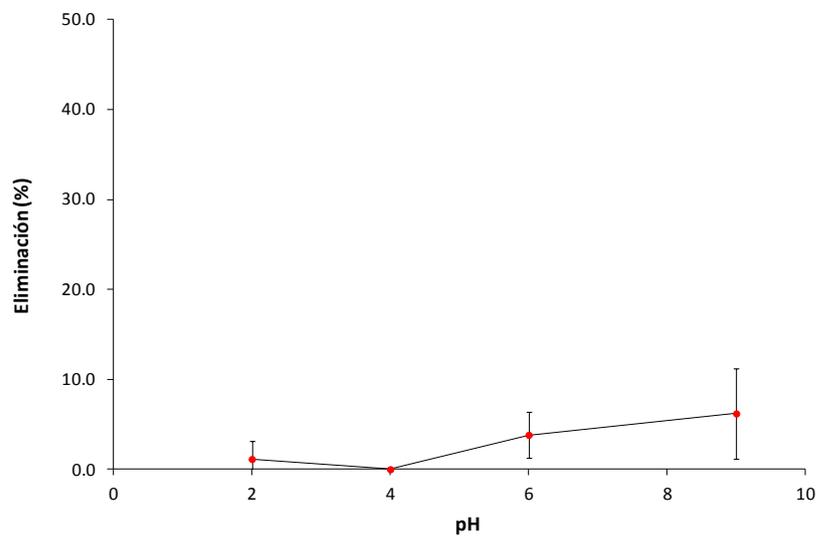


Figura 6.15. Porcentaje de eliminación de la conductividad en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.

La conductividad apenas varió con el pH, apreciándose un ligero descenso a pH=9, con una reducción aproximada de un 6%. Sin embargo, teniendo en cuenta que se ha añadido NaOH, la conductividad debería haber aumentado ligeramente. Esto indica que podría estar produciéndose una interacción entre los iones y otras partículas de la muestra, de manera que dicha interacción reduzca la conductividad de la muestra, y a su vez aumente la concentración de partículas no volátiles en el seno del sobrenadante. Las partículas cargadas se rodean de iones, formando flóculos que pueden precipitar.

6. Resultados

En la Figura 6.16, se observa que la variación en el pH de la muestra apenas tiene influencia en la concentración de la DQO disuelta, mientras que en la Figura 6.17, sí que se observa que tiene influencia en la concentración de compuestos fenólicos, reduciéndose dicha concentración cerca de un 40% a pH alcalino. Esto es debido a que los compuestos fenólicos en ambiente alcalino tienden a oxidarse en forma de quinonas.

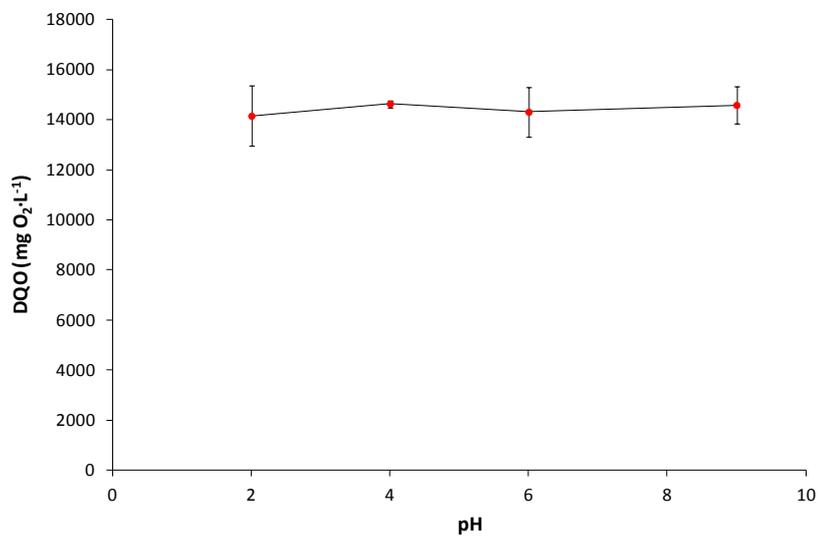


Figura 6.16. DQO en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.

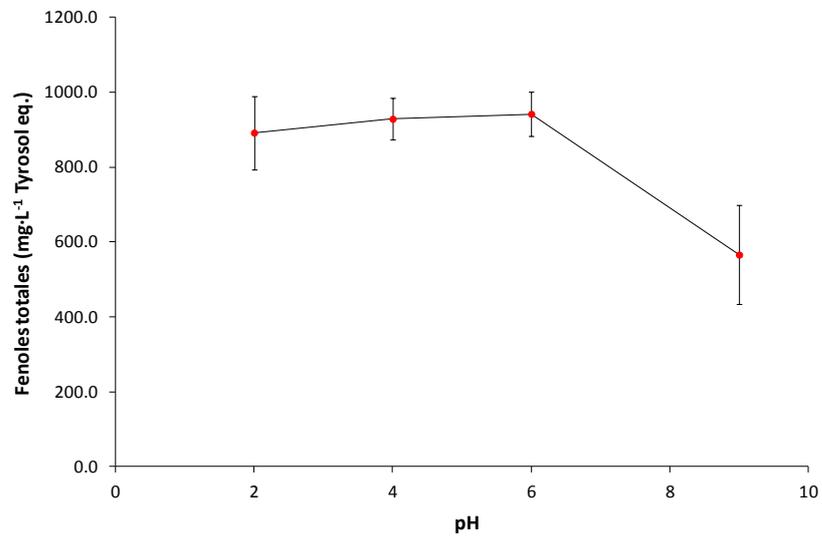


Figura 6.17. Concentración de compuestos fenólicos totales en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.

Acorde con los resultados obtenidos en la Figura 6.17, se puede observar en la Figura 6.18, que la disminución de compuestos fenólicos en la muestra reduce, como es de esperar, su actividad antioxidante.

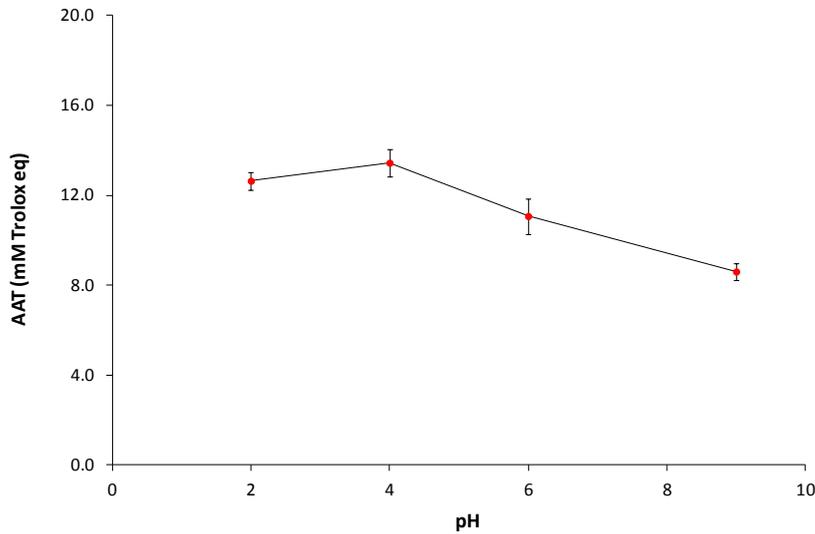


Figura 6.18. Actividad antioxidante total en los sobrenadantes obtenidos al modificar el pH de las muestras de salmuera residual.

Finalmente, se puede extraer de los resultados que, a pH alcalino, se forman agregados de mayor tamaño, consiguiéndose con ello, la mejor reducción de sólidos en suspensión y turbidez, y obteniéndose, por tanto, un mayor volumen de sólidos decantados. Sin embargo, a este pH los compuestos fenólicos se degradan, reduciendo la concentración y la actividad antioxidante de las muestras. Por ello, y teniendo en cuenta el objetivo de la presente Tesis Doctoral, el tratamiento alcalino pierde interés en detrimento de un tratamiento ácido.

6.4. Caracterización membranas de UF

En la Figura 6.19 se representa un ejemplo de la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo obtenido a distintas presiones, cuando se utiliza agua osmotizada como alimentación, para uno de los recortes de la membrana UP005 utilizados.

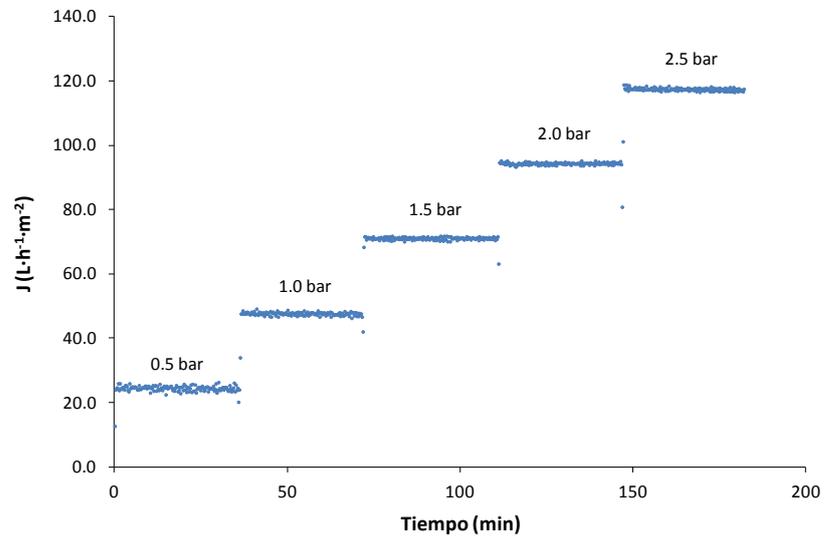


Figura 6.19. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a distintas presiones para uno de los recortes de la membrana UP005 utilizando como alimentación agua osmotizada a 25°C.

A partir de los valores de la densidad de flujo de permeado obtenidos en el estado estacionario para cada presión transmembranal se obtiene la permeabilidad hidráulica para cada recorte de cada una de las membranas, del modo descrito en el apartado 5.6.3.2 (Figura 6.20 y Figura 6.21).

6. Resultados

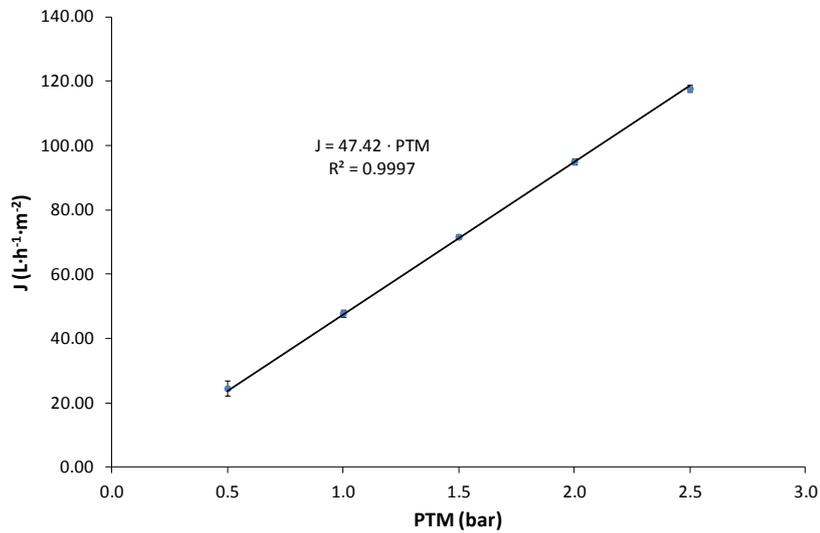


Figura 6.20. Permeabilidad hidráulica con agua osmotizada a 25 °C para uno de los recortes de membrana UP005.

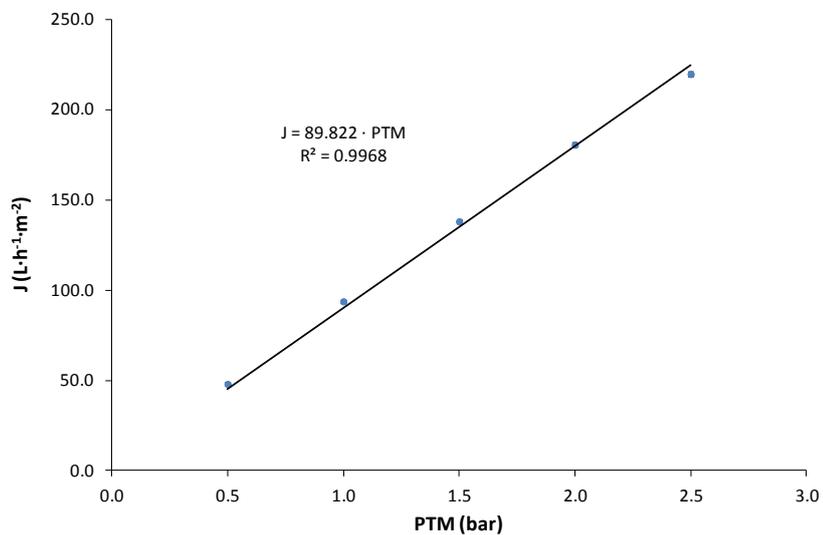


Figura 6.21. Permeabilidad hidráulica con agua osmotizada a 25 °C para uno de los recortes de membrana UH030.

La permeabilidad hidráulica promedio con agua osmotizada a 25 °C obtenida para los distintos recortes utilizados, en la presente Tesis Doctoral, se muestran en la Tabla 6.9. Como cabe esperar, la permeabilidad hidráulica de la membrana UH030 es superior a la de la membrana UP005, debido a su mayor MWCO. Además, todos los recortes utilizados cumplen con las especificaciones dadas por el fabricante, que indican que la permeabilidad hidráulica de la membrana UP005 a 20 °C debe ser superior a 10 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ y la de la membrana UH030 debe ser superior a 35 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹.

Tabla 6.9. Permeabilidad hidráulica promedio obtenida con agua osmotizada a 25 °C para los distintos recortes utilizados de las membranas de ultrafiltración UP005 y UH030.

Membrana	Permeabilidad hidráulica (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	^a DS
UP005	32.12	± 10.71
UH030	95.84	± 10.87

^aDS: Desviación estándar.

Como se puede observar, la permeabilidad hidráulica de los recortes de ambas membranas utilizadas presentó una elevada variabilidad. Esta variabilidad puede deberse al pequeño tamaño de los recortes de membrana utilizados, y a que la densidad de la capa activa de la membrana no es completamente uniforme.

6.5. Ensayos de UF a recirculación completa empleando como alimentación la salmuera de fermentación

Los recortes utilizados en estos ensayos presentaron una permeabilidad hidráulica con agua osmotizada a 25 °C de 45.48 ± 4.01 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ para la membrana UP005 y 95.84 ± 10.87 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ para la membrana UH030, a excepción del recorte de la membrana UP005 utilizado en

6. Resultados

los resultados que se muestran en el apartado 6.5.5, que procedió de un nuevo folio de membranas y mostró una permeabilidad hidráulica inferior.

La caracterización promedio de las muestras de salmuera residual utilizadas durante esta etapa de ensayos, a excepción de las empleadas en los ensayos del apartado 6.5.5, se presenta en la Tabla 6.10. Estas muestras fueron previamente filtradas con el filtro de 60 μm . Como puede observarse, los valores de los parámetros analizados durante estos ensayos se encuentran dentro de los rangos obtenidos para todas las muestras analizadas durante la presente Tesis Doctoral. No obstante, cabe destacar que los valores de conductividad y DQO se encuentran por encima de la media. Sin embargo, la concentración de compuestos fenólicos es muy similar, así como la concentración de hidroxitirosol y tirosol. El ratio compuestos fenólicos/DQO promedio en estas muestras es de $0.065 \pm 0.004 \text{ mg ty eq/mg O}_2$.

Tabla 6.10. Caracterización promedio de las muestras utilizadas durante los ensayos de ultrafiltración a recirculación completa.

Parámetro	Valor promedio	Desviación estándar
pH	4.0	± 0.2
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	87.0	± 11.1
Color	0.649	± 0.085
Turbidez (NTU)	227.9	± 74.9
SST ^a ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	400.9	± 94.3
DQO soluble ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	16179	± 3494
Cl^- ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	39766	± 5842
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tyrosol eq)	1066.4	± 292.3
Hidroxitirosol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	472.0	± 383.1
Tirosol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	74.3	± 52.3

^aSST: Sólidos en suspensión totales

El apartado 6.5.5 supone un caso particular dentro de este bloque de ensayos, debido a que se utilizaron recortes de membrana provenientes de un

nuevo folio con una menor permeabilidad hidráulica y se recibieron nuevas muestras con una concentración muy inferior de DQO y de compuestos fenólicos. Estas muestras y recortes de membrana son las mismas que se emplearon en los ensayos del apartado 6.6, por lo que el apartado 6.5.5 sirve de enlace con el apartado 6.6.

6.5.1. Estudio de la densidad de flujo de permeado

En la Figura 6.22 y en la Figura 6.23 se muestra la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para todas las condiciones de operación ensayadas en ambas membranas, UP005 y UH030, respectivamente.

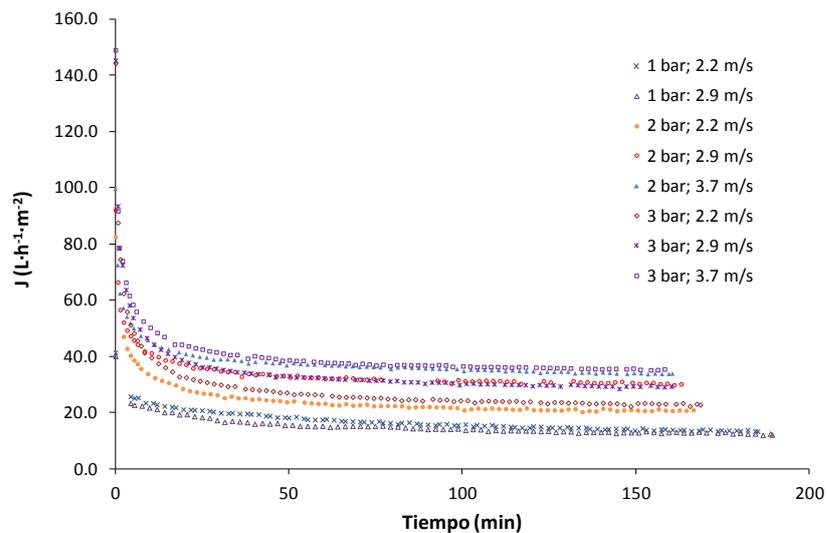


Figura 6.22. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para todas las condiciones de operación ensayadas a 25 °C con la membrana UP005 utilizando como alimentación la salmuera de fermentación filtrada.

6. Resultados

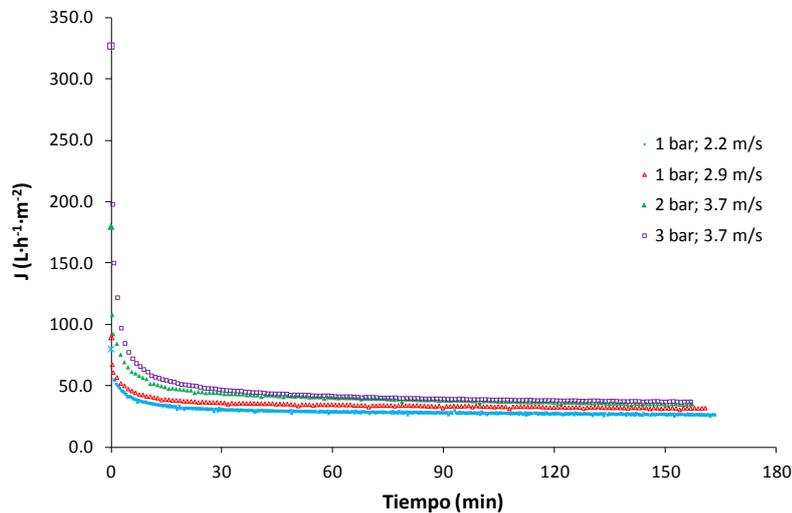


Figura 6.23. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para todas las condiciones de operación ensayadas a 25 °C con la membrana UH030 utilizando como alimentación la salmuera de fermentación filtrada.

Como se puede observar, la evolución presenta un comportamiento similar en todos los casos y en ambas membranas, con una fuerte caída en los primeros minutos del ensayo, seguida de una disminución más uniforme y gradual hasta alcanzar el estado estacionario.

Esta evolución que se observa es el comportamiento típico que se suele producir durante un proceso de UF. En él, la fuerte caída de la densidad de flujo de permeado inicial se debe a un fenómeno de ensuciamiento por bloqueo de poros y el posterior descenso gradual de la densidad de flujo, que es causado por la acumulación de moléculas sobre la superficie de la membrana, formando una capa gel (R W Field et al., 1995) (Ho y Zydney, 2000).

Como cabe esperar, y según se observa en ambas figuras, al aumentar la PTM, la caída del flujo de permeado en los primeros minutos resulta mayor (Ho y Zydney, 2000). Esto se debe a que el mayor flujo inicial generado por la

mayor PTM permite el paso de más agua a través de la membrana, antes de que el fenómeno de polarización por concentración se desarrolle por completo (Chen y Kim, 2006). Asimismo, la presencia de compuestos fenólicos en el agua residual tiende a causar ensuciamiento por bloqueo de poros en las membranas de polietersulfona, debido a su afinidad polar con este tipo de material (Cassano et al., 2011). Por tanto, teniendo en cuenta estas observaciones, al aumentar la presión parece que se produce un mayor ensuciamiento por bloqueo de poros.

Si se comparan ambas membranas, se observa que la densidad de flujo de permeado inicial para la membrana UH030 resulta mayor que la de la membrana UP005 para las mismas condiciones de operación ensayadas. Esto es debido al diferente MWCO de las membranas, siendo mayor para la membrana UH030. Sin embargo, la caída de flujo para la membrana UH030 es superior a 2 y 3 bares respecto a la membrana UP005, obteniéndose caídas similares para 1 bar. Esto indica que, a elevadas PTM, la membrana UH030 sufre un mayor ensuciamiento por bloqueo de poros.

En la Tabla 6.11 se puede observar el porcentaje de caída de la densidad de flujo de permeado a lo largo del ensayo para las distintas condiciones de operación ensayadas.

Tabla 6.11. Porcentaje de reducción de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos realizados a recirculación completa con las membranas UP005 y UH030 a las distintas condiciones de operación estudiadas hasta alcanzar el estado estacionario.

PTM ^b (bar)	VFT ^a (m·s ⁻¹)		2.2		2.9		3.7	
	UP005	UH030	UP005	UH030	UP005	UH030	UP005	UH030
1	69.02	66.30	68.97	64.42	-	-	-	-
2	74.91	-	69.83	-	65.21	80.56	-	-
3	85.38	-	79.98	-	76.40	88.63	-	-

^aVFT: Velocidad de flujo tangencial; ^bPTM: Presión transmembranal.

Como puede comprobarse en esta tabla, se confirma que la caída de la densidad de flujo de permeado aumenta significativamente a medida que aumenta la PTM aplicada. A medida que aumenta la PTM hay un mayor transporte de las moléculas de soluto hacia la superficie de la membrana causado por la fuerza impulsora, provocando una mayor disminución en el flujo de permeado. Sin embargo, tal y como cabe esperar, la tendencia observada a medida que la VFT aumenta es opuesta, es decir, a medida que aumenta la VFT la caída de la densidad de flujo permeado disminuye (Tabla 6.11). Esto es debido a la que la tensión de cizallamiento causada a elevadas VFT puede reducir la polarización por concentración y la precipitación del soluto, reduciendo, por tanto, el ensuciamiento por formación de torta o capa gel (Lin et al., 2005).

Como se puede observar en la Figura 6.24, los valores de la densidad de flujo de permeado estacionario alcanzados a las 2.5 horas de comenzar los ensayos resultan bajos debido al ensuciamiento que sufren ambas membranas. Si se comparan los resultados entre ambas membranas, se comprueba que, para las mismas condiciones de operación, el flujo de permeado estacionario es superior para la membrana UH030. Esta diferencia se aprecia sobre todo a 1 bar, igualándose los valores para PTMs superiores. A baja presión, el transporte convectivo de moléculas de soluto hacia la superficie de la membrana es menos intenso. Por lo tanto, la polarización por concentración y el ensuciamiento son menores y la densidad de flujo de permeado más alto se obtiene con la membrana con mayor MWCO. Sin embargo, a 2 y 3 bares la densidad de flujo de permeado estacionario resulta similar para ambas membranas, lo que indica, nuevamente, un mayor ensuciamiento de la membrana UH030.

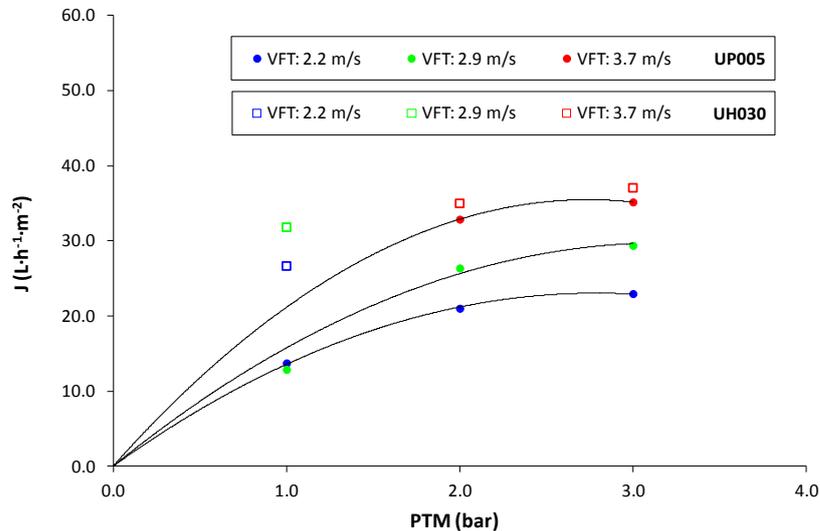


Figura 6.24. Valores de la densidad de flujo de permeado en el estado estacionario para ambas membranas, UH030 (□) y UP005 (●) a las diferentes condiciones de operación ensayadas. PTM: presión transmembranal; VFT: Velocidad de flujo tangencial.

Asimismo, se observa que para una VFT fija, un aumento de la PTM se traduce en un incremento de la densidad de flujo de permeado. Sin embargo, se observa que un incremento de la PTM de 2 a 3 bar genera una menor diferencia entre los flujos de permeado obtenidos (Figura 6.24). Este hecho indica que las condiciones de operación están cerca de la zona de flujo crítico (Bacchin et al., 2006) (Field y Pearce, 2011). En esta región, si la PTM aumenta, se produce un aumento de la concentración de partículas en la capa límite de la membrana que hace que la densidad de flujo de permeado no aumente (Miller et al., 2014). La alta concentración de solutos en la salmuera de fermentación de aceituna de mesa hace que el fenómeno de concentración por polarización sea importante, aumentando la concentración sobre la superficie de la membrana y afectando al desarrollo de la capa gel. Por lo tanto, el efecto de la PTM y VFT en la polarización por concentración es significativo (Mondal et al., 2011).

De igual manera, Figura 6.24, se observa que para una PTM fija, conforme aumenta la VFT también aumenta la densidad de flujo de permeado. Esto es debido a que, tal y como se explicó anteriormente, el aumento de la VFT reduce la deposición de soluto sobre la superficie de la membrana, así como el efecto de la polarización por concentración. No obstante, se observa que a 1 bar el efecto de la VFT es menor, obteniéndose a esta presión valores de flujo de permeado similares independientemente de la VFT. Este hecho podría deberse, probablemente, a que, a esa PTM, el efecto de la polarización por concentración es muy reducido.

A partir de los resultados de las densidades de flujo de permeado obtenidas en el intervalo de VFT y PTM ensayado se puede afirmar que la VFT tiene una mayor influencia en la densidad de flujo de permeado que la PTM. Además, los mayores valores de densidad de flujo de permeado se obtuvieron a 3 bar y $3,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, para ambas membranas, siendo los valores de la densidad de flujo de permeado de $37.1 \pm 0.2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ para la membrana UH030 y $35.2 \pm 0.1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ para la membrana UP005.

6.5.2. Estudio de los protocolos de limpieza de las membranas

A modo de ejemplo, en la Figura 6.25 se muestra el aspecto de la membrana UP005 durante el ensayo de UF de la salmuera de fermentación previamente filtrada a $60 \mu\text{m}$, realizado a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

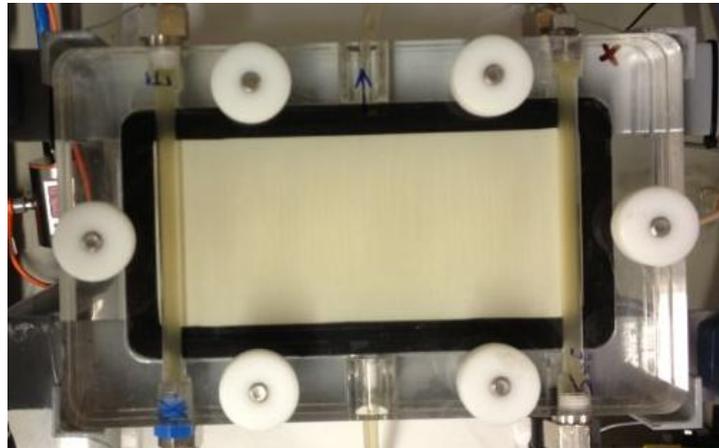


Figura 6.25. Aspecto de la membrana UP005, durante la ultrafiltración a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de la salmuera de fermentación previamente filtrada a $60 \text{ }\mu\text{m}$,

En la Figura 6.26, se muestra el porcentaje de recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana para cada protocolo de limpieza y membrana ensayados. Como se puede observar, el promedio de recuperación de la membrana UP005 tras el protocolo de limpieza PL1_UF fue del $95.5\% \pm 2.2\%$. Sin embargo, se observó que en el periodo de tiempo que transcurría entre la finalización de la limpieza y el inicio del siguiente ensayo, la permeabilidad hidráulica de la membrana aumentó. Tras este tiempo en remojo en agua osmotizada, la recuperación de la permeabilidad hidráulica de esta membrana aumentó hasta el $99.2\% \pm 1.4\%$ (ver Figura 6.26). Tras este protocolo de limpieza, las condiciones de operación para las que menor recuperación de la permeabilidad hidráulica de esta membrana se obtuvieron fueron a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, con un 93.8%. Sin embargo, antes del siguiente ensayo la recuperación fue del 97.3%.

6. Resultados

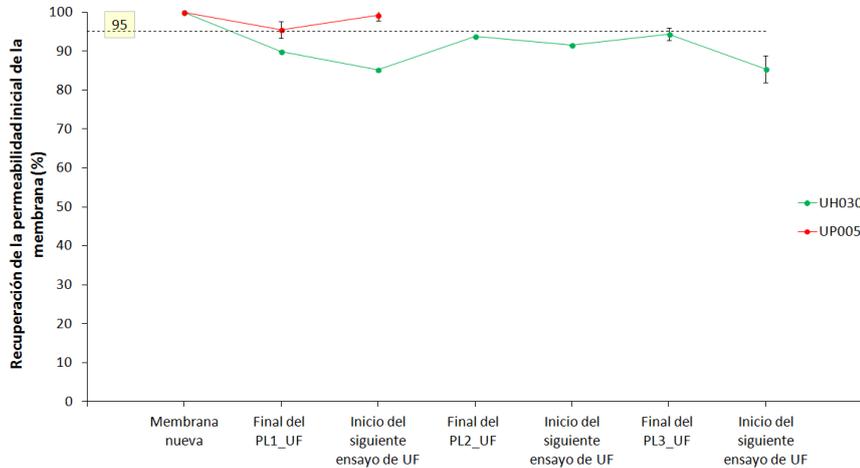


Figura 6.26. Recuperación promedio de la permeabilidad hidráulica de las membranas de ultrafiltración después de los diferentes protocolos de limpieza aplicados (PL1_UF, PL2_UF y PL3_UF) tras los ensayos a las diferentes condiciones de operación.

En el caso de la membrana UH030, la recuperación de la permeabilidad inicial tras el protocolo de limpieza PL1_UF, mostró un valor reducido, inferior al 90%. Esto hizo necesario modificar las condiciones de la limpieza química, con el objetivo de mejorar la recuperación, aplicando el PL2_UF. Mediante este nuevo protocolo se consiguió mejorar la recuperación de la membrana, pero hasta valores inferiores al 95% (límite para considerar que la recuperación hidráulica de la membrana es óptima). Además, tal y como se puede observar en la Figura 6.26, tras realizar el protocolo de limpieza, la permeabilidad descendió durante el periodo de tiempo en el que la membrana estuvo sumergida en agua hasta el inicio del ensayo siguiente.

Debido a esto, se decidió aumentar nuevamente el tiempo de limpieza con los reactivos químicos y la temperatura de las disoluciones a 30 minutos y 40°C, respectivamente (protocolo de limpieza PL3_UF). Mediante este nuevo protocolo de limpieza, se consiguió alcanzar valores de recuperación de la permeabilidad hidráulica superiores al 95%. Sin embargo, tal y como se observa en la Figura 6.26, transcurrido un tiempo entre un ensayo y otro, con

la membrana sumergida en agua osmotizada, el descenso de la permeabilidad hidráulica de la membrana fue notable, observándose que la membrana UH030 no llega a recuperar su permeabilidad inicial.

Por todo ello, se puede concluir que el ensuciamiento de la membrana UH030 fue más severo y resultó más difícil de eliminar. Por lo tanto, es posible que esta membrana sufra un ensuciamiento irreversible mayor que la membrana UP005 (Field y Pearce, 2011).

A pesar de que la membrana UH030 es más hidrófila que la UP005, el ensuciamiento de esta membrana fue más severo y el protocolo de limpieza menos eficaz, lo que puede deberse a varios factores. Por un lado, según se extrae de la bibliografía, la rugosidad de la membrana UH030 es mayor que la de la membrana UP005 (Luján-Facundo et al., 2015), lo que facilita un ensuciamiento más severo en la membrana UH030 y al mismo tiempo dificulta la eliminación de las incrustaciones sobre la superficie de la misma (Vatanpour et al., 2014). Además, como se ha mencionado anteriormente, los compuestos fenólicos tienen un cierto grado de afinidad con las membranas de PES (Cassano et al., 2011). Este grado de afinidad resulta mayor cuanto más hidrofílica es la membrana, como indican (Ulbricht et al., 2009), pues la terminación OH de los compuestos fenólicos favorece la interacción con la superficie de la membrana por medio de enlaces de hidrógeno y, por tanto, esta interacción puede favorecer el ensuciamiento de la membrana. Asimismo, el tamaño de poro de la membrana UH030 es mayor que el de la membrana UP005, lo que también puede favorecer el ensuciamiento por bloqueo de poros. Este tipo de ensuciamiento es más difícil de eliminar mediante el protocolo de limpieza química establecido. Por otro lado, el descenso de la permeabilidad hidráulica de la membrana tras un tiempo sumergida en agua osmotizada, puede deberse a que las impurezas no se eliminaron completamente de la superficie y el interior de los poros de esta membrana, tras los protocolos de limpieza, sino que evolucionaron provocando una disminución adicional en la permeabilidad.

6.5.3. Caracterización de los permeados

En este apartado se muestran los índices de eliminación a la turbidez y el color, así como el rechazo a los compuestos fenólicos, la DQO y la conductividad obtenidos en los ensayos de UF, para ambas membranas, a las diferentes condiciones de operación ensayadas.

En la Tabla 6.12 se recogen los porcentajes de eliminación de la turbidez para ambas membranas y a las distintas condiciones de operación consideradas.

Tabla 6.12. Porcentajes de eliminación de la turbidez para las membranas de ultrafiltración, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.

PTM ^b (bar)	VFT ^a (m·s ⁻¹)	2.2		2.9		3.7	
		UP005	UH030	UP005	UH030	UP005	UH030
1		99.7	99.8	99.9	99.8	-	-
2		99.7	-	100.0	-	99.6	99.6
3		99.4	-	99.3	-	99.3	99.7

^aVFT: Velocidad de flujo tangencial; ^bPTM: Presión transmembranal.

Como se puede comprobar en la Tabla 6.12, la eliminación de la turbidez en las muestras de salmuera residual de fermentación para todas las condiciones de operación ensayadas es superior al 99%. Este hecho se debe a que el tamaño de poro de las membranas es muy pequeño, impidiendo el paso de las moléculas y partículas más grandes y reduciendo significativamente la turbidez de las muestras. Mediante estas membranas, la turbidez se ha conseguido reducir a valores por debajo de 1.4 NTU. Asimismo, la eliminación de los SST es completa, puesto que las partículas que puedan atravesar la membrana no serán retenidas

por los filtros de microfibras de vidrio MFV3 (diámetro de poro de $1.2 \mu\text{m}$), utilizados para determinar la concentración de SST.

Como se puede ver en la Figura 6.27, la muestra de permeado que se obtiene tiene un aspecto visual cristalino y transparente, en comparación al aspecto que presenta el alimento.

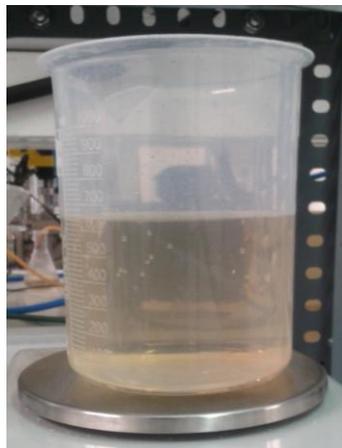


Figura 6.27. Aspecto de la muestra de permeado de la ultrafiltración de la salmuera residual obtenida con la membrana UP005 a 2 bar y $3.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la Tabla 6.13 se recogen los porcentajes de eliminación del color para ambas membranas y a las distintas condiciones de operación consideradas.

6. Resultados

Tabla 6.13. Porcentajes de eliminación del color para las membranas de ultrafiltración, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.

PTM ^b (bar)	VFT ^a (m·s ⁻¹)	2.2		2.9		3.7	
		UP005	UH030	UP005	UH030	UP005	UH030
1		66.4	79.1	67.1	78.9	-	-
2		66.1	-	78.7	-	76.8	81.5
3		82.8	-	77.7	-	78.8	81.9

^aVFT: Velocidad de flujo tangencial; ^bPTM: Presión transmembranal.

Como se puede apreciar también en la Tabla 6.13, el permeado que se obtiene posee todavía color, un cierto tono amarillento, a pesar de haberse reducido éste entre un 66-83% aproximadamente, dependiendo de la membrana y las condiciones de operación. Según se observa en la Tabla 6.13, la reducción de color fue ligeramente superior para la membrana UH030. Para esta membrana la eliminación de color fue muy similar para las diferentes condiciones de operación consideradas, en torno al 80%. No obstante, para la membrana UP005, se observa que la eliminación de color sí se ve influenciada por las condiciones de operación, aumentando dicha eliminación en la zona de flujo crítico (2 y 3 bar), probablemente debido al mayor ensuciamiento. En dichas condiciones se obtiene una eliminación de color similar para ambas membranas.

A pesar de que la membrana UH030 tiene un mayor MWCO, su rechazo a los compuestos que colorean la muestra es ligeramente superior. Esto puede deberse, como se ha comentado anteriormente, a que esta membrana sufre un mayor grado de ensuciamiento, que puede contribuir al rechazo de esos compuestos.

En la Tabla 6.14 se recogen los porcentajes de rechazo a la conductividad para ambas membranas y a las distintas condiciones de operación ensayadas.

Tabla 6.14. Porcentajes de eliminación de la conductividad para las membranas de ultrafiltración, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.

PTM ^b (bar)	VFT ^a (m·s ⁻¹)	2.2		2.9		3.7	
		UP005	UH030	UP005	UH030	UP005	UH030
1		7.01	0.0	3.09	0.0	-	-
2		6.59	-	5.63	-	11.46	3.2
3		8.05	-	17.33	-	33.7	0.0

^aVFT: Velocidad de flujo tangencial; ^bPTM: Presión transmembranal.

Como se ha comentado en la introducción apartado 4.1.3.2 y en la caracterización de las aguas residuales de fermentación (Tabla 6.1), estas tienen una elevada conductividad, conferida principalmente por su elevado contenido en sales monovalentes de NaCl (60 – 90 g·L⁻¹). Las membranas de UF no suelen tener un gran rechazo a este tipo de sales, debido a su bajo peso molecular. Como se puede observar en la Tabla 6.14, ambas membranas mostraron una baja eliminación de sales, resultando prácticamente nula para la membrana UH030 en todas las condiciones de operación ensayadas. La diferencia entre el rechazo para ambas membranas se debe principalmente a su diferente MWCO, rechazando más sales cuanto menor es este parámetro.

En el caso de la membrana UP005, se observa que la eliminación de sales aumenta conforme aumenta la PTM aplicada y conforme aumenta también la VFT aplicada. Esto se debe a que el aumento de estas variables puede favorecer el paso de agua frente al paso de sales. Al aumentar la presión tanto el flujo de sales como el de permeado aumentan por el transporte

6. Resultados

convectivo hacia la membrana; asimismo, al aumentar la velocidad se reduce la concentración de sales en la capa limite, disminuyendo su permeación a través de la membrana. Como se puede apreciar en la Tabla 6.14, el mayor rechazo a las sales se obtuvo a 3 bar y $3,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (33,7%).

En la Tabla 6.15 se recogen los porcentajes de rechazo de la DQO para ambas membranas y a las distintas condiciones de operación ensayadas.

Tabla 6.15. Porcentajes de rechazo a la DQO para las membranas de ultrafiltración, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.

PTM ^b (bar)	VFT ^a ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	2.2		2.9		3.7	
		UP005	UH030	UP005	UH030	UP005	UH030
1		9.4	3.2	16.0	0.7	-	-
2		11.8	-	18.9	-	34.0	6.6
3		50.0	-	31.6	-	13.5	21.5

^aVFT: Velocidad de flujo tangencial; ^bPTM: Presión transmembranal.

En la Tabla 6.15 se aprecia que el rechazo a la DQO resulta superior para la membrana UP005, debido principalmente a su menor MWCO. Como se puede observar, para ambas membranas el rechazo a la DQO depende de la VFT y de la PTM.

Para la membrana UP005, a 1 y 2 bar el rechazo a la DQO aumenta al incrementar la VFT, debido a la disminución de la concentración de solutos sobre la superficie de la membrana. Sin embargo, a 3 bar, presión a la que se ha alcanzado el flujo limite, el comportamiento es opuesto al esperado. A esta PTM, el ensuciamiento en la membrana es intenso, como ya se ha comentado, pudiendo presentar la capa de ensuciamiento una resistencia adicional al paso de solutos. Además, como se observa en la Figura 6.24, el flujo de permeado es

menor a bajas VFT. Por tanto, el mayor ensuciamiento observado a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ puede ser la razón del alto rechazo a la DQO observado en estas condiciones de operación.

Además, a esta PTM de 3 bar, se observa que al aumentar la VFT, la capa de ensuciamiento es parcialmente eliminada, causando un menor rechazo a la DQO, pasando del 50% conseguido a $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a un 13.5% a $3.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Como se aprecia en la Tabla 6.15, el rechazo a la DQO aumenta al aumentar la PTM, excepto a $3.7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Este incremento puede ser atribuido a la compactación que sufre la capa de ensuciamiento sobre la superficie de la membrana al aumentar la presión.

En cuanto a la membrana UH030, se puede observar que el rechazo a la DQO a 1 y 2 bar fue muy bajo, obteniéndose la mayor eliminación de DQO en la zona donde se ha alcanzado el flujo límite, debido, principalmente, al severo ensuciamiento que sufre esta membrana a esas condiciones de operación.

En la Tabla 6.16 se recogen los porcentajes de rechazo a los compuestos fenólicos para ambas membranas y a las distintas condiciones de operación ensayadas.

Tabla 6.16. Porcentajes de rechazo a los compuestos fenólicos totales para las membranas de ultrafiltración, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.

PTM ^b (bar)	VFT ^a ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)		2.2		2.9		3.7	
	UP005	UH030	UP005	UH030	UP005	UH030	UP005	UH030
1	11.7	0.2	2.8	0.0	-	-	-	-
2	-0.8	-	-1.7	-	17.9	1.8	-	-
3	21.9	-	44.0	-	34.5	24.5	-	-

^aVFT: Velocidad de flujo tangencial; ^bPTM: Presión transmembranal.

6. Resultados

En la Tabla 6.16 se puede observar que a las PTM y VFT más bajas ensayadas, el rechazo a dichos compuestos resulta bajo, debido posiblemente al bajo peso molecular de estos compuestos, al igual que ocurrió con el rechazo de sales. Sin embargo, se observa que el rechazo aumenta para las PTM y VFT ensayadas más altas. Según se extrae de dicha tabla, se comprueba que el rechazo a los compuestos fenólicos resulta ligeramente superior para la membrana UP005, debido a su menor MWCO. El mayor rechazo a los compuestos fenólicos se observa, para ambas membranas, a 3 bar.

Por tanto, del estudio de la caracterización de los permeados a las condiciones de operación estudiadas, se observa que se consigue una alta eliminación de la turbidez con una reducción considerable del color de las muestras, superior al 66% para ambas membranas. Sin embargo, debido al MWCO de las membranas, su rechazo a sales monovalentes (Cl^- y Na^+) es bajo, sobre todo a reducidas VFT. Por otro lado, para la membrana UP005, se observa que al trabajar a elevada PTM y baja VFT, se favorece el ensuciamiento de la membrana, pero se vuelve más selectiva, pues aumenta mucho más el rechazo a la DQO que a los compuestos fenólicos. El diferente rechazo existente para la DQO y los compuestos fenólicos hace que varíe el ratio compuestos fenólicos/DQO. En la Figura 6.28 y en la Figura 6.29, se muestra este ratio, para las membranas UP005 y UH030, respectivamente, a las diferentes condiciones de operación ensayadas. Como se puede observar, el mayor valor de ratio se consigue a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ($0.105 \text{ mg ty eq/mg O}_2$), donde el rechazo a la DQO resultó mayor, consiguiéndose, por tanto, un enriquecimiento en el permeado de compuestos fenólicos.

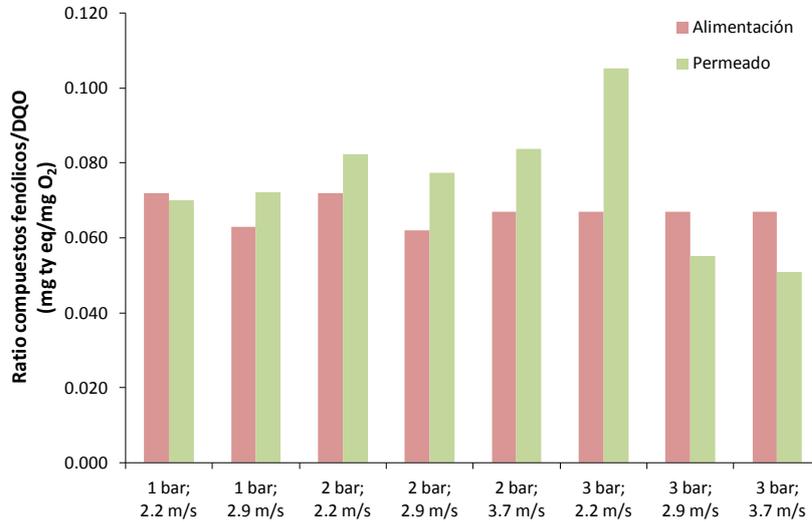


Figura 6.28. Ratio compuestos fenólicos/DQO en la corriente de permeado para la membrana UP005, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.

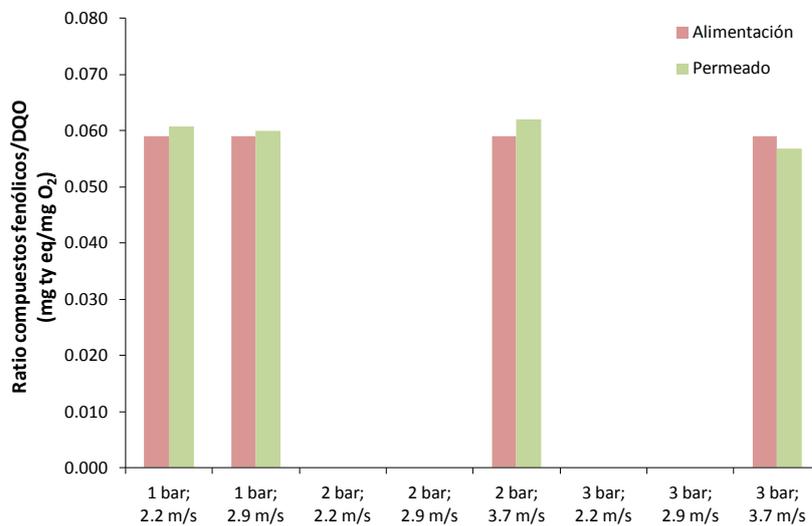


Figura 6.29. Ratio compuestos fenólicos/DQO en la corriente de permeado para la membrana UH030, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas utilizando como alimentación salmuera residual filtrada.

6. Resultados

Teniendo en cuenta que el objetivo del proceso de UF es conseguir un permeado con bajos valores de turbidez y un bajo rechazo a los compuestos fenólicos, se puede decir que este objetivo se ha conseguido en todas las condiciones de operación ensayadas. Sin embargo, en vista a los resultados obtenidos, se puede añadir a dicho objetivo el conseguir también una corriente con bajos valores de color y DQO disuelta.

Por tanto, considerando que para ambas membranas los flujos de permeado obtenidos resultan similares, debido a que la membrana UH030 sufre mayores problemas de ensuciamiento; y que, además, mediante los protocolos de limpieza química no se consigue recuperar totalmente su permeabilidad inicial, se concluye que, desde estos puntos de vista, la membrana UP005 muestra mejores resultados. Además, con esta membrana y trabajando a las condiciones de operación de 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, se consigue una elevada eliminación de color y un alto rechazo a la DQO, con un menor rechazo a los compuestos fenólicos, lo que logra el mejor ratio compuestos fenólicos/DQO en la corriente de permeado.

En la Tabla 6.17 se muestra la caracterización de la corriente de permeado obtenida cuando la salmuera residual del proceso de fermentación de aceitunas de mesa es tratada mediante un proceso de UF con un recorte de membrana UP005 en las condiciones óptimas de operación seleccionadas (a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C).

Tabla 6.17. Caracterización de la corriente de permeado obtenida cuando la salmuera residual es tratada mediante un proceso de ultrafiltración a recirculación completa con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

Parámetro	Valor promedio	Desviación estándar
pH	4.1	± 0.1
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	67.5	± 0.3
Color	0.098	± 0.004
Turbidez (NTU)	1.081	± 0.035
SST ^a ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.00	± 0.000
DQO soluble ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	7071.6	± 59.9
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosoles eq)	744.9	± 17.9
Hidroxitirosoles ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	442.2	± 6.1
Tirosoles ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	66.3	± 1.0

^aSST: Sólidos en suspensión totales.

Como se puede observar en dicha tabla, el tratamiento mediante UF, apenas afecta al pH del agua residual, consiguiéndose, además, una conductividad ligeramente inferior. Además, los SST se han eliminado y la turbidez y el color de las muestras se han reducido notablemente, como se aprecia en la Figura 6.30.

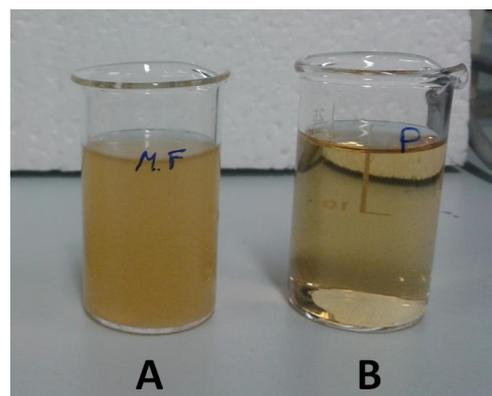


Figura 6.30. Aspecto de la muestra de salmuera residual (A) y del permeado del proceso de ultrafiltración con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C (B).

6. Resultados

Asimismo, como se ha comentado anteriormente, la DQO se ha reducido alrededor de un 50%, con una pérdida de compuestos fenólicos aproximada de un 22%. Esto produjo un aumento en el ratio compuestos fenólicos/DQO hasta un valor de 0.105 mg ty eq/mg O₂. El aporte calculado de DQO por parte de los compuestos fenólicos en la corriente de permeado, de acuerdo a lo comentado en el apartado 6.1, es aproximadamente de 1639 mg O₂·L⁻¹, siendo alrededor de un 23 % de la DQO total.

La concentración final de compuestos fenólicos en la corriente de permeado resulta elevada (744.9 ± 17.9 mg·L⁻¹ Tirosol eq), con una concentración bastante importante de hidroxitirosol y tirosol. En estas condiciones de operación, el rechazo a estos dos compuestos fue de un 20.0% y de un 19.3%, respectivamente. En la Figura 6.31 se muestra el perfil fenólico de la muestra de permeado obtenida con la membrana UP005 a 3 bar, 2.2 m·s⁻¹ y 25°C. Comparando este perfil fenólico con el de la alimentación, Figura 6.2, se observa que es bastante similar, con una presencia importante de hidroxitirosol y tirosol.

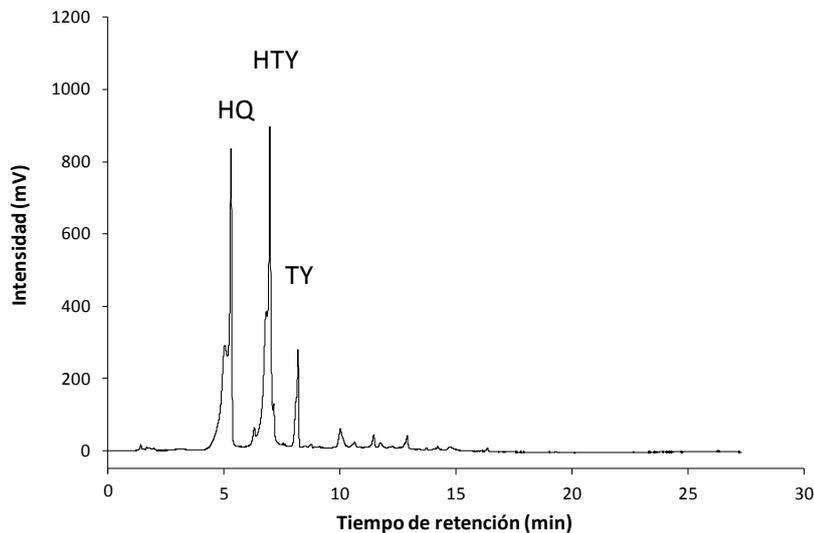


Figura 6.31. Perfil fenólico del permeado de la salmuera residual obtenido con la membrana UP005 a 3 bar, 2.2 m·s⁻¹ y 25°C, trabajando a recirculación completa.

6.5.4. Modelización de la densidad de flujo de permeado

En este apartado, la variación experimental de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para la membrana UP005 se ha ajustado a los modelos matemáticos siguientes: modelos de Hermia adaptados a flujo tangencial, modelo Combinado y modelo de Resistencias en Serie, los cuales han sido descritos en el apartado 4.4. Finalmente, se ha empleado el modelo de Mondal y De para validar los parámetros del modelo de Resistencias en Serie.

En la Tabla 6.18 se puede observar la precisión del ajuste de los modelos matemáticos semi-empíricos de Hermia, la cual ha sido evaluada en función del coeficiente de regresión (R^2) y de la desviación estándar (DS).

Tabla 6.18. Precisión del ajuste de los distintos modelos de Hermia para la membrana UP005, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas.

PTM ^a (bar)	VFT ^b (m·s ⁻¹)	Muestra	Turbidez (NTU)	Bloqueo completo de poros		Bloqueo intermedio de poros		Formación de torta	
				R^2	DS ^c	R^2	DS	R^2	DS
1	2.2	M2	314.3	0.401	0.122	0.703	0.084	0.896	0.051
	2.9	M1	367.5	0.525	0.108	0.760	0.076	0.908	0.050
2	2.2	M2	314.3	0.643	0.110	0.835	0.076	0.960	0.040
	2.9	M2	314.3	0.527	0.103	0.747	0.076	0.893	0.050
	2.9	M4	183.4	0.590	0.092	0.743	0.073	0.883	0.051
	3.7	M3	185.9	0.494	0.109	0.676	0.088	0.852	0.062
	3.7	M4	183.4	0.603	0.078	0.739	0.064	0.862	0.048
3	2.2	M3	185.9	0.713	0.140	0.889	0.094	0.986	0.038
	2.2	M1	367.5	0.186	0.187	0.376	0.168	0.665	0.122
	2.9	M3	185.9	0.670	0.120	0.836	0.089	0.961	0.048
	3.7	M3	185.9	0.626	0.105	0.783	0.082	0.919	0.053

^aPTM: Presión transmembranal; ^bVFT: Velocidad de flujo tangencial; ^cDS: desviación estándar.

6. Resultados

Como se puede apreciar, el coeficiente de regresión para cada uno de los modelos de Hermia, fue inferior a 0.95 para la mayoría de los ensayos. El mejor ajuste se consiguió para el modelo que predice un ensuciamiento por formación de torta, seguido por el modelo que predice un ensuciamiento por bloqueo intermedio de poros, lo que también se puede apreciar en la Figura 6.32. Además, cabe comentar que el modelo de Hermia de bloqueo estándar de poros adaptado al flujo tangencial no se ajustó de ningún modo a los resultados experimentales, por lo que no está incluido en la Tabla 6.18 ni en la Figura 6.32. Como se ha explicado, este tipo de ensuciamiento considera que las moléculas de soluto son más pequeñas que el tamaño de poro de la membrana, pudiendo penetrar en la estructura microporosa de la membrana. Por lo tanto, se puede concluir que el bloqueo interno de los poros no fue significativo. En base a estos resultados se decidió considerar un modelo combinado basado en los modelos de Hermia de ensuciamiento por formación de torta y ensuciamiento por bloqueo intermedio de poros.

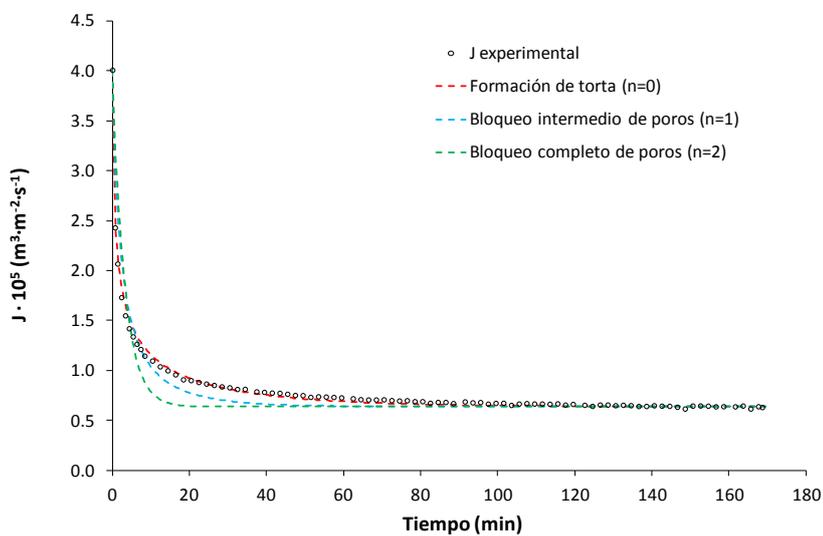


Figura 6.32. Ajuste de los distintos modelos de Hermia considerados, a los resultados experimentales obtenidos con la membrana UP005, operando a una TMP de 3 bar, una CFV de $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a una temperatura de 25°C , a recirculación completa, para la muestra M3 de la Tabla 6.18.

Como se puede observar en la Tabla 6.19, el modelo Combinado y el modelo de Resistencias en Serie se ajustan mejor a los resultados experimentales que los modelos individuales de Hermia adaptados al flujo tangencial. Comparando estos dos modelos, se tiene que a 2 y 3 bar el ajuste para ambos modelos es muy similar.

Tabla 6.19. Precisión del ajuste del modelo Combinado y del modelo de Resistencias en Serie para la membrana UP005, a recirculación completa y a las distintas condiciones de operación ensayadas.

PTM ^a (bar)	VFT ^b (m·s ⁻¹)	Muestra	Turbidez (NTU)	Modelo Combinado		Modelo de Resistencias en Serie	
				R ²	DS ^c	R ²	DS
1	2.2	M2	314.3	0.894	0.059	0.969	0.034
	2.9	M1	367.5	0.850	0.068	0.953	0.040
2	2.2	M2	314.3	0.990	0.022	0.989	0.023
	2.9	M2	314.3	0.984	0.022	0.985	0.022
	2.9	M4	183.4	0.990	0.017	0.988	0.018
	3.7	M3	185.9	0.992	0.016	0.986	0.020
	3.7	M4	183.4	0.984	0.017	0.980	0.019
3	2.2	M3	185.9	0.995	0.023	0.996	0.023
	2.2	M1	367.5	0.984	0.034	0.984	0.030
	2.9	M3	185.9	0.996	0.017	0.994	0.020
	3.7	M3	185.9	0.994	0.015	0.992	0.016

^aPTM: Presión transmembranal; ^bVFT: Velocidad de flujo tangencial; ^cDS: desviación estándar.

Esto también se corrobora gráficamente en la Figura 6.33. Sin embargo, el modelo de Resistencias en Serie se ajusta mejor a los resultados experimentales a 1 bar que el modelo Combinado.

6. Resultados

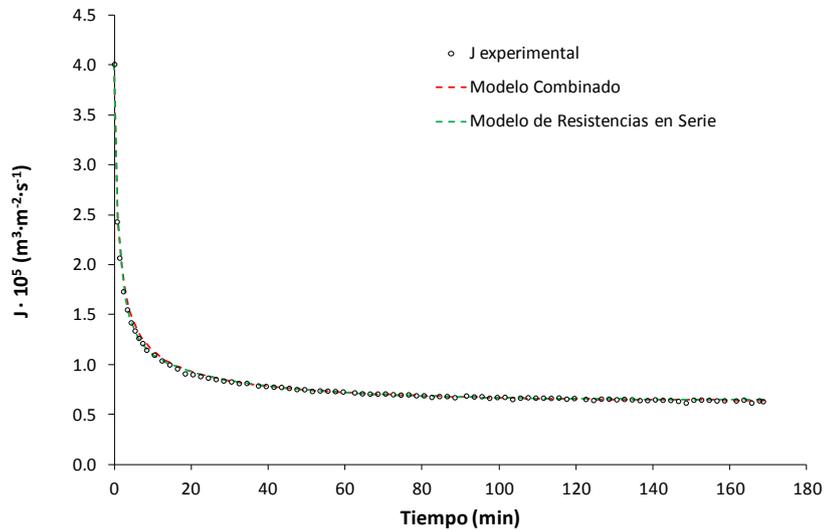


Figura 6.33. Ajuste del modelo Combinado y del modelo de Resistencias en Serie, a los resultados experimentales obtenidos con la membrana UP005, operando a una TMP de 3 bar, una CFV de $2.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ y a una temperatura de 25°C , a recirculación completa, para la muestra M3 de la Tabla 6.18.

En las siguientes figuras: Figura 6.34, Figura 6.35 y Figura 6.36, se muestra el ajuste del modelo de Resistencias en Serie a los resultados experimentales para cada una de las condiciones de operación ensayadas. Este modelo presenta, con respecto a los datos experimentales, un ajuste superior al 0.950 en términos de R^2 .

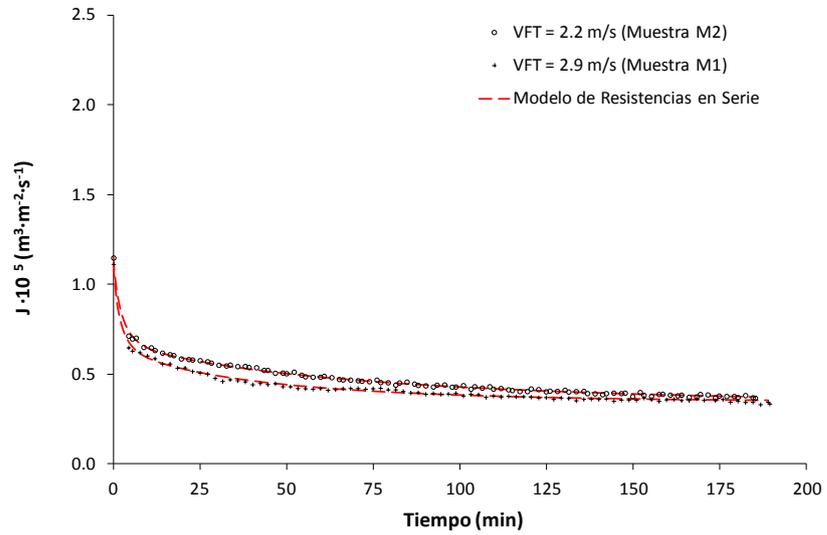


Figura 6.34. Ajuste del modelo de Resistencias en Serie a los resultados experimentales obtenidos con la membrana UP005 para una PTM de 1 bar y las distintas VFT consideradas para las muestras M1 y M2 de la Tabla 6.18.

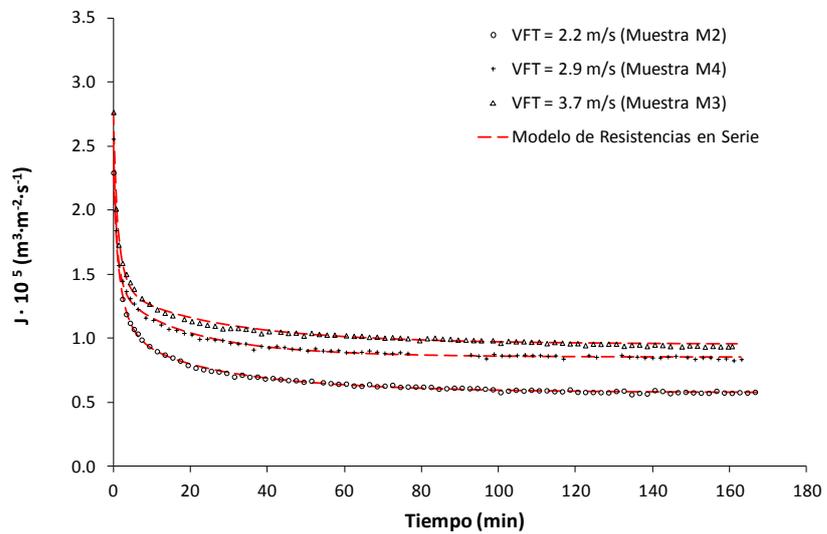


Figura 6.35. Ajuste del modelo de Resistencias en Serie a los resultados experimentales obtenidos con la membrana UP005 para una PTM de 2 bar y las distintas VFT consideradas para las muestras M2, M3 y M4 de la Tabla 6.18.

6. Resultados

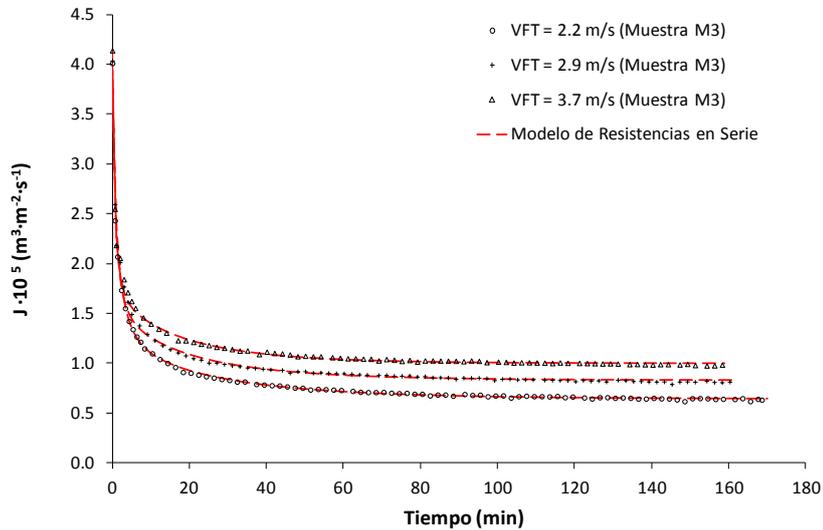


Figura 6.36. Ajuste del modelo de Resistencias en Serie a los resultados experimentales obtenidos con la membrana UP005 para una PTM de 3 bar y las distintas VFT consideradas para la muestra M3 de Tabla 6.18.

El descenso inicial de la densidad de flujo de permeado se debe al fenómeno de bloqueo de poros. Además, si se observa el efecto de la PTM en la densidad de flujo de permeado, se aprecia que un aumento de esta provoca un descenso más brusco durante los primeros minutos del ensayo. Diversos autores apuntan a que la evolución del flujo de permeado con el tiempo se puede dividir en dos etapas, una primera etapa en la cual el rápido descenso de la densidad de flujo de permeado se ve afectada por el bloqueo de poros y los fenómenos de adsorción, y una segunda etapa en la cual se produce un descenso del flujo de permeado más gradual, hasta alcanzar un estado estacionario, causado por la formación y crecimiento una torta sobre la superficie de la membrana (Ho y Zydney, 2000); (De la Casa et al., 2008); (Mondal y De, 2010).

Según el modelo de resistencias en serie desarrollado, estos dos tipos de ensuciamiento están caracterizados por los parámetros R_a' y R_{cf}' , donde R_a'

está relacionado con los mecanismos de bloqueo de poros, adsorción y concentración por polarización y R_{cf} está relacionado con la formación de torta.

En la Figura 6.37 se representa, a modo de ejemplo, la evolución con el tiempo de las resistencias del modelo de Resistencias en Serie a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, determinadas de acuerdo con las ecuaciones 4.19, 4.20 y 4.21. Se puede observar una variación de la resistencia debida a los fenómenos de adsorción y concentración por polarización y de la resistencia debida a los fenómenos formación de torta con el tiempo y, por tanto, también de la resistencia total. Esta tendencia se cumple en todos los ensayos realizados con las diferentes muestras y en las distintas condiciones de operación ensayadas. También se muestra la resistencia intrínseca de la membrana, la cual es una característica de la misma y no cambia con el paso del tiempo.

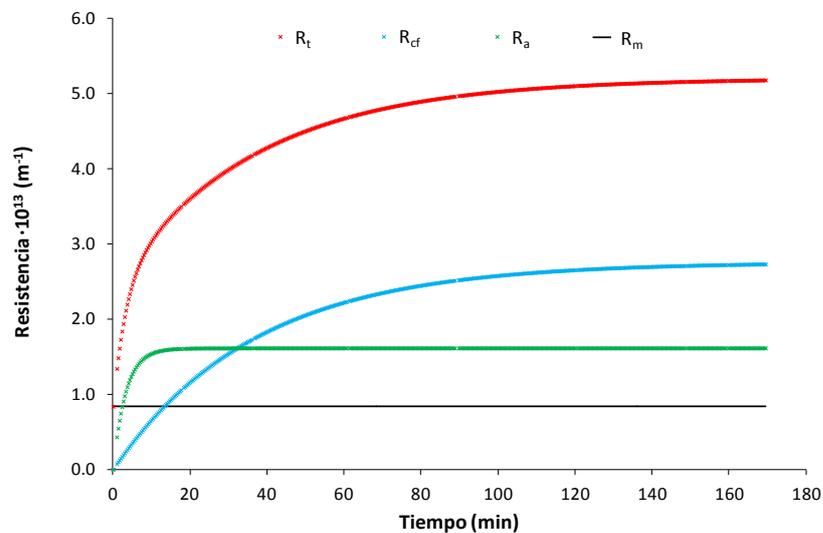


Figura 6.37. Evolución de las resistencias con el tiempo para la membrana UP005 al ultrafiltrar salmuera residual a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$. R_t : Resistencia hidráulica total; R_{cf} : resistencia debida a la formación de torta; R_a : resistencia debida a la adsorción y el fenómeno de polarización por concentración; R_m : resistencia intrínseca de la membrana.

6. Resultados

Cabe comentar que la resistencia R_o aumenta rápidamente en los primeros minutos del ensayo alcanzando un valor estacionario. Sin embargo, la resistencia R_{cf} tiene un aumento más gradual con el tiempo y tarda más en alcanzar un valor estacionario. Por tanto, inicialmente predomina el ensuciamiento debido a absorción por bloqueo de poros y concentración por polarización. Sin embargo, conforme avanza el ensayo, el ensuciamiento por formación de torta adquiere una mayor importancia, superando al anterior y teniendo una mayor influencia sobre la resistencia total una vez alcanzado el estado estacionario. Este comportamiento fue observado en todos los ensayos realizados con la membrana UP005, a las diferentes condiciones de operación ensayadas a recirculación completa.

La Tabla 6.20 recoge los valores de los parámetros R_o' y R_{cf}' en el estado estacionario para todas las condiciones de operación consideradas. Se puede observar que, en todos los ensayos realizados, los valores de R_{cf}' son superiores a los de R_o' .

Tabla 6.20. Valores de los parámetros R_a' y R_{cf}' del modelo de Resistencias en Serie para las diferentes condiciones de operación ensayadas con la membrana UP005 y para muestras con diferente turbidez.

PTM ^a (bar)	VFT ^b (m·s ⁻¹)	Muestra	Turbidez (NTU)	Parámetros del modelo	
				$R_a'^c$ (·10 ¹³ m ⁻¹)	$R_{cf}'^d$ (·10 ¹³ m ⁻¹)
1	2.2	M2	314.3	0.661	1.730
	2.9	M1	367.5	0.669	1.557
2	2.2	M2	314.3	1.062	1.841
	2.9	M2	314.3	1.249	1.454
	2.9	M4	183.4	0.733	1.012
	3.7	M3	185.9	0.818	0.867
	3.7	M4	183.4	0.657	0.804
	2.2	M3	185.9	1.614	2.759
3	2.2	M1	367.5	2.279	2.739
	2.9	M3	185.9	1.259	1.975
	3.7	M3	185.9	1.102	1.447

^aPTM: Presión transmembranal; ^bVFT: Velocidad de flujo tangencial; ^c R_a' : parámetro relacionado con los mecanismos de bloqueo de poros, adsorción y concentración por polarización; ^d R_{cf}' : parámetro relacionado con la formación de torta.

Como se observa en la Tabla 6.20, conforme aumenta la PTM los valores de R_a' también aumentan, debido al brusco descenso de la densidad de flujo de permeado al inicio del ensayo, descenso que es más acusado conforme aumenta la PTM. Esta tendencia se observa claramente en la tabla en el rango de PTM estudiado, para cada una de las VFT ensayadas, independientemente de la muestra ultrafiltrada en cada caso. Además, para una misma muestra, se observa que R_a' disminuye conforme aumenta la VFT. Asimismo, si se comparan diferentes muestras a las mismas condiciones de operación, se observa que el parámetro R_a' aumenta al aumentar la turbidez de las muestras.

Si se tiene en cuenta el efecto de la formación de torta, se puede observar que R_{cf}' disminuye conforme aumenta la VFT, para todas las PTMs

ensayadas. Este comportamiento se debe a que la fuerza cortante aumenta al aumentar la VFT, reduciendo la capa de torta formada sobre la superficie de la membrana. Asimismo, si se fija la VFT, se observa que, para una misma muestra, un aumento de la PTM provoca un aumento en el parámetro R_{cf}' . Sin embargo, si se tiene en consideración que no todas las muestras tienen la misma cantidad de SS, se observa que un aumento en la turbidez de las muestras, para la misma VFT, genera un aumento de R_{cf}' . Por tanto, en términos generales, se puede observar que, para las mismas condiciones de operación, un aumento de la turbidez provoca un aumento de R_{cf}' . No obstante, en las condiciones de operación que más favorecen el ensuciamiento de las membranas (menores VFT y más altas PTM ensayadas), el efecto de la turbidez pierde fuerza, obteniéndose valores de R_{cf}' similares independientemente de las características de la muestra ensayada.

6.5.4.1. Validación del modelo de Resistencias en Serie

Finalmente, para validar los parámetros obtenidos en el modelo de Resistencias en serie propuesto (R_o' y R_{cf}'), se ha usado el modelo de Mondal y De descrito en el apartado 4.4.4, el cual es un modelo combinado de resistencias ampliamente reconocido (Mondal y De, 2010). Para ello, se han seguido los pasos indicados en el apartado de metodología experimental, y se ha estudiado el ajuste de los datos experimentales al modelo de Mondal y De utilizando, en las ecuaciones características de ese modelo, el valor del parámetro R_{cf}' obtenido para el modelo de resistencias en serie. Se ha comparado, también, en términos de R^2 y DS, la precisión del ajuste del modelo de Mondal y De a los resultados experimentales con la precisión del ajuste del modelo de resistencias en serie (Tabla 6.21).

Tabla 6.21. Precisión del ajuste del modelo de Mondal y De a los resultados experimentales obtenidos con la membrana UP005, considerando los parámetros del modelo de Resistencias en Serie: valores de R^2 y DS.

PTM ^a (bar)	VFT ^b (m·s ⁻¹)	Muestra	Turbidez (NTU)	Mondal y De vs resultados experimentales		Mondal y De vs Resistencias en Serie	
				R^2	SD ^c	R^2	SD
1	2.2	M2	314.3	0.966	0.034	0.997	0.006
	2.9	M1	367.5	0.912	0.050	0.957	0.033
2	2.2	M2	314.3	0.976	0.029	0.991	0.015
	2.9	M2	314.3	0.978	0.024	0.993	0.010
	2.9	M4	183.4	0.976	0.022	0.993	0.009
	3.7	M3	185.9	0.965	0.031	0.985	0.020
	3.7	M4	183.4	0.963	0.023	0.992	0.010
3	2.2	M3	185.9	0.979	0.040	0.987	0.030
	2.2	M1	367.5	0.974	0.036	0.993	0.016
	2.9	M3	185.9	0.981	0.026	0.993	0.013
	3.7	M3	185.9	0.975	0.025	0.989	0.015

^aPTM: Presión transmembranal; ^bVFT: Velocidad de flujo tangencial; ^cDS: desviación estándar.

Como se puede observar en la Tabla 6.21, cuando las predicciones del modelo de Modal y De se comparan con los valores experimentales, el valor de R^2 obtenido es superior a 0.95, excepto en uno de los casos (1 bar y 2.9 m·s⁻¹). Por otro lado, el valor de la DS es inferior al 4%. Si se consideran los valores de la densidad de flujo de permeado predichos por el modelo de resistencias en serie y se comparan con los predichos por modelo de Modal, se observa que el grado de ajuste entre ambos resultados es superior al 95 % con una DS muy baja (entre 0.006 y 0.033). Esto indica que los dos modelos predicen valores de densidad de flujo de permeado similares y, que, por lo tanto, el valor de R_{cf}' resulta equivalente en ambos modelos. Como se puede apreciar en la Figura 6.38, el descenso de la densidad de flujo de permeado que predicen ambos modelos presenta una evolución muy similar. Sin embargo, se observa que la densidad de

6. Resultados

flujo de permeado predicha por el modelo de resistencias en serie se asemeja más a los valores experimentales que la predicha por el modelo de Mondal y De.

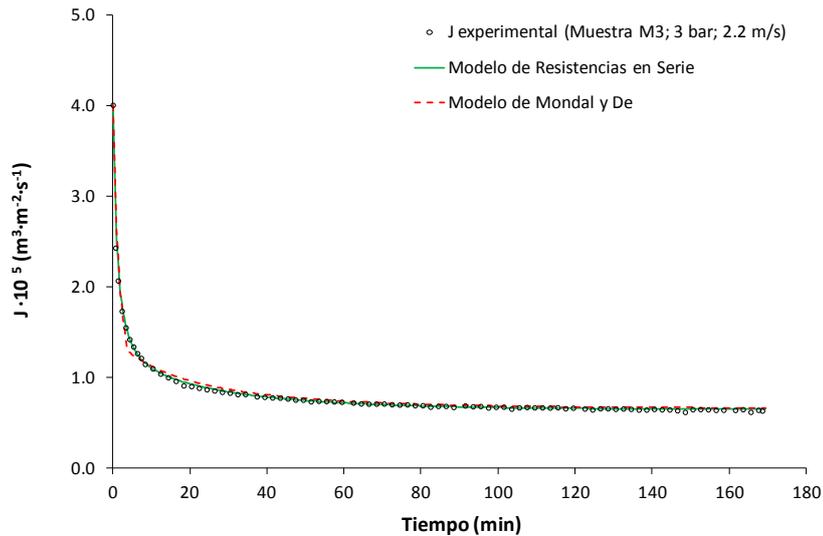


Figura 6.38. Comparación entre la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con la densidad de flujo de permeado predicha por el modelo de Resistencias en Serie y con la densidad de flujo de permeado predicha por el modelo de Mondal y De para la muestra M3 de la Tabla 6.18.

6.5.5. Estudio de la variación de la composición de la alimentación

Como se ha comentado, en este ensayo se utilizó un nuevo recorte de la membrana UP005, el cual procedió de una hoja diferente a los recortes empleados en los apartados 6.5.1, 6.5.2, 6.5.3 y 6.5.4. En este caso, la caracterización de dicho recorte dio una permeabilidad hidráulica con agua osmotizada a 25°C de $27.09 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. Comparando este valor con el obtenido para las membranas utilizadas en los apartados anteriores, se observó que la permeabilidad de este nuevo recorte era un 45 % inferior.

Además, las muestras utilizadas durante estos ensayos poseían una concentración de SST y una turbidez muy similar a la de las muestras correspondientes a los apartados 6.5.1, 6.5.2, 6.5.3 y 6.5.4. Sin embargo, la concentración de DQO disuelta y de compuestos fenólicos totales fue significativamente inferior (Tabla 6.22). Por tanto, este estudio también permitió analizar cómo afecta la variación de estos parámetros a la membrana y a su índice de rechazo. No obstante, el ratio compuestos fenólicos/DQO (0.061 mg ty eq/mg O₂) resultó dentro del mismo intervalo de valores que el de las muestras del bloque de ensayos anteriores.

Tabla 6.22. Caracterización promedio de la salmuera residual utilizada durante el estudio de la variación de la composición de la alimentación en los ensayos de ultrafiltración a recirculación completa.

Parámetro	Valor promedio	Desviación estándar
pH	4.4	± 0.1
Conductividad (mS·cm ⁻¹)	65.6	± 0.4
Color	0.430	± 0.008
Turbidez (NTU)	240.7	± 0.9
SST ^a (mg·L ⁻¹)	456.0	± 40.6
DQO soluble (mg O ₂ ·L ⁻¹)	9447.8	± 33.7
Compuestos fenólicos (mg·L ⁻¹ Tyrosol eq)	572.6	± 18.3

^aSST: Sólidos en suspensión totales.

Por todo ello, este ensayo representa un caso particular del apartado 6.5. Se decidió estudiar el comportamiento de la densidad de flujo de permeado y el rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos, en las condiciones de VFT y de PTM seleccionadas, con el fin de poder comparar los resultados con los obtenidos en los ensayos de UF con concentración de la alimentación, en los que se empleó recortes de membrana y alimentaciones similares a los de este apartado.

La Figura 6.39 muestra la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo, a 3 bar y 2.2 m·s⁻¹, para estos nuevos recortes de

6. Resultados

membranas, con alimentaciones con una menor concentración de compuestos fenólicos y DQO y con recirculación del permeado al tanque de alimentación. Como se observa en dicha figura, la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo es similar a la que se muestra en la Figura 6.22 para un recorte de membrana diferente, a las mismas condiciones de PTM y VFT, a pesar de las diferencias entre la permeabilidad hidráulica de ambos recortes. Se aprecia, también, una caída brusca de la densidad de flujo de permeado, seguida de una caída más suave y gradual hasta alcanzar el estado estacionario.

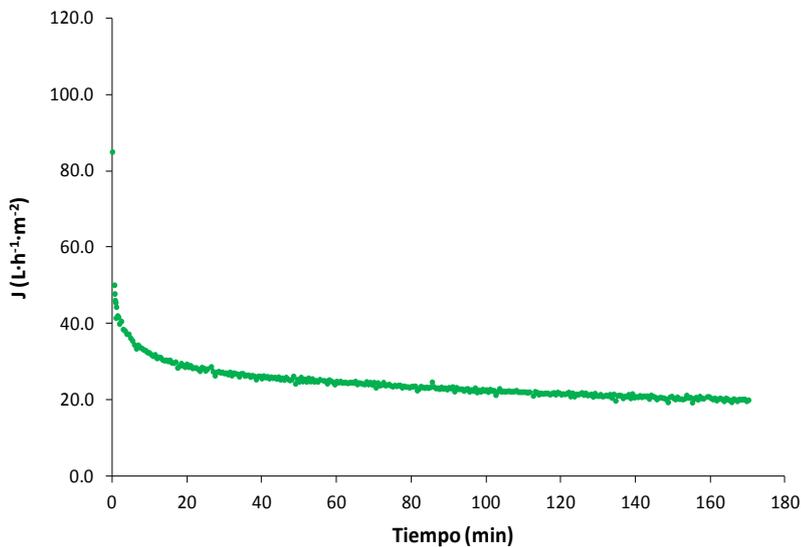


Figura 6.39. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a recirculación completa, a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$, con un recorte de la membrana UP005 con una permeabilidad hidráulica de $27.09 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ utilizando como alimentación la salmuera residual mostrada en la Tabla 6.22.

Sin embargo, cabe destacar que, en este caso, la densidad de flujo de permeado en el estado estacionario ($19.96 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) es ligeramente inferior a la alcanzada en las mismas condiciones con los recortes correspondientes al apartado 6.5.1 ($22.96 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Este resultado se ajusta a lo esperado, puesto

que estos nuevos recortes tienen una menor permeabilidad hidráulica. No obstante, si se tiene en cuenta que las permeabilidades hidráulicas de estos dos tipos de recortes diferían en aproximadamente un 45%, las diferencias entre las densidades de flujo de permeado estacionario alcanzadas no resultan tan acusadas.

Si se atiende a los porcentajes de rechazo obtenidos durante este ensayo Tabla 6.23, comparando con los resultados que se muestran en la Tabla 6.15, se observa que, al haber disminuido las concentraciones iniciales de compuestos fenólicos y DQO, los rechazos en el estado estacionario también disminuyen, probablemente debido al menor ensuciamiento de la membrana. Además, se empleó un recorte de membrana diferente, lo que también puede afectar a los valores de los rechazos. El rechazo a la DQO disminuye de un 50.0% a un 35.7%, mientras que el rechazo a los compuestos fenólicos disminuye de un 21.9% a un 12.8%. Estas variaciones en los rechazos dan como resultado un ratio compuestos fenólicos/DQO de 0.082 mg ty eq/mg O₂ en la corriente de permeado obtenida. Por tanto, este ratio aumentó con respecto a la alimentación en un 36%, aunque el ratio es inferior al alcanzado en el apartado 6.5.3 para las mismas condiciones de operación (0.105 mg ty eq/mg O₂). Respecto a la concentración final de DQO en el permeado una vez alcanzado el estado estacionario, en torno a 6100 mg O₂·L⁻¹, ésta es inferior a la obtenida en el apartado 6.5.3 (Tabla 6.17) con otro recorte de membrana y otra alimentación, la cual era de 7071.6 ± 59.9 mg O₂·L⁻¹.

Tabla 6.23. Porcentajes de rechazo a la DQO y compuestos fenólicos totales obtenidos a recirculación completa a 3 bar, 2.2 m·s⁻¹ y 25 °C, con un recorte de la membrana UP005 con una permeabilidad hidráulica de 27.09 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ utilizando como alimentación la salmuera residual mostrada en la Tabla 6.22.

Parámetro	Rechazo (%)
DQO	35.7
Compuestos fenólicos	12.8

6.6. Ensayos de UF con concentración de la alimentación empleando como alimentación la salmuera de fermentación

6.6.1. Estudio de la densidad de flujo de permeado al variar el volumen de muestra

Una vez seleccionada la membrana de UF (UP005), y las condiciones de operación óptimas (3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), se procedió a estudiar cómo influye el factor de reducción de volumen en la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo y en la evolución de la concentración de compuestos fenólicos totales y DQO en las corrientes de permeado y de rechazo, conforme se concentra la alimentación. Además, en estos ensayos se varió el volumen de alimentación a tratar por superficie de membrana, para ver su influencia, también, en los parámetros mencionados.

Este bloque de ensayos se realizó con recortes de la membrana UP005 cuya permeabilidad hidráulica con agua osmotizada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($25.98 \pm 2.9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$), es similar al recorte de membrana empleado en el apartado 6.5.5. Por tanto, los resultados obtenidos se compararan con los de dicho apartado, en el que las condiciones de operación consideradas son las mismas, pero manteniendo la concentración de la alimentación constante.

En la Tabla 6.24 se muestra la caracterización promedio de la alimentación utilizada durante el estudio de la densidad de flujo de permeado al variar el volumen de muestra. Como se puede observar, estas muestras poseían una concentración de SST y una turbidez muy similar a la de las muestras correspondientes a los apartados 6.5.1, 6.5.2, 6.5.3 y 6.5.4, sin embargo, la concentración de DQO disuelta y de compuestos fenólicos totales fue significativamente inferior. Las características de estas muestras son muy similares a las de las muestras mostradas en la Tabla 6.22.

Tabla 6.24. Caracterización promedio de las salmueras residuales utilizadas en el estudio de la variación del volumen de muestra en los ensayos de ultrafiltración con concentración de la alimentación.

Parámetro	Valor promedio	Desviación estándar
pH	4.5	± 0.2
Conductividad (mS·cm ⁻¹)	64.7	± 7.5
Color	0.469	± 0.040
Turbidez (NTU)	208.9	± 45.0
SST ^a (mg·L ⁻¹)	395.1	± 111.3
DQO soluble (mg O ₂ ·L ⁻¹)	9149	± 523
Compuestos fenólicos (mg·L ⁻¹ Tyrosol eq)	585.7	± 88.8
Hidroxitirosol (mg·L ⁻¹)	475.7	± 188.3
Tirosol (mg·L ⁻¹)	67.3	± 20.4

^aSST: Sólidos en suspensión totales.

La Figura 6.40 muestra la evolución de la densidad de flujo de permeado en función del factor de reducción de volumen, tratando diferentes volúmenes de alimentación para distintas áreas de membrana. En el caso del tratamiento de un volumen de alimentación de 5 y 50 L se utilizó un único recorte de membrana, recuperando el permeado y recirculando el rechazo al tanque de alimentación, mientras que en el caso del tratamiento de un volumen de alimentación 20 L se utilizaron dos módulos Rayflow conectados en serie y equipados, cada uno, con dos recortes de membrana.

6. Resultados

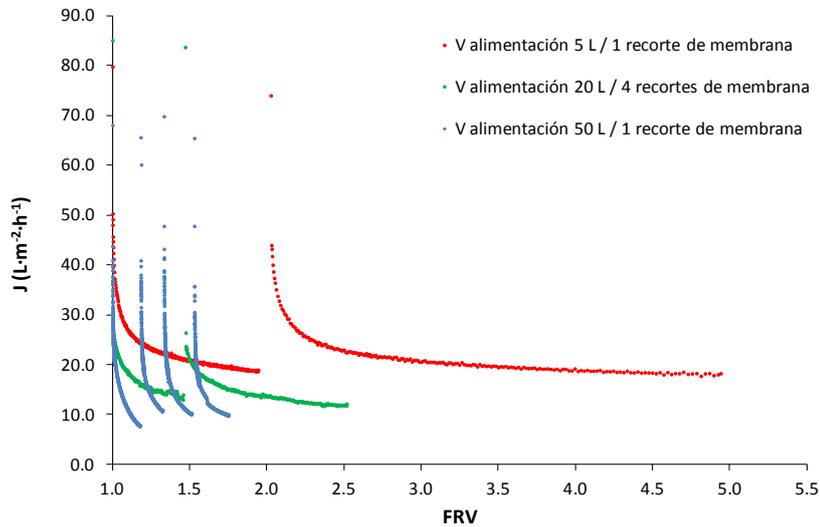


Figura 6.40. Evolución de la densidad de flujo de permeado en función del FRV, tratando diferentes volúmenes de alimentación y distinto número de recortes en serie para la membrana UP005 a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, donde se realizaron paradas intermedias para la limpieza.

Como puede observarse, la caída de la densidad de flujo de permeado es muy acusada en todos los ensayos. En este caso, se tienen dos efectos que causan la caída del flujo de permeado; por un lado, el ensuciamiento de la membrana debido a la cantidad de SS presentes en la alimentación y, por otro lado, el efecto causado por la concentración de la alimentación.

Si se comparan los resultados obtenidos para los diferentes volúmenes de muestra tratados, se observa que la caída del flujo de permeado es mayor y más rápida al tratar mayor volumen por área de membrana. Como cabe esperar, este comportamiento se debe a que, para aguas con un elevado contenido en SS, al tratar una mayor cantidad de alimentación por superficie de membrana, el ensuciamiento resulta más severo.

Por tanto, al tratar un volumen de alimentación de 50 L, la densidad de flujo de permeado antes de proceder a la primera limpieza de la membrana fue inferior a la obtenida para volúmenes de alimentación de 5 y 20 L, al mismo FRV. Para este ensayo con un volumen de alimentación de 50 L se observó que la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo tras cada limpieza fue similar, con una caída muy pronunciada, lo que indica que se continúa produciendo el mismo tipo de ensuciamiento de la membrana.

Sin embargo, si se tienen en cuenta los resultados obtenidos al tratar un volumen de alimentación de 20 y 5 L, en los cuales se ultrafiltró el mismo volumen de alimentación por área de membrana, se aprecia que, conforme aumenta el FRV, el descenso de la densidad de flujo de permeado se vuelve más gradual hasta alcanzar un estado cuasi estacionario. En el caso de un volumen de 5 L, se alcanzó un FRV elevado, cercano a 5, sin observarse una reducción severa en la densidad del flujo de permeado debida a la concentración de la alimentación.

Si se comparan los ensayos realizados para un mismo volumen de alimentación por área de membrana, se puede apreciar que con 20L de alimentación la densidad de flujo de permeado es menor que la obtenida al tratar 5L de alimentación, a pesar de que la relación volumen de muestra/área de membrana era la misma. Esto puede deberse al montaje del equipo, ya que al aumentar el número de módulos de membrana colocados en serie se genera mayor diferencia de PTM entre la entrada y la salida, teniéndose presiones más elevadas al principio del montaje que al final. Esta presión superior en los primeros módulos de la serie puede causar un ensuciamiento más severo de esas membranas, sin traducirse en aumento de la densidad de flujo de permeado, pues se ha alcanzado la zona de flujo límite, como ya se ha comentado. Por otro lado, los últimos recortes operan con una PTM inferior. Astudillo analizó la densidad de flujo estacionaria, al ultrafiltrar leche desnatada en polvo disuelta en agua, con una membrana tubular cerámica de 0.14 μm a diferentes concentraciones y condiciones de operación, y observó

que, una vez alcanzada zona de flujo límite, la densidad de flujo estacionaria disminuía al aumentar la PTM (Astudillo-Castro, 2015).

Finalmente, si se comparan los ensayos realizados para un volumen de alimentación de 5 L con y sin recirculación del permeado, se observa que la densidad de flujo de permeado para un FRV de 5 resulta tan solo un 10% inferior al valor de la densidad de flujo obtenida en el estado estacionario en el ensayo sin concentración de la alimentación (aproximadamente $18 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ frente a $20 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Este hecho indica que, para el rango de FRV estudiado, la caída de flujo debida a la concentración de la alimentación no tiene mucho efecto.

6.6.2. Estudio de los protocolos de limpieza de las membranas

Según se extrae de los resultados obtenidos en el apartado 6.5.2, el protocolo de limpieza PL1_UF resultó suficiente para recuperar al menos en un 95% la permeabilidad hidráulica de las membranas UP005 en casi todos los ensayos realizados con la salmuera residual antes del periodo en remojo con agua osmotizada. Sin embargo, en el ensayo realizado a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ con recirculación del permeado se obtuvo el menor porcentaje de recuperación, 93.8%, aunque después del periodo en remojo su recuperación fue superior al 95%. De igual manera, en el apartado 6.5.5, con unas condiciones iniciales similares de permeabilidad hidráulica de la membrana y de composición de la alimentación, el protocolo de limpieza PL1_UF consiguió recuperar un 94.5% de la permeabilidad antes del periodo en remojo con agua osmotizada. Por ello, se propuso, como protocolo de limpieza inicial, para esta etapa de ensayos el PL2_UF.

En la Tabla 6.25 se muestran los porcentajes de recuperación tras cada protocolo de limpieza utilizado y para cada uno de los volúmenes de alimentación ensayados.

Tabla 6.25. Porcentajes de recuperación tras cada protocolo de limpieza y para cada uno de los volúmenes de alimentación ensayados para la membrana UP005 a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ con concentración de la alimentación.

	50 L				20 L		5 L	
	1ra parada	2da parada	3ra parada	Final	1ra parada	Final	1ra parada	Final
PL2_UF	61.4				95.3	95.2	96.1	95.1
PL3_UF	72.7							
PL4_UF	96.4	100	78.1					
PL5_UF			98.7	67.7				
				82.4				

Como se puede observar en dicha tabla, durante los ensayos con un volumen de alimentación de 50 L la membrana requirió de limpiezas más exhaustivas, siendo necesario incrementar los tiempos y las temperaturas del protocolo de limpieza, así como intercalar un mayor número de etapas de limpieza conforme se concentraba la alimentación. Durante estos ensayos con un volumen inicial de 50 L, al ser el módulo de la membrana transparente, se observó la formación de una torta de mayor espesor que para los otros volúmenes de alimentación (Figura 6.41). Esto puede ser debido a que, al tratar mayor volumen de muestra por área de membrana, la acumulación de SS y partículas sobre la superficie de la membrana aumenta, provocando un mayor ensuciamiento.



Figura 6.41. Aspecto de la membrana UP005 durante la ultrafiltración de un volumen de alimentación de 50 L a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$ con concentración de la alimentación.

Para este volumen de alimentación, tras la primera parada, ni el PL2_UF ni el PL3_UF fueron suficientes para recuperar la permeabilidad hidráulica de la membrana. En la Figura 6.42 y en la Figura 6.43, se puede ver que, para estos protocolos de limpieza, la torta que se formó sobre la membrana se reducía, pero no se eliminaba en su totalidad, tras la etapa de limpieza alcalina. Durante la etapa de limpieza ácida, se observó que la coloración de la torta formada sobre la superficie de la membrana se blanqueó, sin embargo, no se apreció disminución ni arrastre de la torta. Además, tampoco se apreció mejora significativa en la recuperación de la permeabilidad a lo largo de esta etapa. Por este motivo se puede deducir que el ensuciamiento es principalmente orgánico. Por tanto, en los siguientes protocolos de limpieza ensayados (PL4_UF y PL5_UF), se aumentó el tiempo y la temperatura de la limpieza básica, y se redujo el tiempo y la temperatura de la limpieza ácida. Las condiciones de operación de los diferentes protocolos de limpieza están resumidas en el apartado 5.6.3.6.

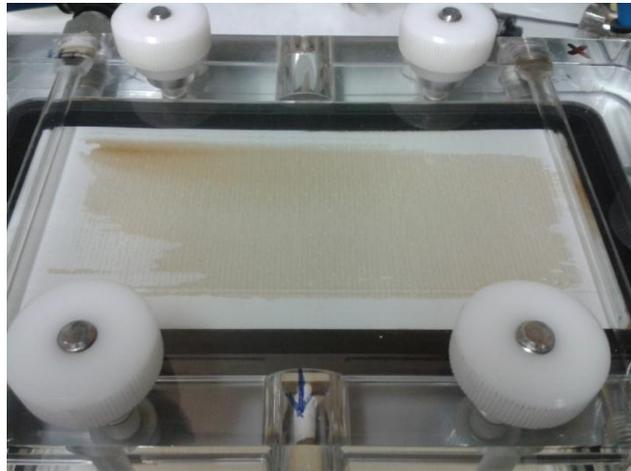


Figura 6.42. Aspecto de la membrana UP005 durante la primera limpieza por medio del protocolo PL2_UF durante la ultrafiltración de un volumen de alimentación de 50 L a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C con concentración de la alimentación.

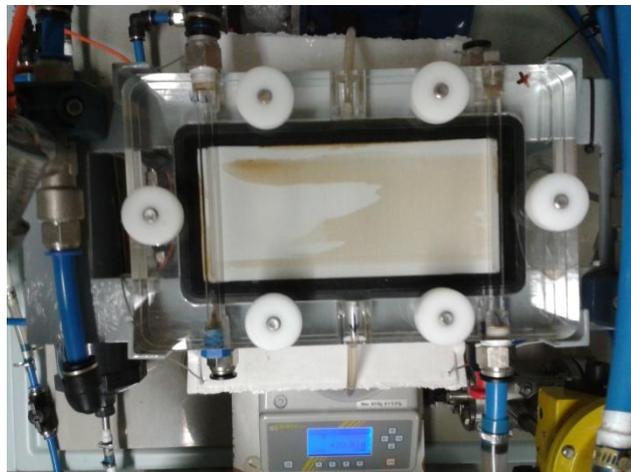


Figura 6.43. Aspecto de la membrana UP005 durante la primera limpieza por medio del protocolo PL3_UF realizado tras el PL2_UF, durante la ultrafiltración de un volumen de alimentación de 50 L a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C con concentración de la alimentación.

6. Resultados

Como se puede observar en la Figura 6.44, durante el PL4_UF, al aumentar la temperatura de la disolución de NaOH a 50 °C, la torta formada sobre la superficie de la membrana comienza a disolverse. Este protocolo resultó muy efectivo durante las dos primeras limpiezas al tratar un volumen de alimentación de 50L, obteniéndose incluso una recuperación cercana al 100%. Durante la limpieza básica de este protocolo, se observó que, durante los primeros 30 minutos, se eliminaba gran parte de la torta formada sobre la superficie de la membrana, dando lugar a un aumento en la turbidez de la disolución alcalina de limpieza, por lo que se decidió fraccionar la limpieza alcalina en dos etapas consecutivas de 30 minutos, empleando disolución fresca en la segunda de las etapas. Esto permitió, además, un cierto ahorro de reactivos (NaOH), ya que la disolución alcalina empleada durante los últimos 30 minutos fue utilizada como disolución de limpieza para los primeros 30 minutos del siguiente ciclo de limpieza.

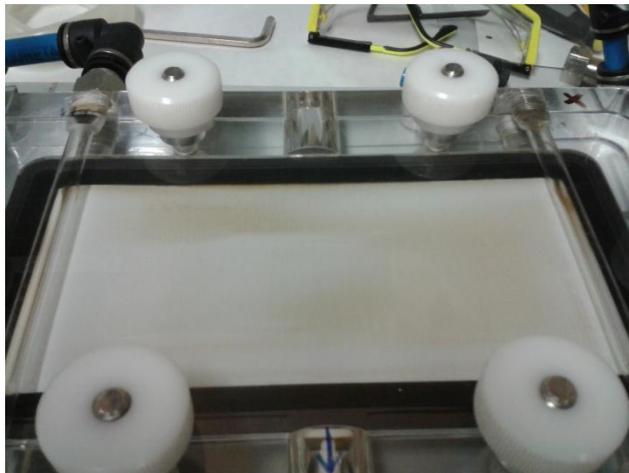


Figura 6.44. Aspecto de la membrana UP005 durante la primera limpieza por medio del protocolo PL4_UF con NaOH, tras el PL3_UF durante la ultrafiltración de un volumen de alimentación de 50 L a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C y tras el PL2_UF y el PL3_UF.

Tras la tercera parada, el PL4_UF resultó insuficiente para recuperar la permeabilidad hidráulica de la membrana, observándose una mejoría al aplicar

el PL5_UF, que sí consiguió la recuperación. En este último protocolo, se empleó una velocidad tangencial superior en la segunda etapa de limpieza alcalina, aumentándola de $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a $2.9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Sin embargo, este protocolo volvió a resultar insuficiente tras la cuarta y última parada, donde se aplicó este protocolo dos veces de manera consecutiva sin lograr recuperar la permeabilidad hidráulica inicial de la membrana.

Sin embargo, para los ensayos realizados con volúmenes de alimentación de 20 y 5 L, se observó que la membrana recuperó su permeabilidad hidráulica inicial con el protocolo PL2_UF. Además, se consiguieron valores más elevados de FRV, con menor número de limpiezas intercaladas.

Finalmente, si se analiza la Tabla 6.25, se puede observar que, durante los ensayos con volumen de alimentación de 50 L, fueron necesarias limpiezas más exhaustivas que para volumen de alimentación de 20 y 5 L. Además, a partir de un FRV relativamente bajo en comparación a los alcanzados en los otros ensayos, los protocolos de limpieza propuestos dejan de ser efectivos. Asimismo, en este caso, resulta cada vez más complicado recuperar la permeabilidad hidráulica inicial de la membrana, ya que el ensuciamiento resulta más severo. Por lo tanto, es de gran trascendencia elegir el volumen adecuado de muestra a tratar por unidad de superficie de membrana.

6.6.3. Caracterización de las corrientes

En la Figura 6.45 se puede observar cómo evolucionó el color en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumentó la concentración en la alimentación, para el ensayo realizado con un volumen de alimentación de 5 L. Como se puede apreciar, el color en el rechazo aumentó conforme se concentraba. Esto se debe a que la membrana UP005 tiene un elevado rechazo al color a estas condiciones de operación, tal y como se observó en la Tabla 6.13. El aumento del color en la corriente de rechazo debido al aumento de la

6. Resultados

concentración de solutos que generan color provoca que aumente la cantidad de dichos compuestos que atraviesan la membrana. Por tanto, se observó un aumento del color en la corriente de permeado.

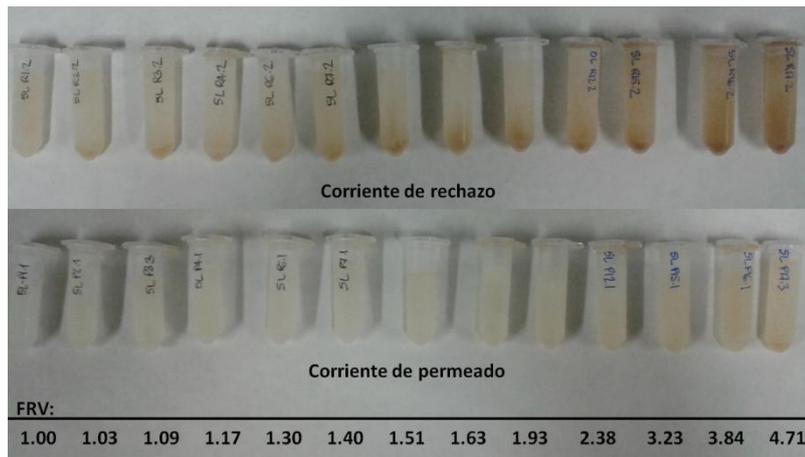


Figura 6.45. Muestras de la corriente de rechazo y de la corriente de permeado obtenidas a distinto FRV al ultrafiltrar 5 L de salmuera residual con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

En la Figura 6.46 y en Figura 6.47 se puede observar la evolución de la concentración de DQO conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación inicial de 5 y 50 L en la corriente de permeado y de rechazo, respectivamente. Como se puede apreciar, la evolución en ambos casos tiene una tendencia opuesta.

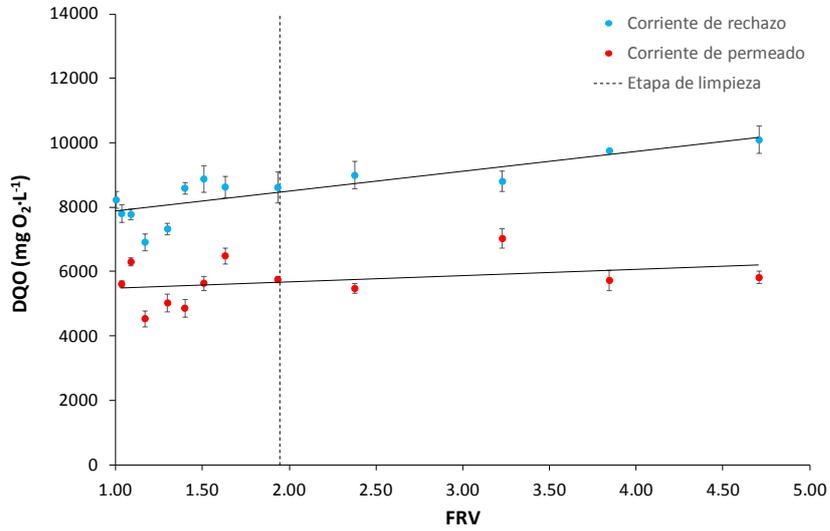


Figura 6.46. Variación de la concentración de DQO en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 5L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

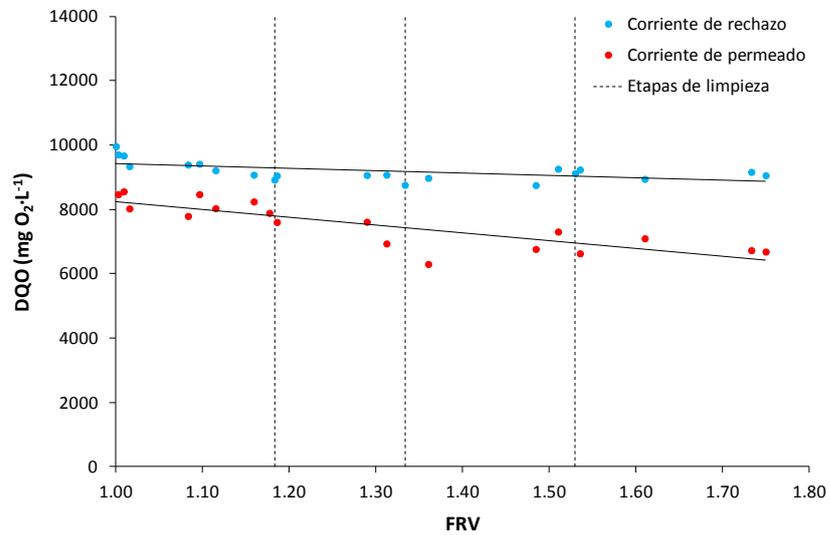


Figura 6.47. Variación de la concentración de DQO en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 50 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

6. Resultados

Al tratar un volumen de alimentación de 5 L, la DQO en la alimentación aumenta con el FRV, debido al rechazo ejercido por la membrana. Este aumento de concentración provoca que aumente, a su vez, la cantidad de DQO que atraviesa la membrana, aumentando, por tanto, la concentración de DQO en la corriente de permeado. Este comportamiento es el esperado en los ensayos en los que se produce un aumento de la concentración de un soluto en la alimentación causada por el FRV.

Sin embargo, se observa un comportamiento opuesto al tratar un volumen de alimentación de 50 L. En primer lugar, si se observa la evolución de la concentración de DQO en el rechazo con el FRV, no se aprecia gran variación. Concretamente, en los tramos entre lavado y lavado, se puede apreciar que esta concentración se mantiene casi constante. Asimismo, se comprueba, que después de cada limpieza, la concentración de DQO en la alimentación disminuye ligeramente. Este resultado puede deberse a la formación de torta sobre la superficie de la membrana, y a su eliminación durante las etapas de limpieza. El severo ensuciamiento de la membrana y la espesa torta formada indica que una parte de los solutos de la alimentación se han incorporado a la capa de ensuciamiento, por lo que no se aprecia aumento en la concentración de DQO a pesar de aumentar el FRV. De todos modos, el aumento del FRV fue muy inferior que en el caso de 5 L de alimentación. Respecto a la variación de la concentración de DQO con el FRV en la corriente de permeado, se observó que ésta disminuye a medida que el FRV aumenta, lo que puede deberse al aumento del ensuciamiento conforme avanza el proceso, lo que supone una resistencia adicional al paso de soluto a través de la membrana. No obstante, los valores de la concentración de DQO en el permeado son superiores a los obtenidos al tratar un volumen de alimentación de 5 L, lo que puede deberse a los reducidos valores de la densidad de flujo de permeado observados en el ensayo con 50 L.

Al comparar ambas figuras se debe tener en cuenta el bajo FRV alcanzado al tratar 50 L de alimentación. Si se considera solamente ese intervalo de FRV al tratar un volumen de alimentación de 5 L, se observa una

mayor dispersión en los puntos, tanto en la corriente de permeado como en la de rechazo.

Si se compara la evolución de la concentración de compuestos fenólicos en las corrientes de rechazo y permeado para ambos volúmenes de alimentación inicial (5 y 50 L), (Figura 6.48 y Figura 6.49), se puede observar que las concentraciones en ambas corrientes aumentan, como cabía esperar. Al aumentar la concentración de compuestos fenólicos en el rechazo, aumenta la cantidad de estos que atraviesan la membrana de UF, aumentando por tanto su concentración en la corriente de permeado.

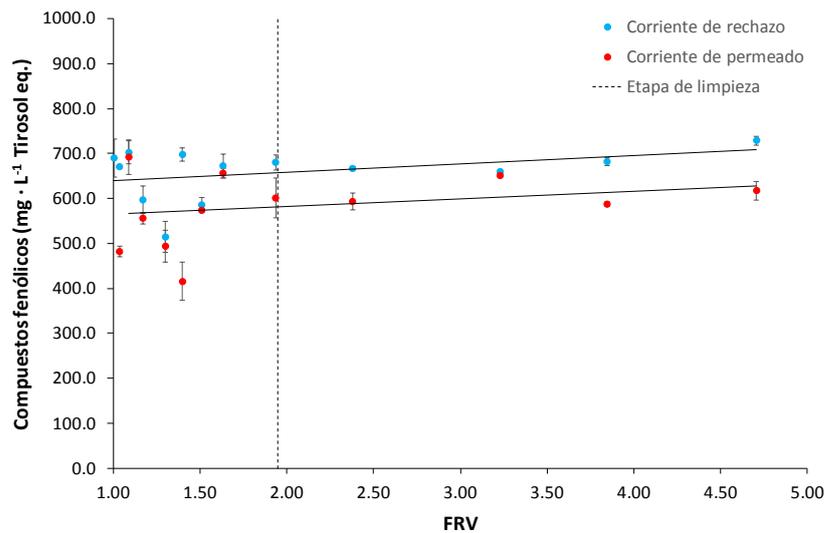


Figura 6.48. Variación de la concentración de compuestos fenólicos totales en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación inicial de 5L con la membrana UP005 a 3 bar, 2.2 m·s⁻¹ y 25°C.

6. Resultados

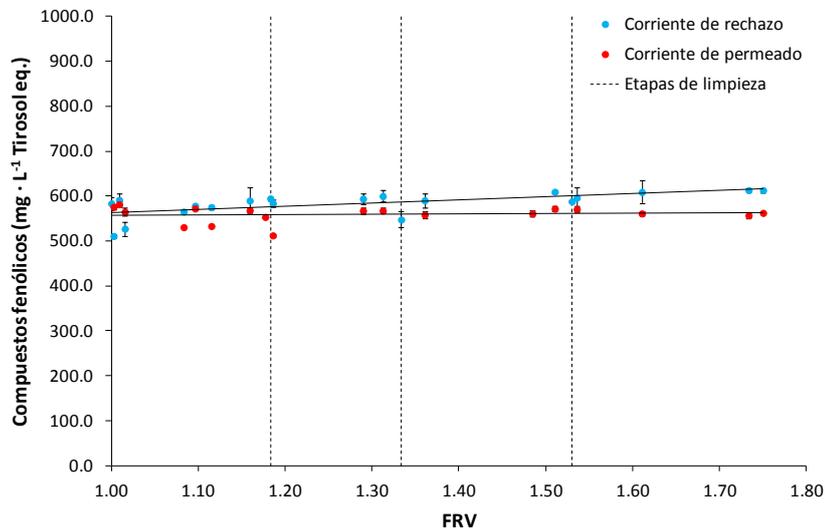


Figura 6.49. Variación de la concentración de compuestos fenólicos totales en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación inicial de 50 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

La Figura 6.50 y la Figura 6.51 muestran el rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos en función del FRV al tratar volúmenes de alimentación de 5 y 50 L respectivamente. En el caso de 5 L de alimentación, se puede observar que el rechazo en ambos casos es similar al obtenido en el ensayo realizado en el apartado 6.5.5 a recirculación completa, donde se ultrafiltró una alimentación similar a la utilizada en este apartado con un recorte de membrana con una permeabilidad hidráulica similar. En ese estudio, el rechazo a la DQO fue de 35.7 % y el rechazo a los compuestos fenólicos fue de 12.8 %, como se muestra en la Tabla 6.23. Además, se observó que el rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos aumentó ligeramente con el FRV, lo que puede deberse al aumento del ensuciamiento de la membrana.

Al tratar un volumen de alimentación de 50 L, Figura 6.51, se observa que el rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos son sensiblemente inferiores que los observados en el caso de 5 L de alimentación. Esto puede

deberse a los valores muy reducidos de densidad de flujo de permeado observados en este caso. De este modo, al ser tan reducida la densidad de flujo de permeado, la concentración de soluto en permeado es más elevada y, por tanto, el rechazo es menor. También en este caso se observó un aumento del rechazo conforme aumentó el FRV, probablemente debido al aumento del espesor de la capa de ensuciamiento a lo largo del ensayo, lo que, por un lado supone una resistencia adicional al paso de soluto a su través y, por otro, como se explicó anteriormente, la incorporación de solutos a la capa de ensuciamiento hizo que en este ensayo no se apreciase variación en la concentración en la corriente de rechazo con el FRV.

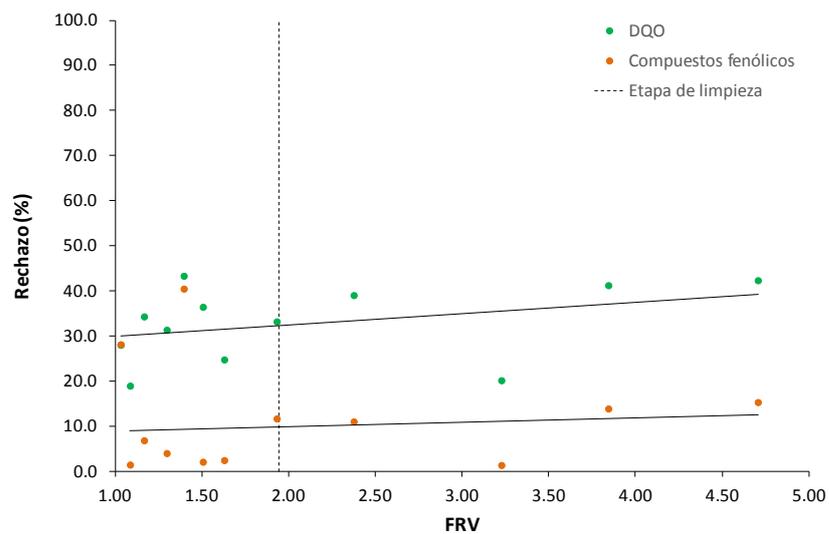


Figura 6.50. Variación del rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos totales conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación inicial de 5 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

6. Resultados

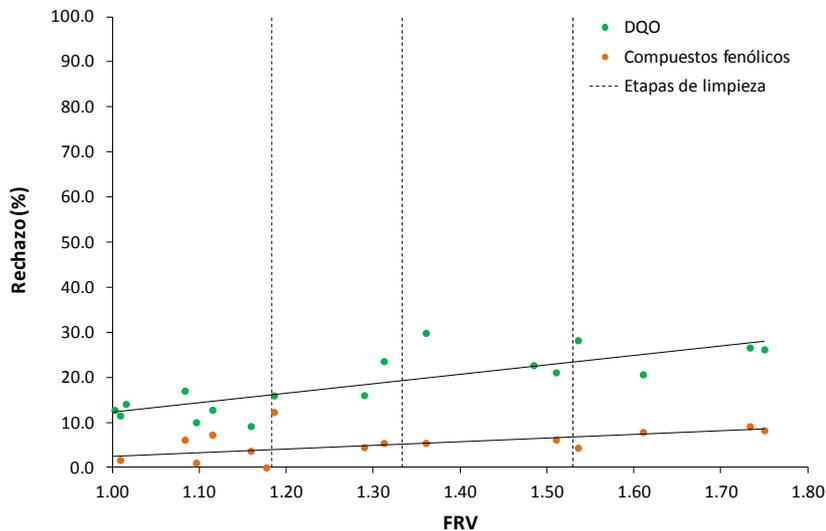


Figura 6.51. Variación del rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos totales conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación inicial de 50 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

En la Figura 6.52 y en la Figura 6.53 se muestra la evolución en el ratio compuestos fenólicos/DQO en las corrientes de permeado y de rechazo para los volúmenes de alimentación de 5 y 50 L, respectivamente. En la Figura 6.52 se puede apreciar que el ratio en el permeado al tratar 5 L de alimentación se mantiene casi constante, con valores muy próximos a los obtenidos en los ensayos a recirculación completa. No obstante, al aumentar el rechazo a la DQO conforme aumenta el FRV, se produce una disminución de este ratio en la corriente de rechazo. Por tanto, a la vista de estos resultados, la corriente de permeado tiene mayor pureza de compuestos fenólicos que la alimentación.

Sin embargo, al tratar un volumen de alimentación de 50 L de salmuera residual (Figura 6.53) el ratio aumentó tanto en el permeado como en el rechazo. No obstante, como se ha mencionado, tras cada etapa de limpieza se reducía la concentración de DQO en el rechazo, sin afectar a la concentración de fenoles, provocando que dicho ratio aumente ligeramente.

Por tanto, donde se produce claramente el aumento de este ratio es en la corriente de permeado, tal y como se comprueba en la Figura 6.53.

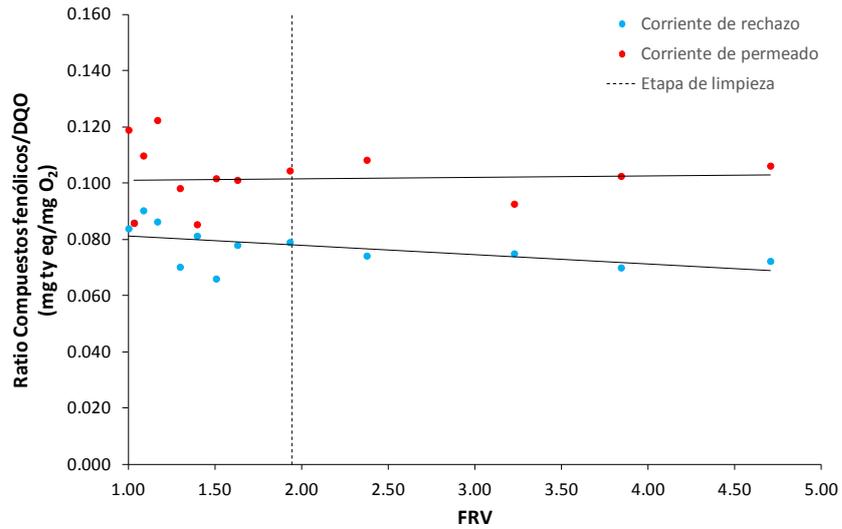


Figura 6.52. Variación del ratio compuestos fenólicos totales/DQO en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación inicial de 5L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

6. Resultados

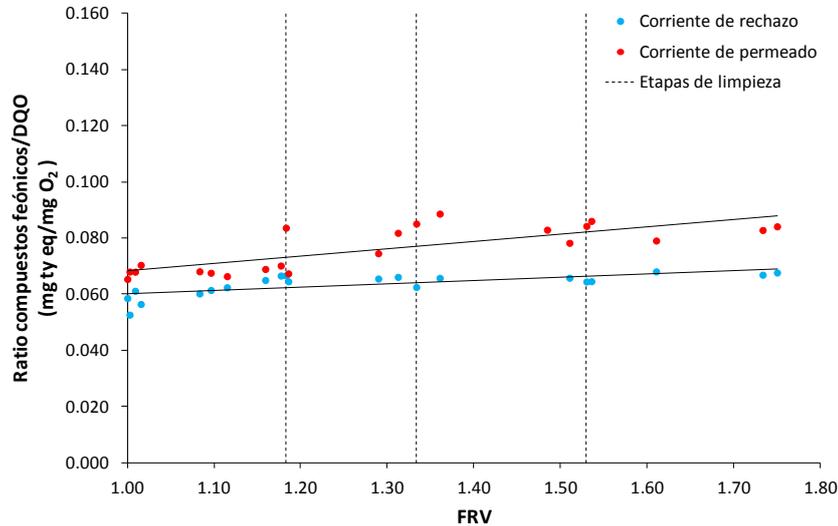


Figura 6.53. Variación del ratio compuestos fenólicos totales/DQO en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación inicial de 50L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

Finalmente, considerando los resultados obtenidos en este apartado, y en los apartados 6.6.1 y 6.6.2, se observa que el rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos es inferior al tratar un mayor volumen de alimentación, debido a que los valores de densidad de flujo de permeado observados en este caso son inferiores. Además, al tratar un mayor volumen de alimentación el ratio compuestos fenólicos/DQO en las corrientes de permeado es menor. Sin embargo, al tratar un menor volumen de alimentación por área de membrana se consigue alcanzar un mayor FRV con menos etapas de limpieza intercaladas. Asimismo, para un mismo tiempo de ensayo, también se consiguió obtener un mayor volumen de permeado al tratar un menor volumen de alimentación, lo que indica que la caída de la densidad del flujo de permeado es menor. La mayor caída del flujo de permeado al tratar mayor volumen de alimentación es indicativa de que la membrana está sufriendo un ensuciamiento más severo. Esto se comprobó en el apartado 6.6.2, donde los protocolos de limpieza aplicados fueron más exhaustivos al tratar 50 L de alimentación, no resultando

efectivos en todos los casos y observándose un ensuciamiento cada vez más difícil de eliminar. Por todo ello, se decidió trabajar con un volumen de 5 L.

Todos los permeados obtenidos durante este estudio se juntaron con otros obtenidos a las mismas condiciones de operación, obtenidos con volúmenes de alimentación de 5 L, y se utilizaron como alimentación en los ensayos de NF a recirculación completa, apartado 6.7.

6.6.4. Estudio de la variación de la composición de la alimentación

En la Tabla 6.26 se muestra la caracterización de la salmuera residual filtrada con el filtro de 60 μm que se utilizó como alimentación durante este bloque de ensayos.

Tabla 6.26. Caracterización promedio de la salmuera residual utilizada durante el estudio de la variación de la composición de la alimentación en los ensayos de ultrafiltración a recirculación completa.

Parámetro	Valor promedio	Desviación estándar
pH	4.1	± 0.1
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	67.8	± 0.4
Color	0.622	± 0.004
Turbidez (NTU)	357.1	± 5.5
SST ^a ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	595.2	± 65.1
DQO soluble ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	16800	± 70
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq)	1229.2	± 4.0
Hidroxitirosol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	620.3	± 46.2
Tirosol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	113.5	± 7.4

^aSST: Sólidos en suspensión totales.

Como se puede observar, en comparación con las aguas utilizadas durante el estudio de la influencia de la concentración de la alimentación en el

6. Resultados

proceso de UF (Tabla 6.24), esta muestra, tras la filtración, posee una mayor concentración de materia orgánica. Este incremento en la concentración de materia orgánica se ve reflejado en los parámetros de SST, turbidez, DQO soluble y concentración de compuestos fenólicos. Por tanto, teniendo en cuenta las conclusiones que se han ido obteniendo a lo largo de esta Tesis, las variaciones en los valores de dichos parámetros es de esperar que afecten al rendimiento de la etapa de UF. También cabe destacar que el ratio compuestos fenólicos/DQO de la muestra, debido a la elevada concentración de compuestos fenólicos, es ligeramente superior al de otras muestras estudiadas (ratio compuestos fenólicos/DQO = 0.073 mg ty eq/mg O₂). De igual manera, la DQO aportada por los compuestos fenólicos totales también resulta superior a la media, siendo en torno a un 16% de la DQO total.

En la Figura 6.54 se muestra el perfil fenólico de esta muestra, donde se observa, nuevamente, que los compuestos fenólicos principales son el hidroxitiroso y el tiroso, y cuya concentración se presenta en la Tabla 6.26.

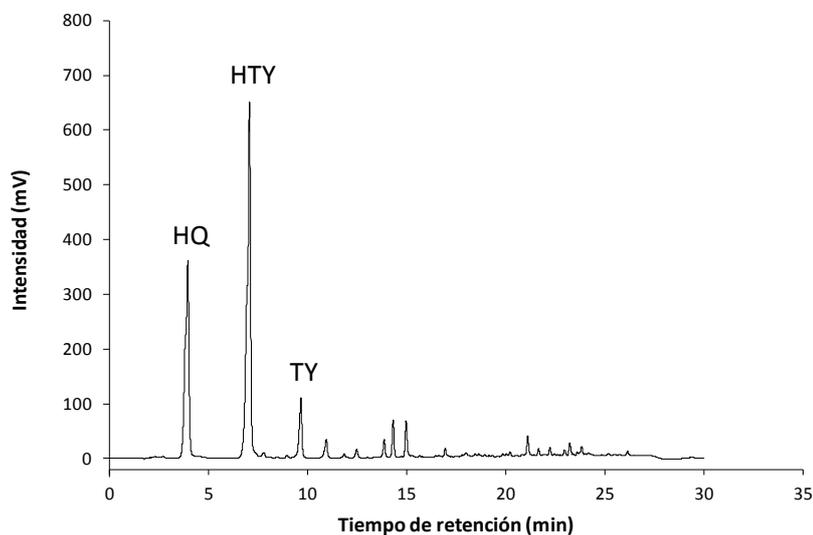


Figura 6.54. Perfil fenólico del agua residual de salmuera de fermentación utilizada durante el estudio de la variación de la composición de la alimentación en los ensayos de ultrafiltración a recirculación completa.

La permeabilidad hidráulica del recorte de la membrana UP005 utilizado en estos ensayos fue de $23.88 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. Como se puede comprobar, esta permeabilidad hidráulica es muy similar a la de los recortes utilizados en los ensayos de UF estudiados en los apartados 6.6.1, 6.6.2 y 6.6.3.

En la Figura 6.55 se muestra la evolución de la densidad de flujo de permeado con el FRV para dos ensayos (E1 y E2) realizados con el agua residual mostrada en Tabla 6.26. Las condiciones de operación del ensayo fueron, para un volumen de alimentación de 5 L, una PTM de 3 bar, una VFT de $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y un área de membrana de 0.0125 m^2 .

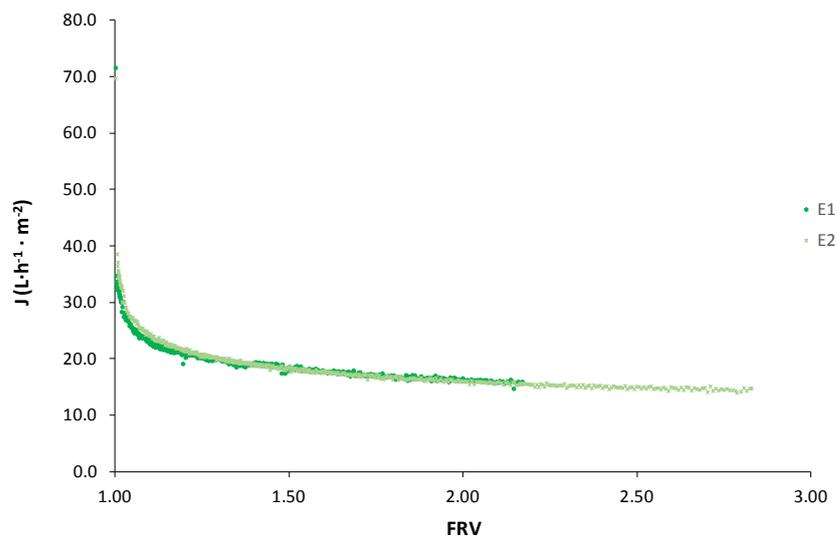


Figura 6.55. Variación de la densidad de flujo de permeado con el FRV al ultrafiltrar dos muestras de salmuera residual (E1 y E2) con la membrana UP005, para un volumen de alimentación de 5L, a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con una alimentación con mayor concentración de materia orgánica (Tabla 6.26).

Como se puede observar, la evolución fue muy similar para ambos ensayos, y sigue la pauta observada en los ensayos comentados en el apartado 6.6.1. Sin embargo, si se comparan los valores de la densidad de

flujo de permeado de esta figura con los mostrados en la Figura 6.40, para el caso en el que se trata un volumen de alimentación de 5 L, se observa que en la Figura 6.40 la densidad de flujo de permeado es más elevada. Esto se debe principalmente a la mayor turbidez y concentración de SST que presenta la muestra con la que se han hecho estos últimos ensayos. Como se explicó en el apartado 6.5.4, en el que se aplicaron modelos matemáticos a la etapa de UF, el aumento de la turbidez de la muestra provoca una disminución en la densidad de flujo de permeado estacionario a las mismas condiciones de operación.

En este caso, para un mismo, FRV, por ejemplo, 1.94, que es el FRV máximo alcanzado en el ensayo E1, se tiene aproximadamente una densidad de flujo de permeado de $16.62 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, y en el ensayo E2 aproximadamente de $16.22 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, mientras que en el apartado 6.5.4, para un volumen de alimentación de 5 L se alcanzaban aproximadamente $18.66 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Como vemos la diferencia es aproximadamente de un 12%.

Tras finalizar los ensayos, se realizó el protocolo de limpieza PL2_UF, obteniéndose una recuperación de un 97.4% en el ensayo E1 y de un 95.1% en el ensayo E2. Por lo tanto, mediante dicho protocolo se cumple el objetivo de limpieza propuesto, consiguiéndose una permeabilidad hidráulica superior al 95% de la permeabilidad hidráulica inicial.

La Figura 6.56 y la Figura 6.57 muestran, respectivamente, la evolución del pH y de la conductividad en las corrientes de permeado y de rechazo en función del FRV. La conductividad de las corrientes de permeado y rechazo se mantiene prácticamente constante en el intervalo de FRV considerado, con una eliminación aproximada de un 2% a lo largo del ensayo. Como cabía esperar, se tiene una baja eliminación de sales monovalentes en la etapa de UF. Asimismo, el pH se mantiene prácticamente constante en la corriente de permeado, mientras que aumenta ligeramente en la corriente de rechazo, hasta un pH final promedio para ambos ensayos de 4.4.

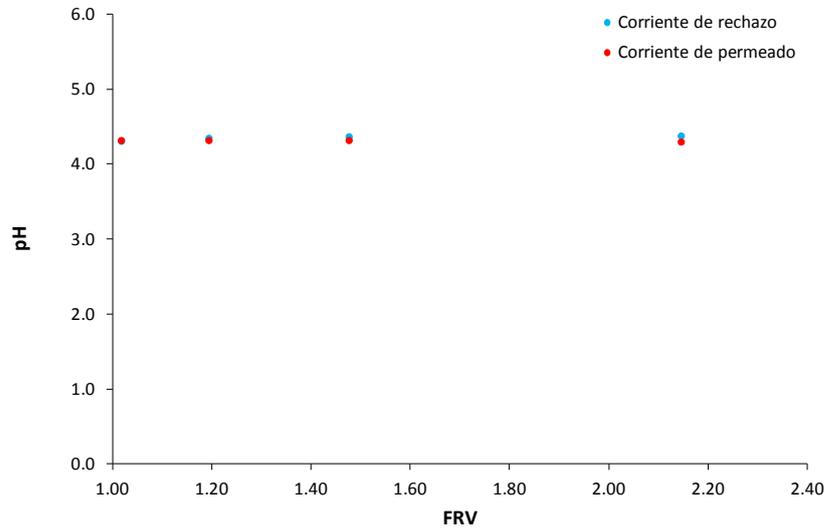


Figura 6.56. Variación del pH en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 5 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con una alimentación con mayor concentración de materia orgánica (Tabla 6.26).

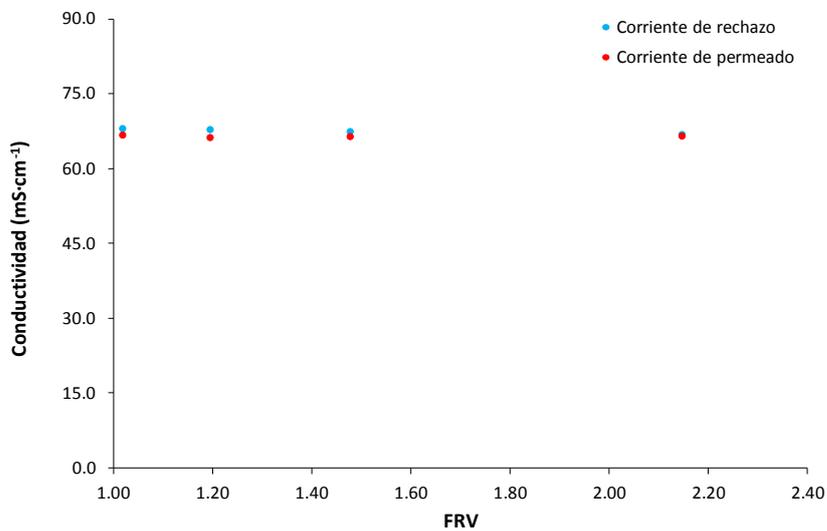


Figura 6.57. Variación de la conductividad en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 5 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con una alimentación con mayor concentración de materia orgánica (Tabla 6.26).

6. Resultados

Igualmente, la variación del color en ambas corrientes conforme se concentra el rechazo parece no sufrir grandes variaciones, obteniéndose valores muy similares a lo largo de todo el ensayo (Figura 6.58). Sin embargo, cabe destacar que tanto la absorbancia a 400 nm como a 700 nm aumentan progresivamente en ambas corrientes, manteniéndose la diferencia entre ambos valores prácticamente constante. Por ejemplo, en la corriente de rechazo, la absorbancia a 400 nm asciende de 2.0 a 2.3, mientras que la absorbancia a 700 nm asciende de 1.4 a 1.8.

Como se puede observar, la eliminación del color durante la UF es muy elevada en torno al 86-88%, y ligeramente superior a la obtenida en los ensayos a recirculación completa del apartado 6.5.3 (83%).

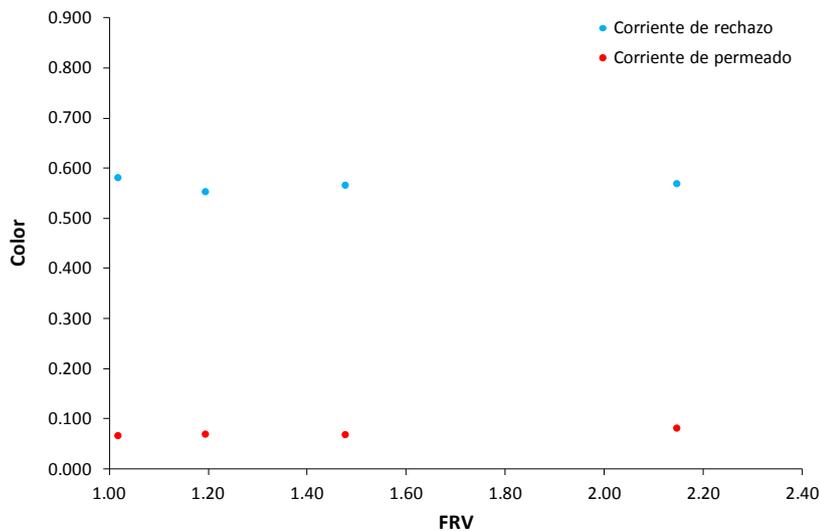


Figura 6.58. Variación del color en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 5 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con una alimentación con mayor concentración de materia orgánica (Tabla 6.26).

En la Figura 6.59 se muestra la evolución del rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos. Como cabía esperar, de acuerdo con los resultados mostrados en los apartados previos, ambos rechazos aumentan conforme aumenta su concentración en la corriente de rechazo. Se observa una evolución similar a la mostrada en la Figura 6.50 del apartado 6.6.3 cuando se trata el mismo volumen de alimentación. En este caso, sin embargo, los valores de rechazo son superiores a los observados en la Figura 6.50, pasando de un rechazo inicial a la DQO cercano al 42% a un rechazo final cercano al 52%, para un FRV de 2.79. En cuanto a los compuestos fenólicos, se pasa de un rechazo inicial próximo al 13% a un rechazo final en torno al 17%.

En el apartado 6.6.3 se observó que, al tratar mayor cantidad de sólidos en suspensión por unidad de superficie de membrana, disminuía el rechazo inicial a la DQO y a los compuestos fenólicos. Como se puede comprobar en la Tabla 6.26, la muestra utilizada en esta serie de ensayos presenta una mayor concentración de SST y una mayor turbidez que las muestras utilizadas en el apartado 6.6.3. Sin embargo, la concentración de DQO y compuestos fenólicos es mucho mayor en la muestra utilizada en este apartado que en el apartado 6.6.3. Por tanto, el mayor rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos observados en este apartado, frente al observado en el apartado 6.6.3 se debe a que, en este caso, el aumento de la concentración de la DQO y de los compuestos fenólicos tiene un mayor efecto que el aumento de los SST y la turbidez.

6. Resultados

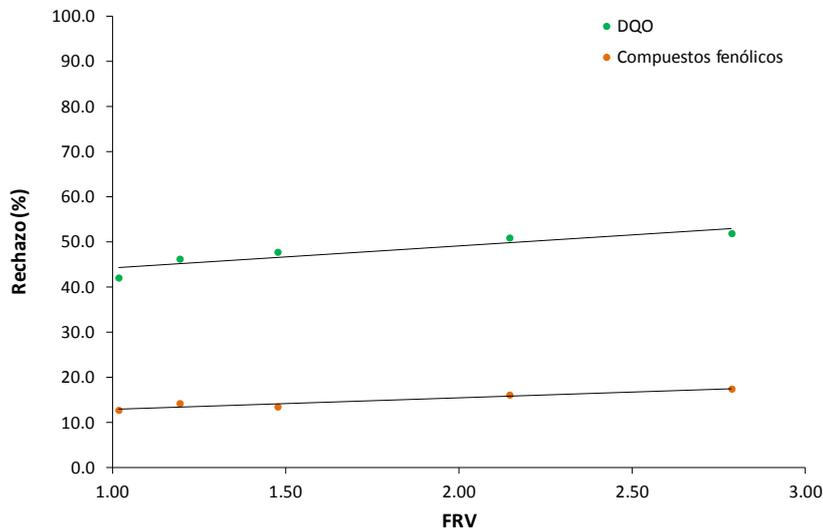


Figura 6.59. Variación del rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos totales conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 5 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con una alimentación con mayor concentración de materia orgánica (Tabla 6.26).

Al ser menor el rechazo a los compuestos fenólicos que a la DQO, se aprecia un descenso del ratio compuestos fenólicos/DQO en la corriente de rechazo (Figura 6.60). No obstante, debido a que la concentración de compuestos fenólicos en la corriente de permeado se mantiene prácticamente constante, se observa una ligera disminución de dicho ratio en la corriente de permeado.

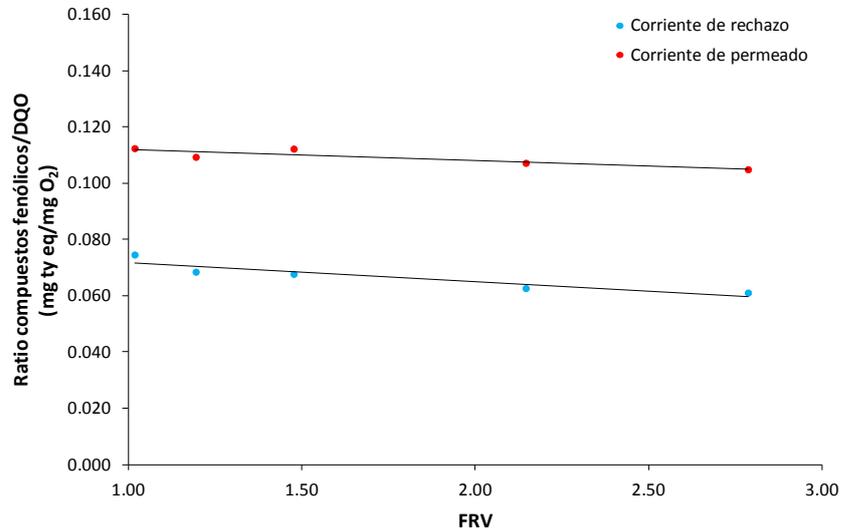


Figura 6.60. Variación del ratio compuestos fenólicos totales/DQO en la corriente de permeado y de rechazo conforme aumenta el FRV para un volumen de alimentación de 5 L con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , con una alimentación con mayor concentración de materia orgánica (Tabla 6.26).

En la Tabla 6.27 se muestra la caracterización de los volúmenes totales finales obtenidos de permeado en el ensayo E1, donde se alcanzó un FRV de 2.15 y en el ensayo E2, donde se alcanzó un FRV de 2.79.

Tabla 6.27. Caracterización de los volúmenes totales finales obtenidos de permeado en el ensayo E1, donde se alcanzó un FRV de 2.15 y en el ensayo E2, donde se alcanzó un FRV de 2.79; con la membrana UP005 a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Parámetro	Valor promedio ($\pm \text{DS}^a$)	
	E1	E2
pH	4.3 (± 0.1)	4.3 (± 0.1)
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	66.4 (± 0.8)	66.1 (± 0.5)
Color	0.121 (± 0.007)	0.166 (± 0.008)
DQO soluble ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	9950 (± 16)	10475 (± 27)
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq)	1122.4 (± 22.5)	1182.0 (± 29.6)

^aDS: Desviación estándar.

En esta tabla se observa que en el ensayo E1 se obtuvo un permeado total final con una concentración de DQO y compuestos fenólicos en torno a un 41% y 9% inferiores, respectivamente, que en la alimentación; en el ensayo E2, la concentración de ambos se redujo en un 38% y en un 4%, respectivamente. El ratio compuestos fenólicos/DQO en el permeado final fue de 0.113 mg ty eq/mg O₂ para el ensayo E1 y 0.114 mg ty eq/mg O₂ para el ensayo E2, por lo que aumentó con respecto a la alimentación (el ratio compuestos fenólicos/DQO en la alimentación era de 0.073 mg ty eq/mg O₂). Como puede comprobarse, el valor del ratio es cercano al obtenido en los ensayos a recirculación completa en las mismas condiciones de operación. El permeado total obtenido (E1 + E2), fue conservado en nevera y utilizado como alimentación en el proceso de NF, apartado 6.8.

6.6.5. Estudio del efecto de la acidificación de la alimentación

Para este bloque de ensayos se utilizó la misma muestra de agua residual de salmuera de fermentación que la descrita en la Tabla 6.26. Como se comentado, dicha agua, después ser pretratada con un filtro de 60 µm, tiene una turbidez y una concentración de SST superior a la media. Con el objetivo de reducir la cantidad de sólidos en suspensión y de analizar el efecto del pH sobre la densidad de flujo de permeado en el proceso de UF, se varió el pH de la muestra con HCl hasta un pH ácido de 2, teniendo en consideración los resultados obtenidos en el apartado 6.3.

Como se puede observar en la Figura 6.61, la reducción del pH de la muestra residual de salmuera hasta 2, produce la precipitación de partículas y sólidos en suspensión.



Figura 6.61. Aspecto de la salmuera de fermentación a pH 2.

El sobrenadante final obtenido (Tabla 6.28) muestra una reducción de SST y turbidez del 77.6% y 75.9 %, respectivamente. Si se comparan estos resultados con los obtenidos en el apartado 6.3, para la misma reducción de pH, se puede comprobar que, en esta ocasión, la reducción de dichos parámetros resulta superior.

Tabla 6.28. Caracterización promedio del sobrenadante obtenido al reducir el pH de la salmuera residual a 2 con HCl.

Parámetro	Valor promedio	Desviación estándar
pH	2.2	± 0.1
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	57.4	± 0.7
Color	0.540	± 0.008
Turbidez (NTU)	86.2	± 3.4
SST ^a ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	133.2	± 15.6
DQO soluble ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	15050	± 66.1
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq)	1176.6	± 27.7

^aSST: sólidos en suspensión totales.

La disminución de la DQO disuelta es de un 10.4%, con una pérdida de compuestos fenólicos totales de 4.3%. Además, se observa una reducción del color de la muestra, y una reducción de su conductividad. Como se ha explicado con anterioridad, la adición de HCl debería aumentar ligeramente la conductividad de la muestra; sin embargo, son estos iones los que se rodean de partículas cargadas, formando flocúlos que precipitan.

También cabe destacar que la acidificación de la muestra produce un incremento en el ratio compuestos fenólicos/DQO, pasando de un valor de 0.073 mg ty eq/mg O₂ a un valor de a 0.078 mg ty eq/mg O₂, ya que se reduce más la DQO que la concentración de compuestos fenólicos.

Como se puede observar en la Figura 6.62, la reducción del pH de la muestra produjo un importante descenso de la densidad de flujo de permeado en el proceso de UF. Según se puede apreciar, la caída inicial de la densidad de flujo resulta más severa a pH 2 que a pH 4. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por El-Abbassi et al., al ultrafiltrar aguas residuales de fermentación de aceitunas de mesa en salmuera mediante una membrana de polietersulfona con un MWCO de 50 kDa (El-Abbassi et al., 2014). Estos autores también observaron que una disminución del pH de la muestra provoca una disminución de la densidad de flujo de permeado. Sin embargo, en el estudio llevado a cabo por el El-Abbassi, no se indica que se hayan eliminado los sólidos en suspensión y partículas decantadas antes de la UF. En esta Tesis, a pesar de realizar la eliminación de las partículas decantadas y de comprobar que, al disminuir el pH, se había reducido notablemente la turbidez de la muestra, la densidad de flujo de permeado fue muy inferior a la observada al pH original de la muestra. Así, para un FRV de 1.34 la densidad de flujo de permeado fue de $4.61 \pm 0.2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, mientras que a pH 4 esta era de en torno a $20 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$.

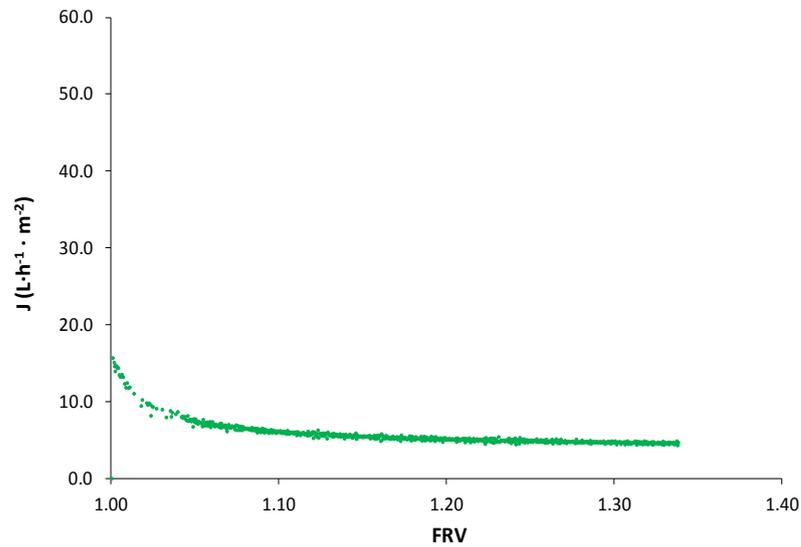


Figura 6.62. Variación de la densidad de flujo de permeado con el FRV al ultrafiltrar salmuera residual con la membrana UP005, para un volumen de alimentación de 5L, a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , sometida a un proceso de precipitación por variación del pH, tras reducirlo hasta 2.

En la Figura 6.63 se puede apreciar que, al aumentar sucesivamente el pH de la muestra hasta un valor final de 5, se produce un aumento de la densidad de flujo de permeado hasta un valor estacionario de $14.08 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Al pH original de la muestra, aproximadamente entre 4 y 4.5, se observa que la densidad de flujo de permeado alcanza un valor entre 10.5 y $11.5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ inferior a la obtenida con la muestra original sin modificar su pH.

6. Resultados

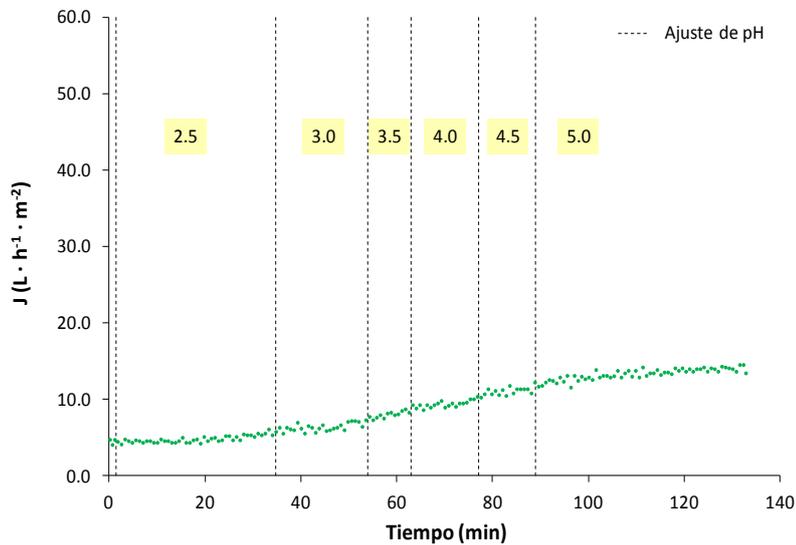


Figura 6.63. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo al ultrafiltrar salmuera residual del proceso de fermentación de aceitunas de mesa con la membrana UP005, para un volumen de alimentación de 5L, a 3 bar, $2.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ y 25°C , en función de la variación del pH.

Sin embargo, cabe destacar que visualmente, a pH 2, no se observó formación de torta sobre la superficie de la membrana. Además, al producirse una mayor caída del flujo de permeado al inicio del ensayo, se puede estar produciendo un mayor ensuciamiento por bloqueo de poros. Por otra parte, con el protocolo de limpieza PL2_UF tan solo se consiguió recuperar un 67.1% de la permeabilidad inicial de la membrana, y con los sucesivos protocolos PL3_UF y PL4_UF un 70.1% y un 67.5%, respectivamente. Esta ineficacia de los protocolos de limpieza propuestos para recuperar la permeabilidad inicial de la membrana sostiene la hipótesis de que se ha producido un mayor ensuciamiento interno de los poros, más difícil de eliminar.

Finalmente, en la Tabla 6.29 se muestra la caracterización del rechazo y del permeado finales obtenidos para un FRV de 1.34. Por tanto, considerando la caracterización final obtenida, se observa que en el proceso de

UF se ha retenido aproximadamente un 15.0% de la DQO y un 14.6% de los compuestos fenólicos. Si se considera el proceso integrado de precipitación por variación de pH y UF, se observa una retención de un 23.8 % de la DQO y un 18.3% de los compuestos fenólicos.

Tabla 6.29. Caracterización promedio del permeado y el rechazo final obtenidos al ultrafiltrar salmuera residual a pH 2 con la membrana UP005, para un volumen de alimentación de 5L, a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C y un FRV de 1.34.

Parámetro	Permeado	Rechazo
	Valor promedio ($\pm \text{DS}^a$)	Valor promedio ($\pm \text{DS}^a$)
pH	2.2 (± 0.1)	2.2 (± 0.1)
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	54.9 (± 0.6)	56.5 (± 0.9)
Color	0.066 (± 0.002)	0.641 (± 0.007)
DQO soluble ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	12800 (± 23)	15375 (± 19)
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq)	1004.5 (± 20.8)	1188.4 (± 26.2)

^aDS: Desviación estándar.

En este caso, debido a la baja densidad de flujo de permeado, no se pudo realizar el estudio de la evolución temporal de las corrientes de permeado y de rechazo conforme se concentró la alimentación. Sin embargo, comparando los resultados obtenidos en este estudio, con los obtenidos al pH original de la muestra, apartado 6.6.4, al inicio de los ensayos (FRV = 1.02) se observó que en la UF a pH 2 se rechazó menor cantidad de DQO que durante la UF al pH original de la muestra, aproximadamente un 17% frente a un 42%, respectivamente. En cambio, el rechazo a los compuestos fenólicos a estas mismas condiciones resultó muy similar para ambos estudios, en torno a un 14% y un 13%, respectivamente.

El descenso del rechazo a la DQO se puede deber a la precipitación de las partículas y moléculas más grandes, las cuales se separan al llevar a cabo la decantación de la muestra, quedando en el sobrenadante solutos y partículas

de menor tamaño que atraviesan la membrana con más facilidad y, por otro lado, pueden obturar los poros de la membrana causando ensuciamiento y disminuyendo la densidad de flujo de permeado. El-Abbassi et al., observaron que, al disminuir el pH de la muestra, se producía un descenso en el rechazo a la DQO y también a los compuestos fenólicos (El-Abbassi et al., 2014).

Por tanto, se puede concluir que la reducción del pH de la muestra hasta un valor de 2 consigue eliminar una gran cantidad de sólidos en suspensión y reducir la turbidez. Sin embargo, esta reducción no se ve reflejada en un aumento de la densidad de flujo de permeado en la etapa de UF y la membrana sufre un ensuciamiento mucho más severo, por lo que no es recomendable modificar el pH de la muestra.

6.7. Ensayos de NF a recirculación completa empleando como alimentación el permeado de la UF

6.7.1. Caracterización de la alimentación de la NF

Para la realización del estudio del comportamiento de las membranas de NF se ha utilizado como alimentación los permeados de la UF obtenidos con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C . La caracterización de estos permeados se presenta en la Tabla 6.30:

Tabla 6.30. Caracterización promedio de la alimentación (permeado de la UF), utilizada en los ensayos de NF a recirculación completa.

Parámetro	Valor promedio	Desviación estándar
pH	4.8	± 0.2
Conductividad (mS·cm ⁻¹)	67.9	± 3.1
Color	0.480	± 0.379
Turbidez (NTU)	0.780	± 0.724
SST ^a (mg·L ⁻¹)	n.d.	-
DQO soluble (mg O ₂ ·L ⁻¹)	6662.5	± 556.9
Compuestos fenólicos (mg·L ⁻¹ Tirosol eq)	588.3	± 43.9

^aSST: sólidos en suspensión totales.

Como se puede apreciar, estas muestras tienen concentraciones de sales, DQO y compuestos fenólicos muy similares a las que presentan los permeados de la UF recogidos en el apartado 6.6.3, ya que parte de los volúmenes de alimentación utilizados en los ensayos de NF forman parte de estos permeados y el resto fueron obtenidos a las mismas condiciones de operación. Como se puede comprobar también, la conductividad tras la UF siguió siendo elevada, debido al bajo rechazo que presenta la membrana UP005 a las sales monovalentes.

Si comparamos el valor de la turbidez, con el obtenido en la Tabla 6.17, ensayo de UF a recirculación completa y a las mismas condiciones de operación, se observa que en este caso (0.780 NTU), el valor de la turbidez es inferior, debido posiblemente al mayor ensuciamiento que sufrían las membranas en los ensayos a concentración. Asimismo, se puede observar que el valor del color es muy superior al obtenido en el ensayo a recirculación completa en las mismas condiciones (Tabla 6.17). Como se verá más adelante, este cambio de coloración pudo deberse a la oxidación de algunos de los compuestos presentes en la muestra, como los compuestos fenólicos. Este cambio en la coloración se observó en las muestras conservadas a 5°C durante un periodo de tiempo que osciló entre una semana y un mes. Asimismo, las

muestras conservadas a -20°C , no experimentaron cambio de coloración durante su conservación para periodos de tiempo similares. Sin embargo, durante el proceso de descongelación sí que se produjo dicho cambio. Finalmente, el promedio del ratio compuestos fenólicos/DQO de estos permeados fue de 0.089 ± 0.010 mg ty eq/mg O_2 .

6.7.2. Caracterización de las membranas de NF

Igual que en el caso de la UF, las membranas de NF se caracterizaron mediante la determinación de su permeabilidad hidráulica, a partir de ensayos con agua osmotizada. La Figura 6.64 muestra la variación de la densidad de flujo de permeado a diferentes presiones transmembranales para las dos membranas utilizadas, NF270 y NF245.

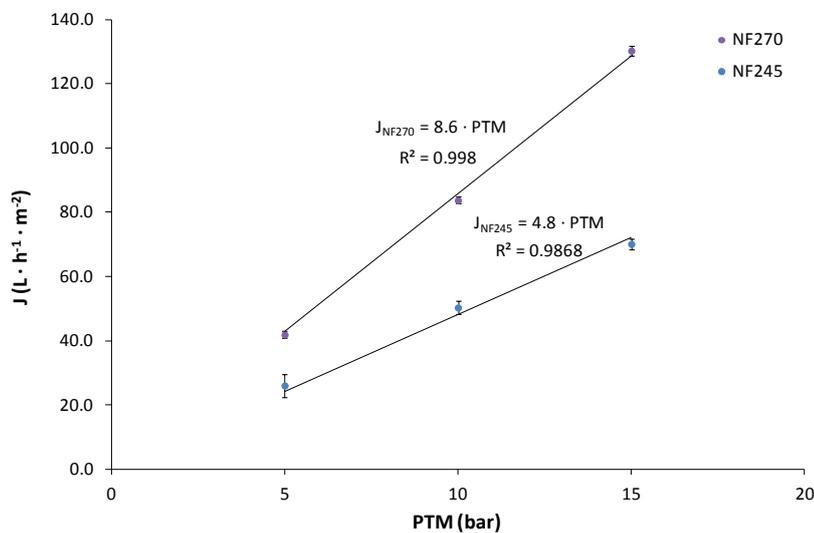


Figura 6.64. Permeabilidad hidráulica de las membranas NF245 y NF270 empleadas en los ensayos de NF a recirculación completa.

Como se puede observar, la permeabilidad hidráulica a 25°C para los recortes de las membranas NF270 y NF245 fue de $8.6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ y $4.8 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, respectivamente. Como cabía esperar, a partir de las especificaciones aportadas por el fabricante para ambas membranas y, de los resultados obtenidos por otros autores, la permeabilidad hidráulica de la membrana NF270 fue superior a la de la membrana NF245 (Kappel et al., 2014). Sin embargo, se ha comprobado que los valores de las permeabilidades obtenidos fueron inferiores a los observados por Kappel et al. 2014, siendo aproximadamente un 20% inferior para la membrana NF270 y un 45% inferior para la NF245. No obstante, en otros trabajos realizados con estas membranas por otros autores, se han obtenido valores de permeabilidad hidráulica similares a los obtenidos en la presente Tesis Doctoral (Giacobbo et al., 2017) (Boussu et al., 2006) (Nguyen et al., 2015).

La variabilidad que se observa en los valores de la permeabilidad hidráulica obtenidos por distintos autores puede deberse a la diferente PTM utilizada durante la compactación, al número de valores de PTM considerados para determinar la permeabilidad hidráulica, al tamaño de los recortes de membrana utilizados y a la configuración del módulo de membranas (Bargeman et al., 2005).

6.7.3. Estudio de la densidad de flujo de permeado

Los valores de la densidad de flujo de permeado estacionario obtenidos en la NF para las dos membranas y las diferentes condiciones de operación se muestran en la Tabla 6.31.

6. Resultados

Tabla 6.31. Valores de las densidades de flujo de permeado estacionarias alcanzadas durante la NF del permeado de la UF de la salmuera de fermentación con las membranas NF245 y NF270 a recirculación completa, a las 4 horas de comenzar los ensayos.

VFT ^b (m·s ⁻¹)	Membrana	PTM ^a (bar)		
		5	10	15
J (L·h ⁻¹ ·m ⁻²)				
0.5	NF245	5.7	11.8	20.9
	NF270	5.6	11.9	18.2
1.0	NF245	6.0	11.8	20.8
	NF270	6.1	12.1	22.7
1.5	NF245	5.1	12.2	20.9
	NF270	5.9	12.5	22.1

^aPTM: Presión transmembranal; ^bVFT: Velocidad de flujo tangencial.

En primer lugar, cabe comentar que los valores de densidad de flujo de permeado estacionario obtenidos fueron, para ambas membranas, muy inferiores a los obtenidos con agua osmotizada para una misma PTM. Esta diferencia se debe, en primer lugar, a la elevada concentración de cloruro sódico presente en la alimentación, lo que hace que, aunque el rechazo a las sales no sea excesivamente elevado, como se comentará más adelante, la diferencia entre la presión osmótica de la alimentación y del permeado sea suficientemente significativa como para causar esa notable reducción de la densidad de flujo de permeado. Estos resultados están de acuerdo con el modelo de Kedem-Sipeler comentado en el apartado 4.3.6 (Spiegler y Kedem, 1966). Otro factor que también explica la menor densidad de flujo de permeado observada en el caso del permeado de la UF es el posible ensuciamiento de las membranas causado por la materia orgánica presente en la alimentación. Otros autores, como Van der Bruggen et al. y Jiratananon et al., también observaron que en aguas residuales con colorantes la presencia de sales de NaCl en la alimentación reduce considerablemente la densidad de

flujo de permeado en los procesos de NF (Van der Bruggen et al., 2005) (Jiraratananon et al., 2000).

También se puede observar que los valores de la densidad de flujo de permeado en el estado estacionario resultaron similares para ambas membranas en las mismas condiciones de operación. Asimismo, en el rango de VFT estudiado, no se observó influencia de esta variable sobre la densidad de flujo de permeado. Esto es debido a que la densidad de flujo de permeado se ve poco afectada por las variaciones en la VFT a elevadas concentraciones de NaCl, de acuerdo con Koyuncu et al., 2004. Estos autores observaron un menor efecto del fenómeno de polarización por concentración del soluto (colorantes) en disoluciones con elevada fuerza iónica (con elevada concentración de NaCl). Sin embargo, sí que se observó una relación lineal entre PTM y la densidad de flujo de permeado.

Teniendo en cuenta la similitud entre las densidades de flujo de permeado estacionarias obtenidas para ambas membranas, a las mismas condiciones de operación, que, como se verá con más detalle más adelante, el rechazo al cloruro sódico es similar para ambas membranas y que la membrana NF270 tiene mayor permeabilidad hidráulica, se puede establecer que la membrana NF270 sufre, en general, mayor ensuciamiento que la NF245.

En la Figura 6.65 y en la Figura 6.66 se muestra la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a 5, 10 y 15 bar, para ambas membranas. Como se puede observar, al inicio del ensayo la densidad de flujo de permeado de la membrana NF270 sufrió un ligero descenso, que no tuvo lugar en los ensayos realizados con la NF245. Además, este descenso fue mayor conforme aumentaba la PTM.

6. Resultados

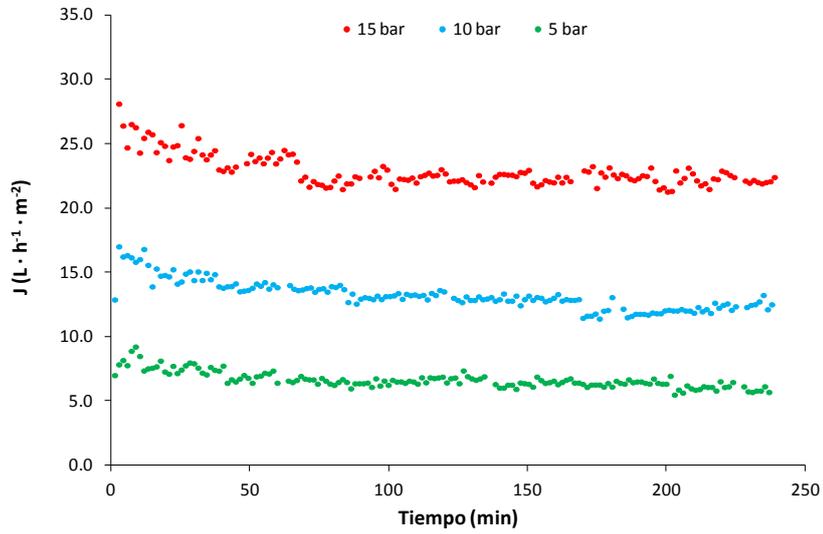


Figura 6.65. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para la membrana NF270 a recirculación completa y a $1.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ y a 5, 10 y 15 bar.

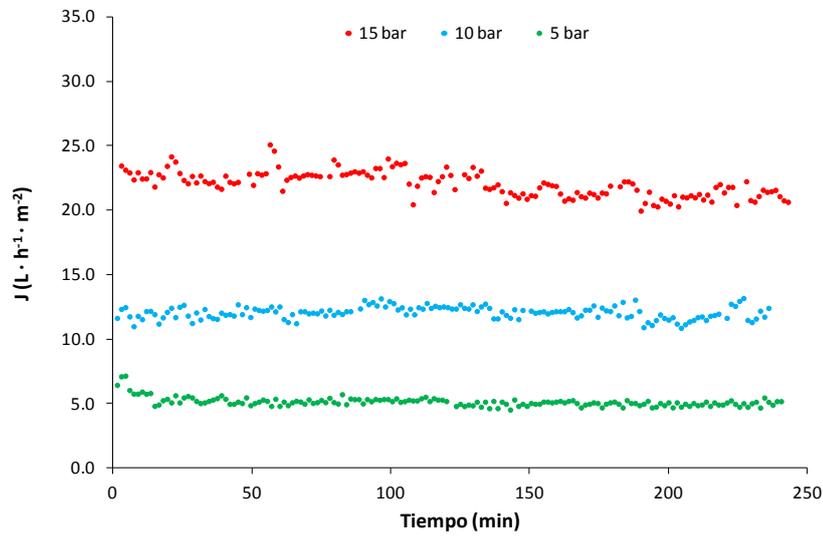


Figura 6.66. Evolución de la densidad de flujo permeado con el tiempo para la membrana NF245 a recirculación completa y a $1.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ y a 5, 10 y 15 bar.

A continuación, se muestra en la Figura 6.67, la Figura 6.68, en Figura 6.69 y en la Figura 6.70 la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para el resto de condiciones de operación ensayadas con ambas membranas. En estas figuras se observa un comportamiento análogo al observado para las otras dos velocidades tangenciales ensayadas (Figura 6.65 y Figura 6.66).

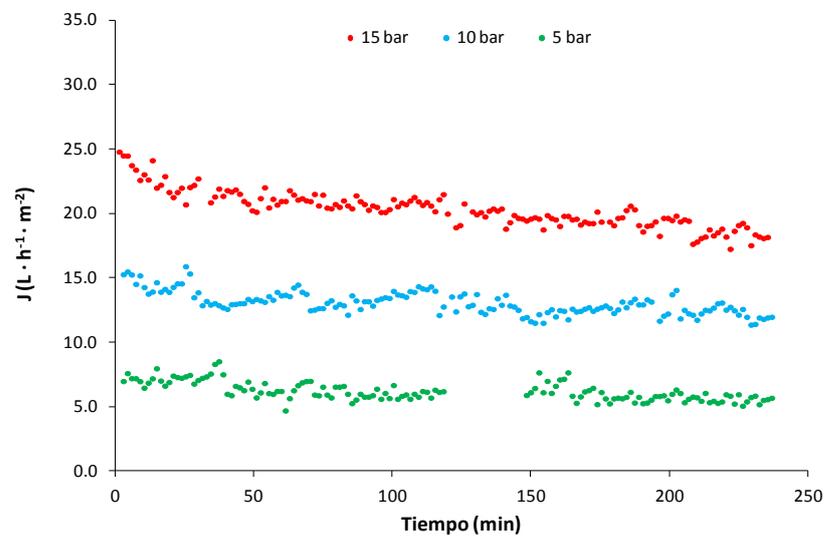


Figura 6.67. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para la membrana NF270 a recirculación completa y a $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a 5, 10 y 15 bar.

6. Resultados

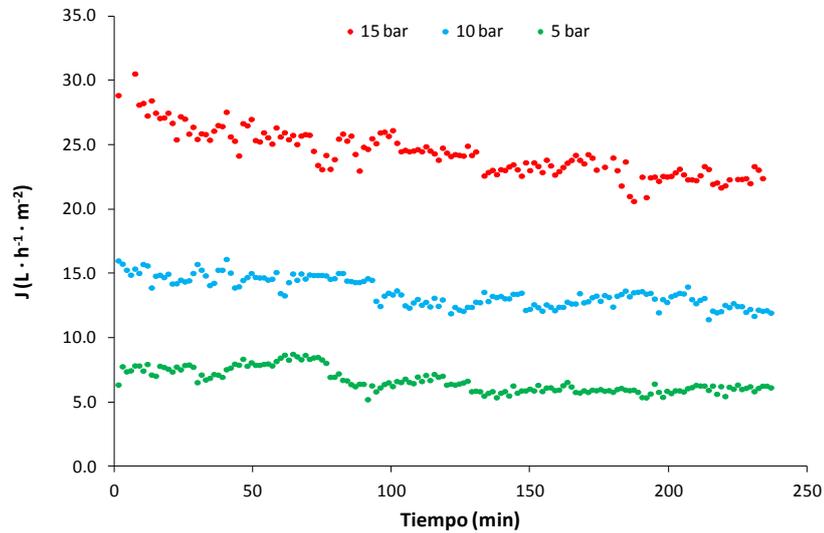


Figura 6.68. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para la membrana NF270 a recirculación completa y a $1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ y a 5, 10 y 15 bar.

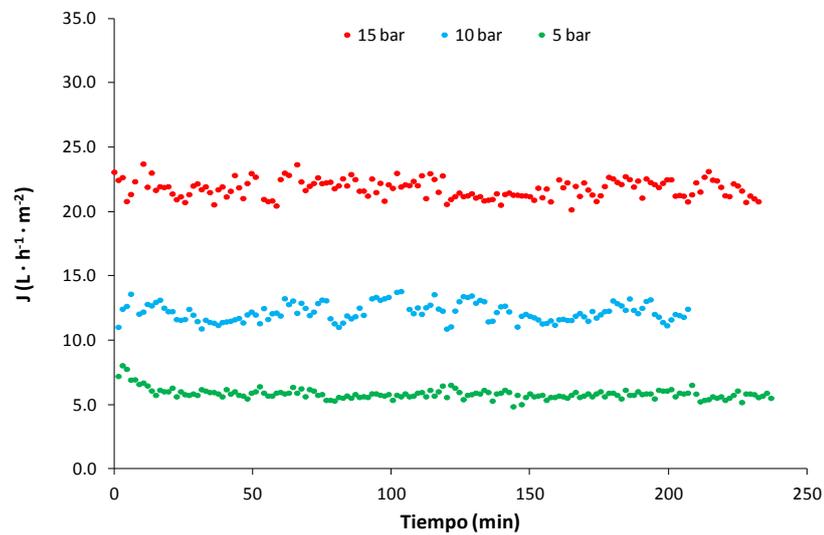


Figura 6.69. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para la membrana NF245 a recirculación completa y a $0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ y a 5, 10 y 15 bar.

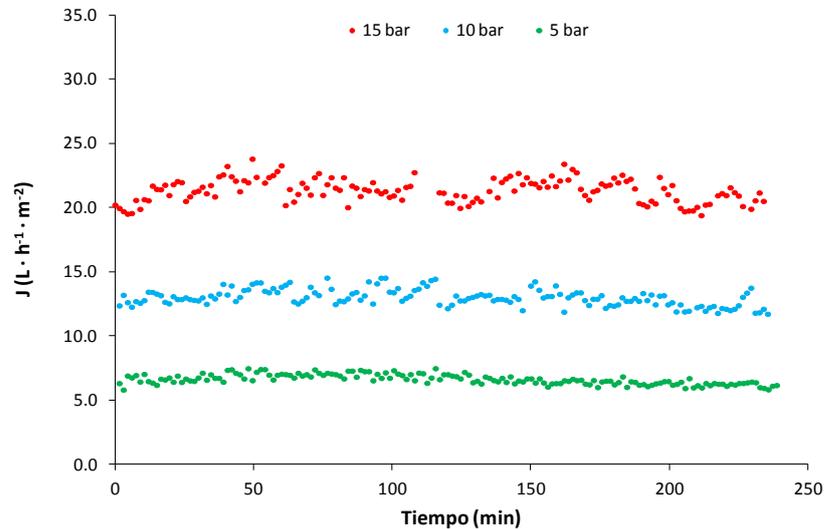


Figura 6.70. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para la membrana NF245 a recirculación completa y a $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a 5, 10 y 15 bar.

El bajo descenso de la densidad de flujo de permeado observado al inicio del ensayo pudo deberse a la elevada concentración de NaCl, ya que otros autores han obtenido comportamientos similares al tratar mediante NF disoluciones con concentraciones de NaCl superiores a $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Koyuncu et al., 2004). Como ya se ha comentado, la concentración de NaCl en la salmuera de fermentación de aceitunas de mesa estilo español se encuentra alrededor de un 5-6% (p/v) (Sánchez Gómez et al., 2006) (Panagou, 2006) (Montaño et al., 2003). En la presente Tesis Doctoral, la conductividad del permeado de la UF obtenida con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , tiene un valor promedio de $67 \pm 7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Teniendo en cuenta la Figura 6.1, bajo la premisa de que prácticamente toda la conductividad de la muestra se debe a la presencia de iones Na^+ y Cl^- , la concentración de NaCl en las muestras de permeado de la UF osciló entre 40 y $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, valores ligeramente inferiores a los de la salmuera inicial.

La elevada concentración de sales en las inmediaciones de la superficie de la membrana se asocia con un incremento de la hidrofilia de la membrana, lo que reduce la tendencia a la formación de torta (Wiesner y Aptel, 1996). Koyuncu et al., observaron que, al tratar por medio de NF disoluciones que contenían pigmentos y una elevada concentración de NaCl, no se producía ensuciamiento por formación de torta, sino que el ensuciamiento se producía fundamentalmente por adsorción, lo que concuerda con la pequeña disminución inicial de la densidad de flujo de permeado observada. (Koyuncu et al., 2004).

6.7.4. Estudio de los protocolos de limpieza de las membranas

El protocolo de limpieza se basó en sucesivos aclarados con agua de red y agua osmotizada (PL1_NF), según se ha explicado en el apartado 5.6.4.4. A modo de ejemplo, en la Figura 6.71 y en la Figura 6.72, se representa la evolución de la conductividad en la corriente de rechazo con el tiempo para la membrana NF245 durante el aclarado con agua de red y con agua osmotizada, respectivamente, tras el ensayo a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Como puede observarse, los tiempos de estas etapas de aclarado fueron bajos, entre 1.5 y 2 minutos en etapa de aclarado con agua de red y entre 5 y 6 minutos en etapa de aclarado con agua osmotizada. Las duraciones de estas etapas de aclarado fueron similares en todas las limpiezas realizadas para ambas membranas.

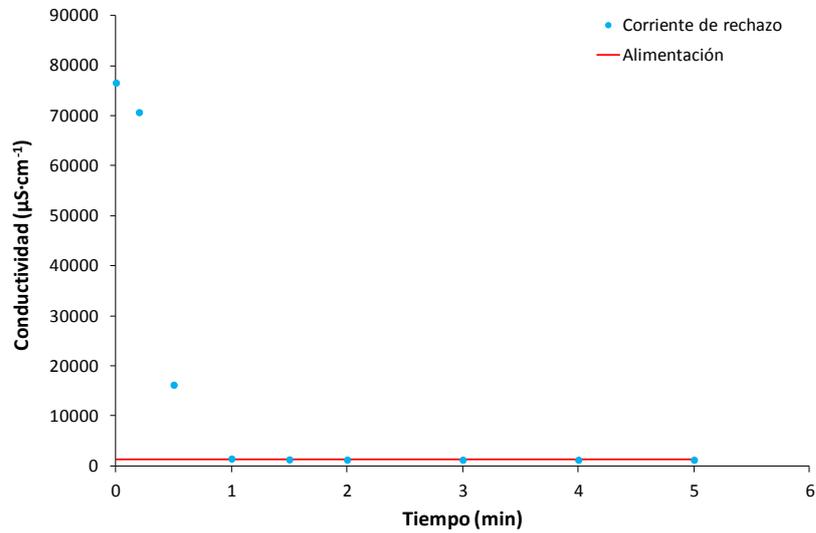


Figura 6.71. Evolución de la conductividad con el tiempo en la corriente de rechazo al utilizar agua de red durante la limpieza con el protocolo PL1_NF para la membrana NF245 tras el ensayo a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (primera etapa de este protocolo de limpieza).

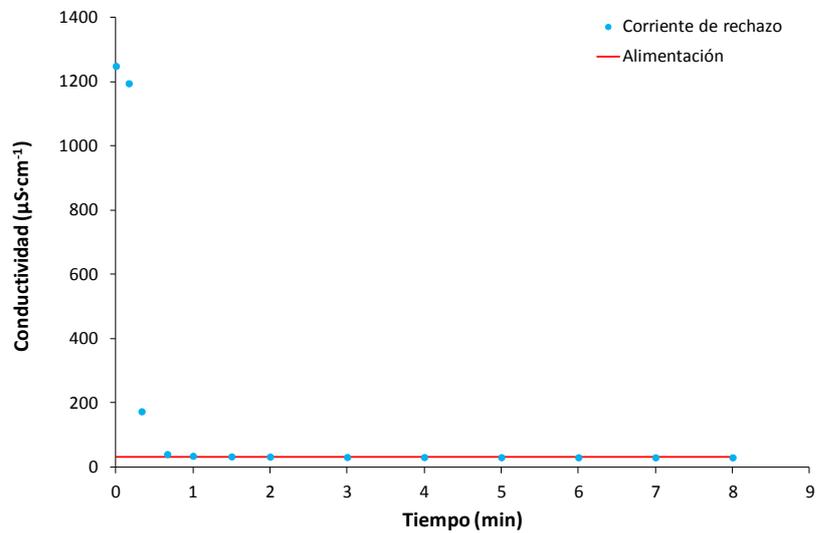


Figura 6.72. Evolución de la conductividad con el tiempo en la corriente de rechazo al utilizar agua osmotizada durante la limpieza con el protocolo PL1_NF para la membrana NF245 tras el ensayo a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (segunda etapa de este protocolo de limpieza).

6. Resultados

Sin embargo, en la última etapa de aclarado, con recirculación del rechazo con agua osmotizada a una PTM de 1 bar, el tiempo de aclarado resultó muy superior, aproximadamente 2 horas (Figura 6.73). Esto puede deberse a la baja densidad de flujo de permeado que se tiene a 1 bar.

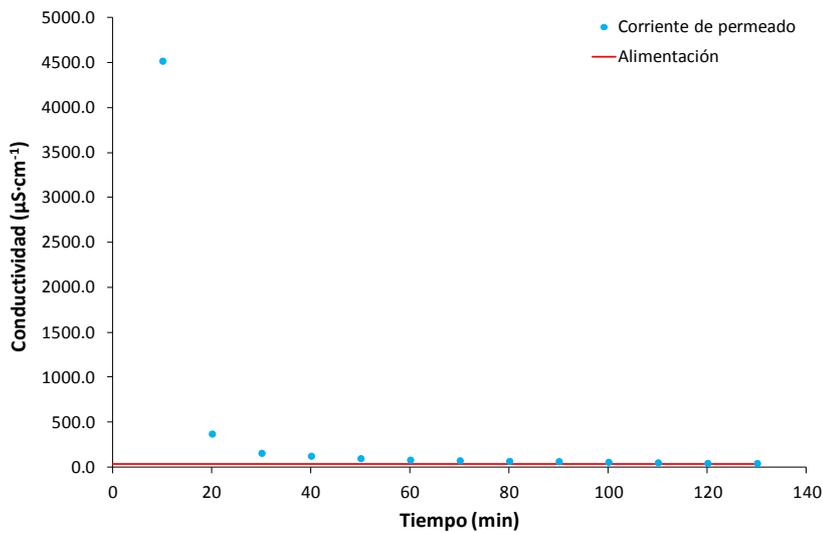


Figura 6.73. Evolución de la conductividad con el tiempo en la corriente de permeado a 1 bar, al utilizar agua de osmotizada con recirculación de rechazo, la limpieza con el protocolo PL1_NF para la membrana NF245 tras el ensayo a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (tercera etapa de este protocolo de limpieza).

Mediante este protocolo, las membranas, independientemente de las condiciones de operación consideradas, mostraron unos valores de recuperación de la permeabilidad inicial muy similares. El promedio de recuperación de la permeabilidad inicial para la membrana NF245 fue de un $96 \pm 4 \%$, mientras que para la membrana NF270 fue de un $92 \pm 5 \%$. Por lo tanto, la efectividad del protocolo de limpieza fue ligeramente superior para la membrana NF245. Sin embargo, en todos los casos no se alcanzó la recuperación objetivo del 95% respecto de la densidad de flujo de permeado hidráulica inicial. Por tanto, en aquellos casos en los que no se alcanzó el 95%

fue necesario realizar el protocolo de limpieza química (PL2_NF), descrito en el apartado 5.6.4.4.

Según se describe en dicho apartado, durante el PL2_NF, después de realizar la limpieza química, se procedió a realizar un aclarado siguiendo el PL1_NF. En esta ocasión, la duración de las etapas de aclarado fueron entre 4 y 5 minutos en etapa de aclarado con agua de red, entre 9 y 10 minutos en etapa de aclarado con agua osmotizada y entre 50 y 60 minutos en etapa de aclarado con agua osmotizada, con recirculación del rechazo a una PTM de 1 bar.

Respecto a la eficiencia de limpieza del PL2_NF, se observó que al utilizar NaOH mejoró la recuperación de la permeabilidad inicial de la membrana NF245 alrededor de un $6 \pm 2\%$ y la de la membrana NF270 alrededor de un $4 \pm 2\%$ alcanzando una recuperación promedio final de un $98 \pm 3\%$ y de un $95 \pm 3\%$, respectivamente. Sin embargo, la etapa de limpieza química con ácido cítrico no mejoró la permeabilidad hidráulica de la membrana.

Estos resultados indican que las membranas sufrieron un mayor ensuciamiento debido principalmente más a compuestos orgánicos que a compuestos inorgánicos. Además, si se tiene en cuenta que, al inicio de los ensayos, la membrana NF270 mostró una ligera caída de la densidad de flujo de permeado que fue prácticamente despreciable en el caso de la membrana NF245 y, de acuerdo con las observaciones realizadas por Koyuncu et al. para muestras con una elevada concentración de NaCl, se puede concluir que el ensuciamiento por formación de torta fue mayor para la membrana NF270 que para la NF245 (Koyuncu et al., 2004). Esta puede ser la causa por la cual la limpieza resultó menos efectiva para la membrana NF270.

6.7.5. Caracterización de los permeados

La Figura 6.74 muestra los resultados de la eliminación de color en los ensayos realizados con ambas membranas en el estado estacionario. Se

6. Resultados

observó una eliminación del color superior al 88% en todos los ensayos realizados, siendo ligeramente superior en el caso de la membrana NF270. No obstante, el valor final del color resultó similar en los permeados obtenidos con ambas membranas. El color promedio de los permeados obtenidos con la membrana NF245 fue de 0.015 ± 0.006 , y el de los obtenidos con la membrana NF270 fue de 0.012 ± 0.004 . La diferencia observada entre el porcentaje de eliminación del color mediante ambas membranas se puede deber al mayor ensuciamiento que sufre la membrana NF270, lo que favorece el rechazo a los compuestos que aportan color. Por otro lado, se puede apreciar también que la eliminación de color tiende a aumentar ligeramente al aumentar la PTM, mientras que no se observó influencia de la VFT sobre la eliminación de color. El efecto de la presión se puede relacionar con el aumento del ensuciamiento, así como también con el aumento notable de la densidad de flujo de permeado que se observa al aumentar la PTM.

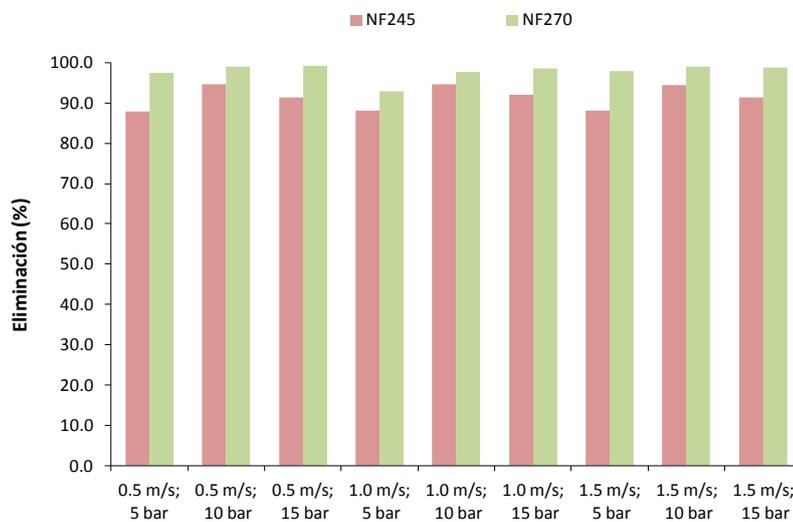


Figura 6.74. Eliminación del color a las distintas condiciones de operación aplicadas durante la NF con recirculación, con las membranas NF245 y NF270, al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

En la Figura 6.75 se muestra el rechazo a la DQO para ambas membranas una vez alcanzado el estado estacionario a las diferentes condiciones de operación ensayadas de PTM y de VFT.

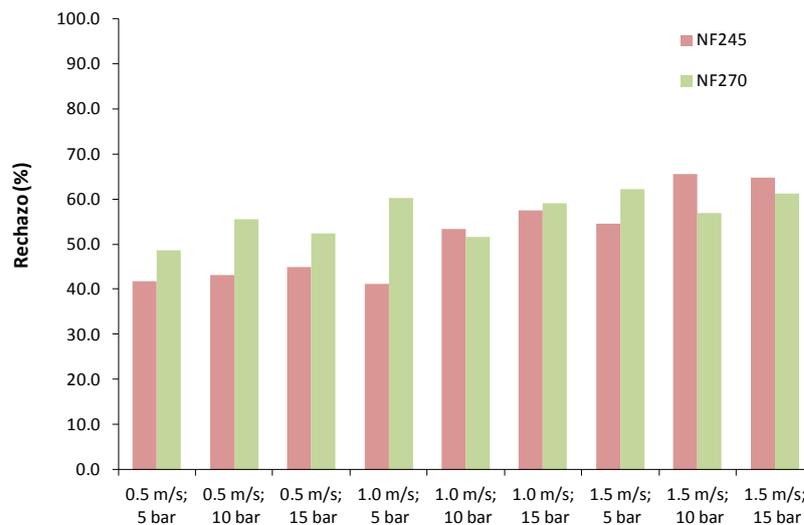


Figura 6.75. Rechazo a la DQO a las distintas condiciones de operación aplicadas durante la NF con recirculación, con las membranas NF245 y NF270, al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

En el caso de la membrana NF245, se observa que al aumentar el valor de ambas variables el rechazo a la DQO aumenta, lo que corresponde a lo esperado. Sin embargo, en el caso de la membrana NF270, se aprecia una menor influencia de la VFT. Para esta misma membrana, se puede observar que, para una misma VFT, al incrementar la PTM de 5 a 10 bar se produce un aumento en el rechazo a la DQO. Sin embargo, este aumento deja de apreciarse al incrementar la PTM de 10 a 15 bar.

Si se comparan los rechazos a la DQO obtenidos con ambas membranas para las mismas condiciones de operación, se observa que la membrana NF270 consigue mayor rechazo que la NF245 a $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Sin

6. Resultados

embargo, esta diferencia disminuye al aumentar la VFT y la PTM, llegándose a obtener los mayores rechazos a la DQO para la membrana NF245 a 10 y 15 bar con una VFT de $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. En estas condiciones se alcanzaron valores del 65.5% y 64.7%, respectivamente, para cada PTM.

Según Zirehpour et al., la membrana NF270 ofrece un elevado coeficiente de rechazo a la DQO en las aguas residuales de la producción de aceite de oliva (Zirehpour et al., 2015). Estos autores determinaron los coeficientes de rechazo de la DQO en función del PTM (de 5 a 20 bar) y obtuvieron un rechazo a la DQO entre un 68 y un 90% al tratar estas aguas residuales, superiores a los obtenidos en la presente Tesis Doctoral. Asimismo, Coskun et al. consiguieron, con la membrana NF270, un rechazo a la DQO (79.2%) superior al alcanzado en la presente Tesis Doctoral al nanofiltrar a 10 bar el permeado de UF obtenido al tratar aguas residuales de la producción de aceite de oliva (Coskun et al., 2010). No obstante, en estos dos estudios, se debe tener en cuenta que, aunque la alimentación utilizada presentaba una mayor concentración de DQO ($57100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $17700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente) que la empleada en este trabajo, su conductividad era muy inferior ($12.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $5.3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente). Según diversos autores, el menor rechazo a la DQO obtenido en la presente Tesis Doctoral, se puede atribuir a la elevada concentración de sales (Majewska-Nowak et al., 1996).

En la Figura 6.76 se muestra el rechazo a los compuestos fenólicos obtenido al nanofiltrar a diferentes condiciones de operación.

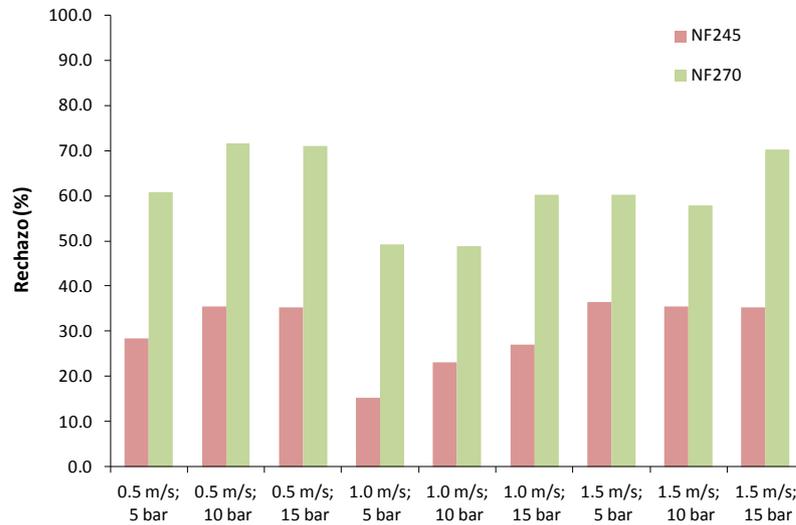


Figura 6.76. Rechazo a los compuestos fenólicos totales a las distintas condiciones de operación aplicadas durante la NF con recirculación, con las membranas NF245 y NF270, al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

Como se puede apreciar, el rechazo a los compuestos fenólicos fue muy superior en el caso de la membrana NF270 que en el de la NF245, para todas las condiciones de operación ensayadas. Además, se observa que conforme aumenta la PTM el rechazo a estos compuestos se incrementa, que es lo esperado debido a que la densidad de flujo de permeado aumenta con la presión de manera muy acusada. No obstante, el rechazo fue mucho más bajo que el obtenido por otros autores, que se comentarán más adelante (Giacobbo et al., 2013) (Zirehpour et al., 2015), lo cual es interesante desde el punto de vista de la recuperación de compuestos fenólicos en la corriente de permeado. Al igual que en el caso de la DQO, este bajo rechazo puede ser atribuido a la elevada concentración de sales.

En la Figura 6.76 se puede observar también que, para ambas membranas, el rechazo a los fenoles es superior a $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ que a

6. Resultados

$1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. El mayor rechazo a estos compuestos fue de un 71% para la membrana NF270 y de un 35% para la membrana NF245. Mientras que el menor rechazo se consiguió a $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a 5 bar, siendo alrededor de un 49% para la membrana NF270 y de un 15% para la NF245.

En la bibliografía, a partir de trabajos realizados con aguas residuales procedentes de diferentes industrias alimentarias, se indica que la membrana NF270 tiene un alto rechazo a los compuestos fenólicos, especialmente a aquellos presentes en las aceitunas. Sin embargo, no se han encontrado trabajos similares realizados con la membrana NF245. En el estudio realizado por Zirehpour et al., en el que se nanofiltró el agua residual procedente de la elaboración de aceite de oliva, se obtuvo un rechazo a los compuestos fenólicos cercano al 84% con membrana NF270, a una presión de 5 bar (Zirehpour et al., 2015). Asimismo, con esta misma membrana, Giacobbo et al., tratando efluentes procedentes de la industria del vino, los cuales contienen compuestos fenólicos similares a los presentes en las aceitunas, consiguieron rechazos a dichos compuestos próximos al 94% (Giacobbo et al., 2013).

En la Figura 6.77 se muestra el ratio compuestos fenólicos/DQO en los permeados obtenidos a las diferentes condiciones de operación para ambas membranas y se compara con el valor promedio de dicho ratio en la alimentación de la NF. Se puede observar que, en la corriente de permeado, el ratio compuestos fenólicos/DQO disminuye con respecto al valor de la alimentación en el caso de la membrana NF270, mientras que aumenta en el caso de la membrana NF245. Estos resultados tienen relación con el rechazo a la DQO comentado previamente. En esta misma figura, se observa que el mayor aumento en dicho ratio se consigue con la membrana NF245 a $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a 15 bar, con un valor de $0.195 \text{ mg ty eq/mg O}_2$.

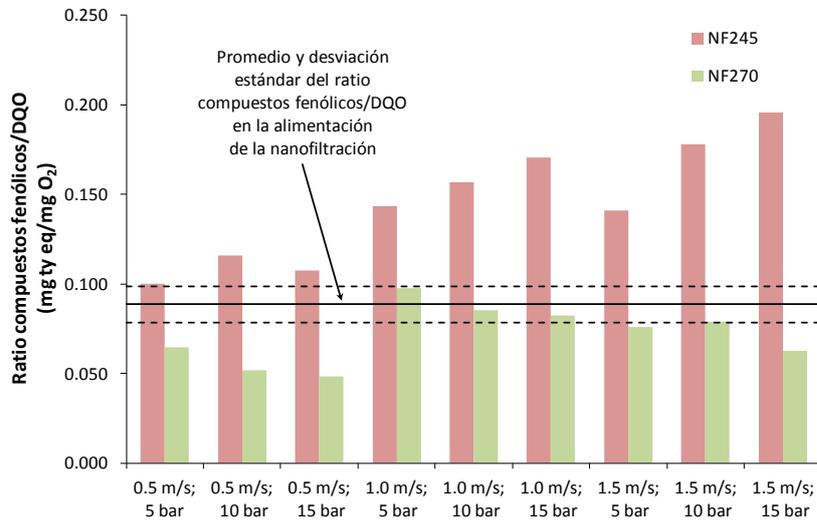


Figura 6.77. Ratio compuestos fenólicos/DQO obtenido en el permeado de la NF con recirculación, con las membranas NF245 y NF270, a las distintas condiciones de operación aplicadas y al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

De la misma manera, también se ha determinado el rechazo a las sales (Figura 6.78). Se puede observar que el rechazo a las sales tuvo una mayor dependencia de la variación de la PTM que de la VFT. Como se puede apreciar, el rechazo a las sales aumentó al incrementar la PTM. Si se considera la Tabla 6.31, se puede comprobar que la densidad de flujo de permeado también aumentó notablemente al aumentar la PTM. El rechazo a los solutos y, por lo tanto, también a las sales, aumentó al aumentar la densidad de flujo de permeado, puesto que de este modo disminuye la concentración de dichos solutos en el permeado (Alkhatim et al., 1998).

6. Resultados

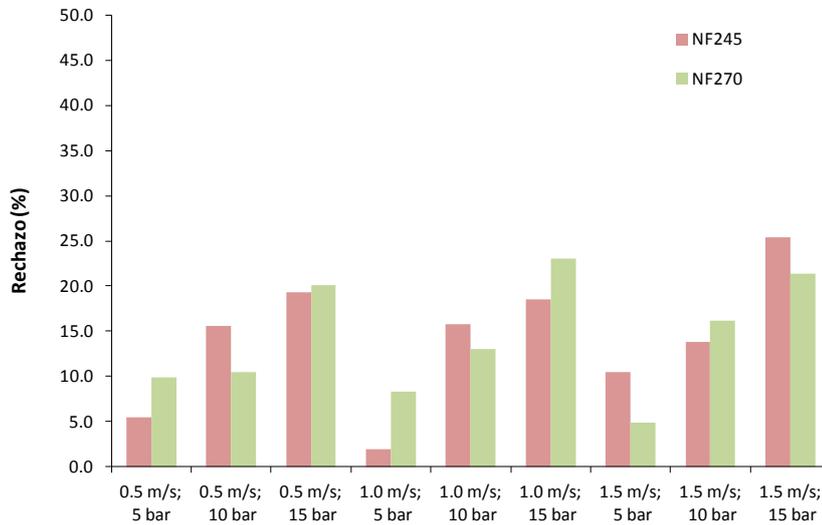


Figura 6.78. Rechazo de la conductividad a las distintas condiciones de operación aplicadas durante la NF con recirculación, con las membranas NF245 y NF270, al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C

El mayor rechazo a las sales se obtuvo a una PTM de 15 bar para ambas membranas, obteniéndose un rechazo final comprendido entre un 19% y un 25%. Si se comparan ambas membranas, no se observa que ninguna de las dos ofrezca un rechazo superior a la otra. Sin embargo, en el trabajo realizado por Kappel et al., en el que se comparó el rechazo a las distintas sales contenidas en el efluente de un bioreactor de membranas cuyo influente era un agua residual de una red municipal (NaCl , CaCl_2 , MgSO_4 y Na_2HPO_4) con ambas membranas, sí que se encontraron diferencias (Kappel et al., 2014). En este estudio se nanofiltró a una PTM de 11 bar dicha agua residual, observándose que la membrana NF270 presentaba un rechazo a los iones Na^+ y Cl^- menor que la membrana NF245. No obstante, cabe destacar, que la concentración de estas sales (159 y $309 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente) era muy inferior a la de la alimentación de este estudio.

Finalmente, si se consideran conjuntamente todos los resultados obtenidos, se puede comprobar que el mayor rechazo a la DQO se consiguió para ambas membranas a $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y, principalmente para la membrana NF245 a 10 y 15 bar. Además, la membrana NF245 obtuvo menor rechazo a los compuestos fenólicos que la NF270. El menor rechazo para la membrana NF245 se consiguió a $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Sin embargo, teniendo en cuenta simultáneamente el rechazo a ambos parámetros, se observa que el ratio compuestos fenólicos/DQO más elevado en la corriente de permeado se consiguió para la membrana NF245 a $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y a 15 bar. Asimismo, el mayor rechazo a las sales se consiguió trabajando a la mayor PTM considerada. Además, para las mismas condiciones de operación, las densidades de flujo de permeado para ambas membranas fueron muy similares, obteniéndose el mayor valor a 15 bar. Por otro lado, también se observó que, para las mismas condiciones de operación, la membrana NF270 sufrió un ensuciamiento más severo que la membrana NF245 y fue más difícil de limpiar. Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos, la membrana y las condiciones de operación seleccionadas como óptimas para la recuperación de compuestos fenólicos son las siguientes: membrana NF245, velocidad tangencial de $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y PTM de 15 bar. Con estas condiciones de operación se ha conseguido un permeado con la menor carga orgánica y contenido salino y una mayor concentración de compuestos fenólicos además de tener un menor ensuciamiento y una mejor limpieza de la misma.

En la Tabla 6.32 se muestra la caracterización del permeado final obtenido con la NF245 trabajando en las condiciones seleccionadas. Como se puede observar, a estas condiciones, la DQO en la corriente de permeado se redujo alrededor de un 64.7%, con una pérdida de fenoles alrededor de un 35.2%. El ratio de compuestos fenólicos/DQO aumentó hasta $0.195 \text{ mg ty eq/mg O}_2$, consiguiéndose un enriquecimiento de dichos compuestos en el permeado.

6. Resultados

Tabla 6.32. Caracterización del permeado obtenido con la membrana NF245 con recirculación a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C y porcentaje de rechazo alcanzado al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

Parámetro	Valor promedio \pm DS ^a	Rechazo (%)
pH	4.9 ± 0.1	-
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	51.5 ± 0.4	25.4
Color	0.021 ± 0.001	91.4
Turbidez (NTU)	n.d.	100
DQO soluble ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	1960	64.7
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosoleq)	383.1 ± 12.5	35.2

^aDS: desviación estándar.

En esta tabla, se puede observar que la turbidez se elimina completamente y la eliminación del color es de alrededor de un 91%. La conductividad a estas condiciones disminuye en un 25% y el pH de la muestra no varía con respecto a la corriente de alimento.

Asimismo, como ya se ha comentado anteriormente, a partir del valor de la medida de compuestos los compuestos fenólicos, bajo la consideración de que todos los compuestos fenólicos son tirosol, se puede estimar la DQO aportada por los mismos. A partir de dicha consideración, en el permeado obtenido con la membrana NF245 a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , se tuvo que la DQO aportada por los compuestos fenólicos fue de $838 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, lo que supone aproximadamente un 43% de la DQO total, mientras que en la alimentación la DQO aportada por los compuestos fenólicos suponía aproximadamente un $20 \pm 2\%$.

Además, aparte de la DQO que aportan los compuestos fenólicos, también se debe tener en consideración las posibles interferencias producidas por los iones Cl^- en la determinación de la DQO. Según se explicó en el apartado 5.5.7, para muestras con baja DQO y elevada conductividad, medidas con los kits LCK 114, a pesar de que la concentración de iones cloruro fue

inferior al valor marcado por el fabricante para considerar la interferencia, la concentración de DQO se encontró en su límite inferior del kit. De acuerdo a lo comentado en dicho apartado, se estima que la DQO que aportan los iones cloruro es de aproximadamente $177 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Por tanto, se obtiene que aproximadamente, el 47% de la DQO total fue aportada por los compuestos fenólicos, lo que aconsejaría introducir un proceso más de separación.

En la Figura 6.79 se muestra el perfil fenólico del permeado de la NF obtenido con la membrana NF245 a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Se puede observar que los compuestos fenólicos mayoritarios son tirosol e hidroxitirosol.

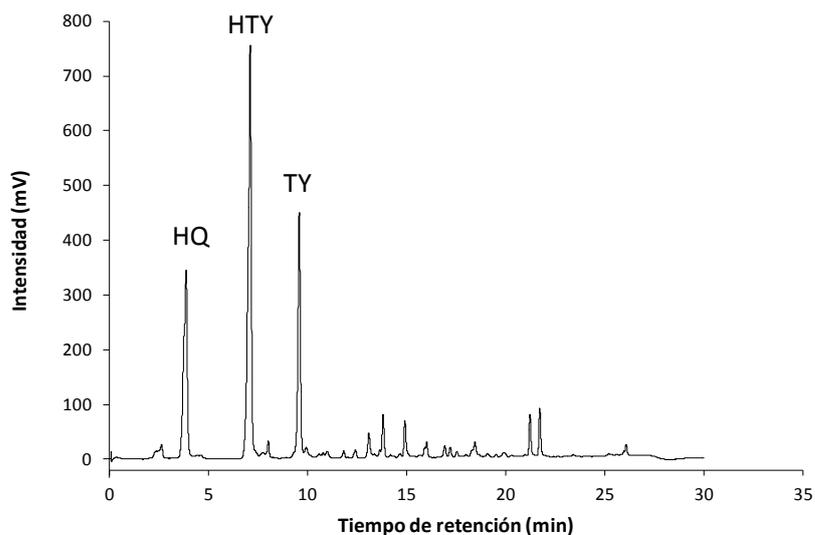


Figura 6.79. Perfil fenólico del permeado de la NF obtenido con la membrana NF245 con recirculación a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$ al utilizar como alimentación salmuera residual previamente ultrafiltrada a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$. HQ: hidroquinona; HTY: hidroxitirosol; TY: tirosol.

6.8. Ensayo de NF con concentración empleando como alimentación el permeado obtenido en la UF

Este ensayo se realizó dos días después de obtener los permeados de UF descritos en el apartado 6.6.4 y durante ese intervalo de tiempo la mezcla de ambos se conservó en nevera a 5°C. En la Tabla 6.33 se muestra la caracterización de la mezcla de ambos permeados, que corresponden a la alimentación de este ensayo.

Tabla 6.33. Caracterización promedio de la mezcla de los permeados de UF (E1 y E2), obtenidos con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25 °C.

Parámetro	Valor promedio	Desviación estándar
pH	4.3	± 0.1
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	66.7	± 0.3
Color	0.231	± 0.005
DQO soluble ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	10175	± 22.3
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq)	1161.0	± 10.6

En la tabla se aprecia un aumento del color del permeado con respecto a los valores mostrados en la Tabla 6.27. Como ya se ha explicado, este aumento de color se debe a la degradación de compuestos fenólicos durante el almacenamiento, aunque no se apreció una variación en la concentración de compuestos fenólicos totales. Esto puede ser debido a la elevada concentración de compuestos fenólicos presentes en esta muestra (Zafra-Gómez et al., 2011), tal y como se comentara más adelante en el apartado 6.9.

Además, comparando estos permeados con el alimento de la UF, se obtuvo una reducción de un 39% de la DQO y de un 6% para los compuestos fenólicos, siendo el perfil fenólico similar (Figura 6.80).

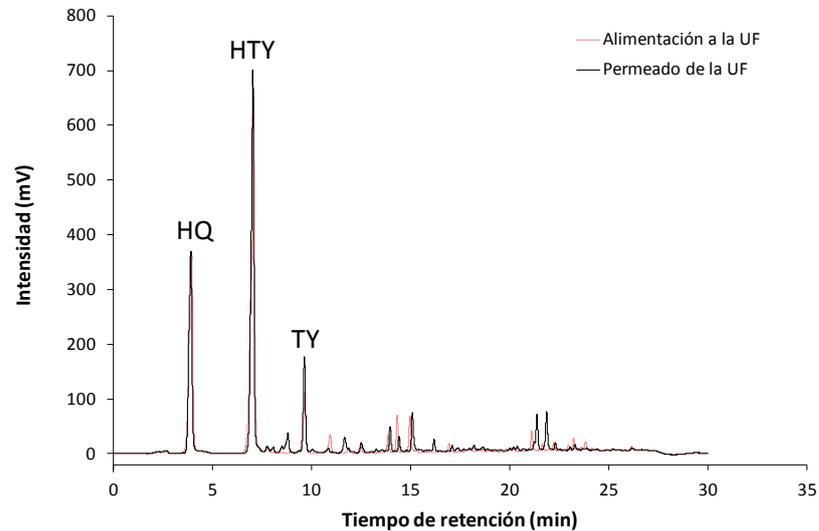


Figura 6.80. Perfil fenólico de la alimentación y del permeado de la UF obtenido con la membrana UP005 a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, empleado como alimentación en el ensayo de NF con concentración. HQ: hidroquinona; HTY: hidroxitirosol; TY: tirosol.

El recorte de la membrana NF245 utilizado en este bloque de ensayos, mostró una permeabilidad hidráulica de $4.2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. Como se puede comprobar, la permeabilidad hidráulica de este nuevo recorte tiene un valor de magnitud similar al obtenido en el apartado 6.7.2, aunque porcentualmente resulta ligeramente inferior, en torno a un 13%.

6.8.1. Estudio de la densidad de flujo de permeado

En la Figura 6.81 se representa la evolución de la densidad de flujo de permeado con el FRV para un volumen de alimentación de 3 L, una PTM de 15 bar, una VFT de $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, una temperatura de 25°C y un área de membrana de 0.0072 m^2 . Se observó un ligero descenso de la densidad de flujo de permeado conforme la corriente de rechazo se va concentrando. La densidad de flujo de

6. Resultados

permeado se redujo un 24%, pasando de un valor inicial de $17.5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ a un valor en torno a $13.3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, para un FRV de 1.36.

La densidad de flujo de permeado inicial es un 16% inferior a la obtenida en los ensayos de NF realizados a concentración constante (apartado 6.7.3) en las mismas condiciones de operación ($20.9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Esta variación puede deberse a que el nuevo recorte tiene una permeabilidad hidráulica ligeramente inferior y a la mayor presencia de compuestos orgánicos.

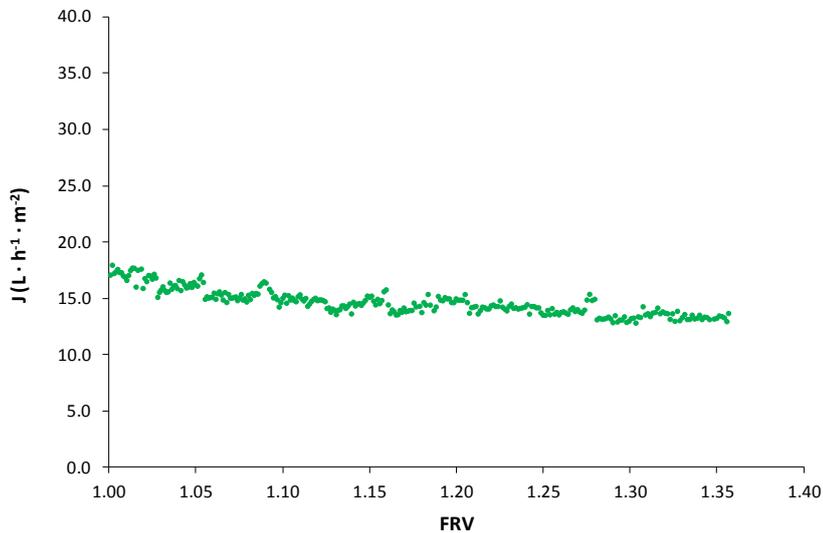


Figura 6.81. Variación de la densidad de flujo de permeado en función del FRV con la membrana NF245, para un volumen de alimentación de 3 L, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

6.8.2. Estudio de los protocolos de limpieza de la membrana

A pesar de observarse este descenso de la densidad de flujo de permeado, el protocolo de limpieza, PL1_NF, basado en sucesivos aclarados con agua de red y agua osmotizada resultó suficiente para conseguir la recuperación total de la permeabilidad hidráulica de la membrana.

6.8.3. Caracterización de las corrientes

Como se puede observar en la Figura 6.82, el pH de la alimentación fue ligeramente superior al pH de la corriente de permeado, lo que no se apreció en los ensayos a concentración constante. Además, conforme se concentra la alimentación, el pH de ambas corrientes sufre un leve aumento. Es posible que, debido a la agitación causada durante el proceso de NF, se favorezca la incorporación de oxígeno a la muestra, lo que produce la oxidación de algunos compuestos y, con ello, ese leve aumento del pH. Si se analiza la evolución del color en la corriente de rechazo (Figura 6.83), se observa que a lo largo del ensayo el color del rechazo aumentó de modo notable, casi duplicando su valor. Este aumento del color, junto con un ligero aumento del pH, también se observó en el permeado de la UF, lo que puede atribuirse a una oxidación, como se verá más adelante en el apartado 6.9, donde se analiza la estabilidad de los permeados obtenidos. En el caso del permeado, su color se mantuvo prácticamente constante y con un valor muy reducido, siendo el rechazo a este parámetro superior al 95%.

6. Resultados

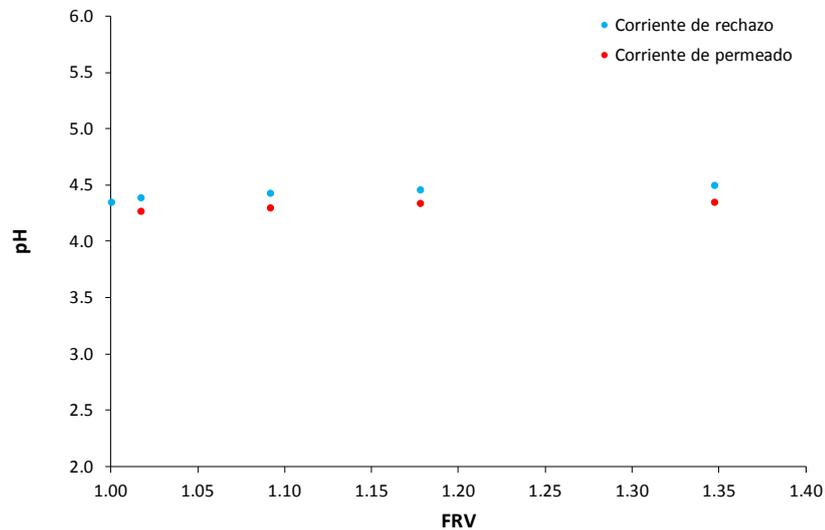


Figura 6.82. Variación del pH en las corrientes de permeado y rechazo en función del FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

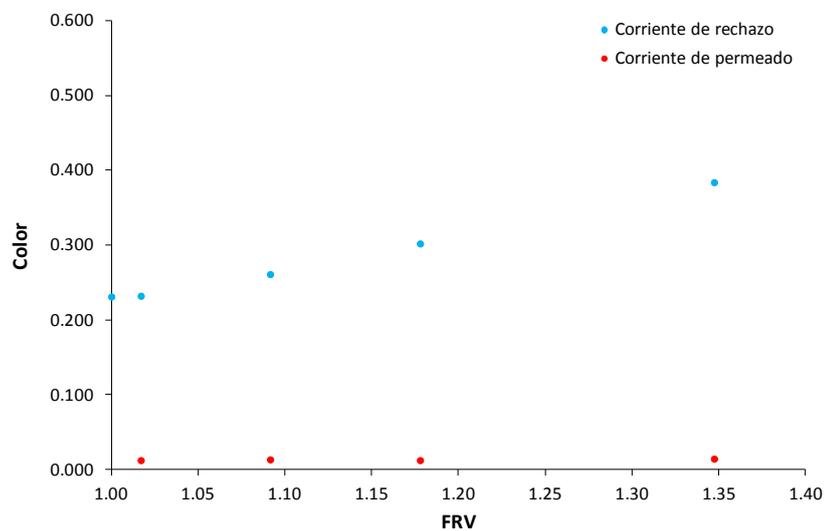


Figura 6.83. Variación del color en las corrientes de permeado y rechazo en función del FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

En la Figura 6.84, la Figura 6.85 y la Figura 6.86 se muestra, respectivamente, la evolución de la conductividad, de la DQO y de la concentración de compuestos fenólicos con el FRV en las corrientes de permeado y rechazo. Se puede observar que, en la corriente de permeado, la conductividad aumentó ligeramente con el FRV, mientras que la DQO y la concentración de compuestos fenólicos permanecieron prácticamente constantes. Asimismo, en la Figura 6.84 se aprecia también un leve aumento de la conductividad de la corriente de rechazo conforme ésta se va concentrando. Sin embargo, en esta corriente, el aumento de la DQO y de la concentración de compuestos fenólicos con el FRV fue ligeramente más acusado (Figura 6.85 y Figura 6.86).

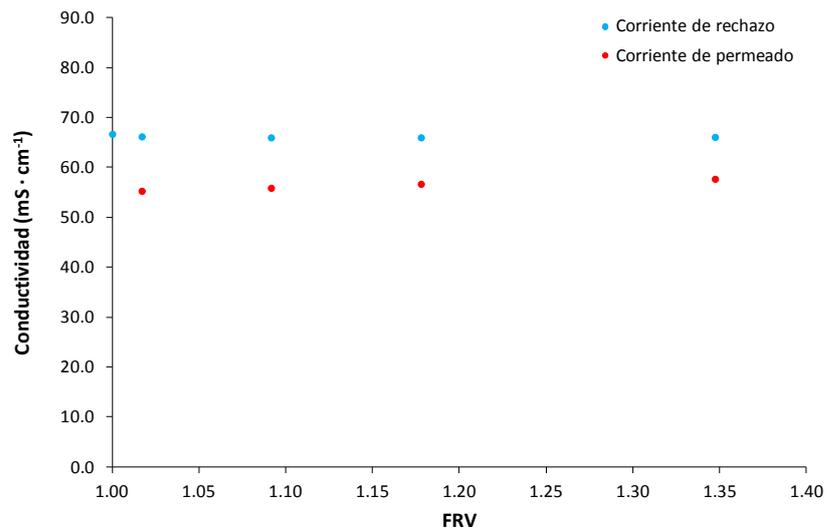


Figura 6.84. Variación de la conductividad en las corrientes de permeado y rechazo en función del FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

6. Resultados

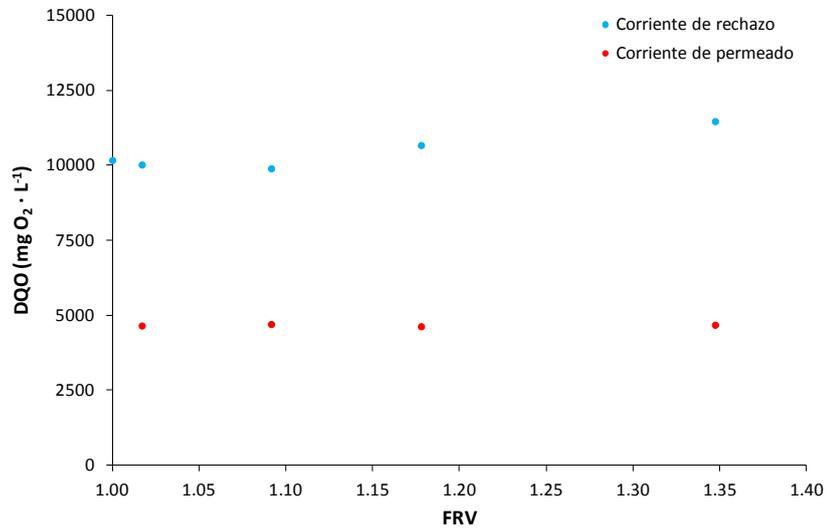


Figura 6.85. Variación de la DQO en las corrientes de permeado y rechazo en función del FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

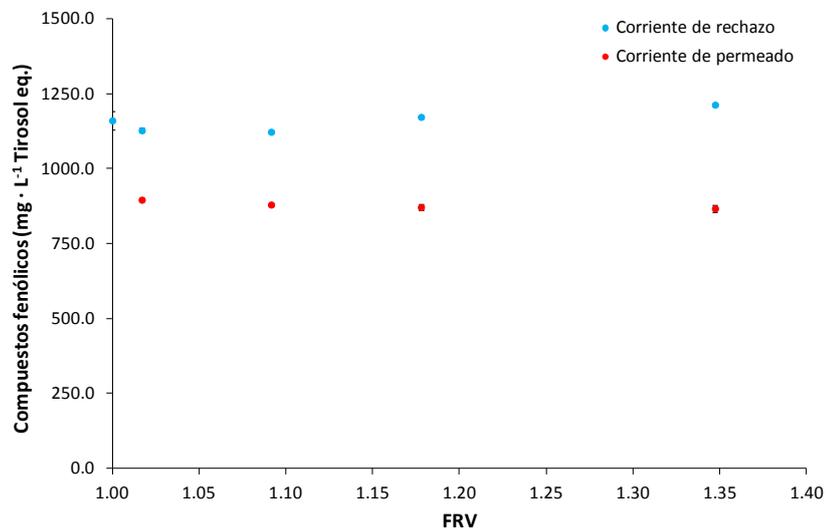


Figura 6.86. Variación de la concentración de compuestos fenólicos en las corrientes de permeado y rechazo en función del FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

De este modo, el rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos aumentó conforme éstos se fueron concentrando, tal y como muestra la Figura 6.87. Este incremento fue probablemente debido al mayor ensuciamiento de la membrana.

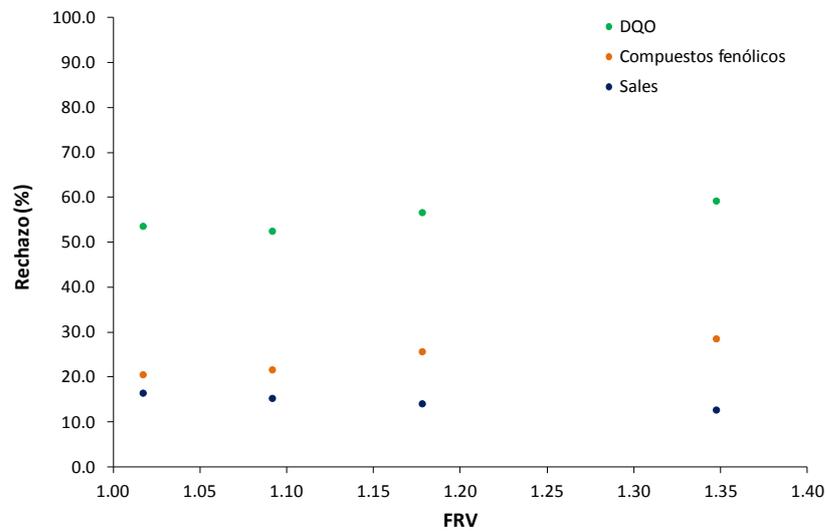


Figura 6.87. Variación del rechazo a la conductividad, a la DQO y a los compuestos fenólicos totales conforme aumenta el FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

Sin embargo, el rechazo a las sales disminuyó con el FRV (Figura 6.87). Esto se debe a que al aumentar la concentración de sales de NaCl en la corriente de rechazo se favorece su paso a través de la membrana, a la vez que disminuye la densidad de flujo de permeado debido al incremento del gradiente de presión osmótica (Cadotte et al., 1988).

Si se comparan estos resultados con los obtenidos a las mismas condiciones de operación en el ensayo a recirculación completa, se puede comprobar que, en este caso, el rechazo fue inferior. Al inicio del ensayo (FRV = 1) el rechazo fue de un 54% para la DQO, un 21% para los fenoles

6. Resultados

totales y un 17% para la conductividad, mientras que en los ensayos a recirculación completa los rechazos fueron de un 65%, un 35% y un 25%, respectivamente. En el ensayo de NF con concentración de la alimentación, la muestra contenía una mayor concentración de DQO y fenoles totales. Puesto que se ha observado que un aumento en la concentración de ambos parámetros produce un aumento del rechazo, se esperaba que el rechazo a la DQO y a los fenoles totales fuesen superiores en este caso. Esta diferencia en los valores de los rechazos obtenidos con respecto a lo esperado podría deberse a una diferencia en las características de los recortes que se utilizaron en ambos bloques de ensayos. De hecho, la permeabilidad hidráulica del recorte empleado en los ensayos con concentración fue un 13% inferior que la del recorte empleado en los ensayos a recirculación completa.

Si se compara el ratio compuestos fenólicos/DQO en las corrientes de rechazo y permeado (Figura 6.88) frente al FRV, se puede apreciar que, por un lado, no existieron variaciones significativas. Por otro lado, la corriente de permeado se enriqueció en compuestos fenólicos frente a la corriente de rechazo. El valor de ratio promedio obtenido en la corriente de permeado fue del mismo orden de magnitud que el obtenido a recirculación completa. Sin embargo, cabe destacar que, en los ensayos a recirculación completa, el grado de enriquecimiento alcanzado resultó superior, pues el alimento de partida tenía menor concentración de compuestos fenólicos.

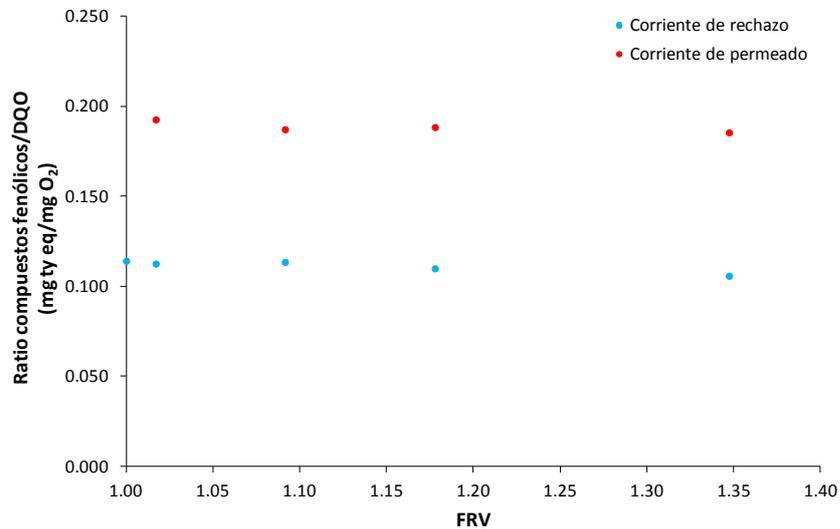


Figura 6.88. Variación del ratio compuestos fenólicos/DQO en las corrientes de permeado y rechazo en función del FRV, para un volumen de alimentación de 3 L con la membrana NF245, a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

En la Tabla 6.34 se muestra la caracterización del volumen final de permeado y de rechazo obtenidos, para un FRV de 1.36 en la etapa de NF. Comparando con la alimentación utilizada en este ensayo (Tabla 6.33), se observa que el pH en el permeado no varió con respecto al pH de la alimentación, mientras que en el rechazo final aumentó ligeramente. Comparando el permeado final con la alimentación inicial, la reducción del color fue superior al 85%, mientras que la eliminación de sales fue de apenas un 17%. En el caso del color, se observa una desviación entre el valor final obtenido en el permeado (0.034) y entre el valor medido en cada instante en la corriente de permeado (aproximadamente 0.013). Esto es debido a que el permeado sufre una ligera oxidación mientras es recogido. En la Figura 6.89 se muestra el permeado de la NF nada más ser obtenido, donde se observa que es transparente y cristalino.

6. Resultados



Figura 6.89. Permeado de la NF obtenido con la membrana NF245 en el ensayo a concentración con 3 L de alimentación a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

Asimismo, permeado final obtenido presenta una DQO final un 54% inferior respecto a la de la alimentación, siendo la pérdida de compuestos fenólicos próxima al 27%. El ratio compuestos fenólicos/DQO, para un FRV de 1.36, ha aumentado, pasando de $0.114 \text{ mg ty eq/mg O}_2$ en la alimentación a $0.184 \text{ mg ty eq/mg O}_2$ en el volumen final de permeado y se ha reducido en el rechazo final obtenido ($0.103 \text{ mg ty eq/mg O}_2$). Igual que se determinó al final del apartado anterior, 6.7.5 la DQO aportada por los compuestos fenólicos en la alimentación (Tabla 6.33), supuso aproximadamente un 25% de la DQO total, mientras que la DQO aportada por los compuestos fenólicos supuso un 41% de la DQO total en el permeado, habiéndose enriquecido en dichos compuestos.

Tabla 6.34. Caracterización promedio del volumen final de permeado y de rechazo obtenidos con la membrana NF245 para un FRV de 1.36. Condiciones de operación: volumen de alimentación 3 L, 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

Parámetro	Permeado	Rechazo
	Valor promedio (SD)	Valor promedio (SD)
pH	4.3 (± 0.1)	4.4 (± 0.1)
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	55.6	66.8
Color	0.034	0.382
DQO soluble ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	4600	11525
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq)	847.9 (± 4.0)	1188.9 (± 9.8)

El perfil fenólico del permeado final obtenido se muestra en la Figura 6.90. Como puede observarse, la señal de intensidad obtenida para el hidroxitirosol y para el tirosol en el permeado es superior a la obtenida en la alimentación. En este caso, en el proceso previo de extracción antes del análisis cromatográfico, la masa seca obtenida a partir del permeado final fue en torno a un 25% inferior a la obtenida para la alimentación, lo que es indicativo de que se está reduciendo la concentración de compuestos fenólicos. Sin embargo, la riqueza de esta masa seca en hidroxitirosol y tirosol ha aumentado.

6. Resultados

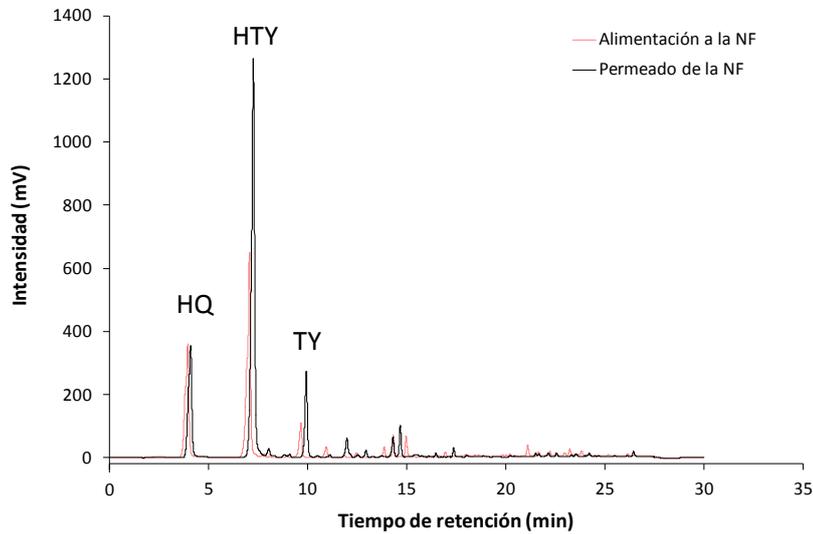


Figura 6.90. Perfil fenólico de la alimentación y del permeado final de la NF para un FRV de 1.36, con la membrana NF245 a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , y partiendo de un volumen de alimentación de 3 L. HQ: hidroquinona; HTY: hidroxitirosol; TY: tirosol.

Finalmente, si se compara el permeado final obtenido en la etapa de NF, con respecto a la alimentación inicial (Tabla 6.26), se observa, tras los procesos de membranas de UF y NF, que la reducción de los SST y la turbidez fue total. La reducción de la conductividad fue alrededor de un 18% y la reducción del color fue superior al 95%. Asimismo, la reducción de la DQO fue próxima a un 73%, con una pérdida de compuestos fenólicos totales en torno al 31%. El permeado final se ha enriquecido en compuestos fenólicos (hidroxitirosol y tirosol), aumentando el ratio compuestos fenólicos/DQO un 60%. Sin embargo, como ya se ha comentado, todavía hay una fuerte presencia de compuestos orgánicos que aportan DQO en el permeado de la NF. Por tanto, se introdujo un proceso de separación por resinas.

6.9. Estabilidad de las muestras con el paso del tiempo

Como se ha comentado, a lo largo de los procesos de membranas, los distintos permeados obtenidos sufrieron una variación de su color. El permeado de la UF vario de color durante el periodo de almacenamiento refrigerado, lo que es indicativo de una posible degradación u oxidación de algunos de los compuestos presentes en estas corrientes, especialmente los compuestos fenólicos. Las disoluciones de hidroxitirosol en agua se oscurecen después de unas horas, probablemente debido a su oxidación (Zafra-Gómez et al., 2011). Este oscurecimiento de las muestras también se observó en el permeado de la NF, produciéndose, además, de forma más rápida que en el permeado de la UF. En la Figura 6.91 se observa la coloración que presentó el permeado de la NF (Figura 6.89) tras 24 horas a temperatura ambiente.



Figura 6.91. Aspecto del permeado de la NF obtenido con la membrana NF245 a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , tras 24 horas a temperatura ambiente.

Sin embargo, las muestras de salmuera residual sin tratar no presentaron variación de color durante el transcurso de los días. Esto puede deberse a que los bidones se recibían completamente llenos y, además, como se ha comentado, algunos de ellos presentaban una capa bastante gruesa de sobrenadante, lo que aseguró que la muestra se encontrase en condiciones anaerobias. Esto está de acuerdo con los resultados observados por Brenes et

6. Resultados

al., quien indicó que bajo estas condiciones la entrada de oxígeno en el seno de la disolución es mínima y, por lo tanto, el proceso de oxidación es muy reducido (Brenes et al., 1995).

Al ultrafiltrar las muestras estas condiciones varían, lo que acelera su degradación. Por este motivo, hasta su posterior procesamiento, los permeados de la UF se conservaron a 5°C o a -20°C, en función del tiempo transcurrido desde su obtención hasta su uso en la siguiente etapa. No obstante, se observó que las muestras conservadas durante un mes a 5°C sufrían un aumento del color y una ligera disminución de la concentración de compuestos fenólicos totales, en torno a un 4-5% (Figura 6.92).

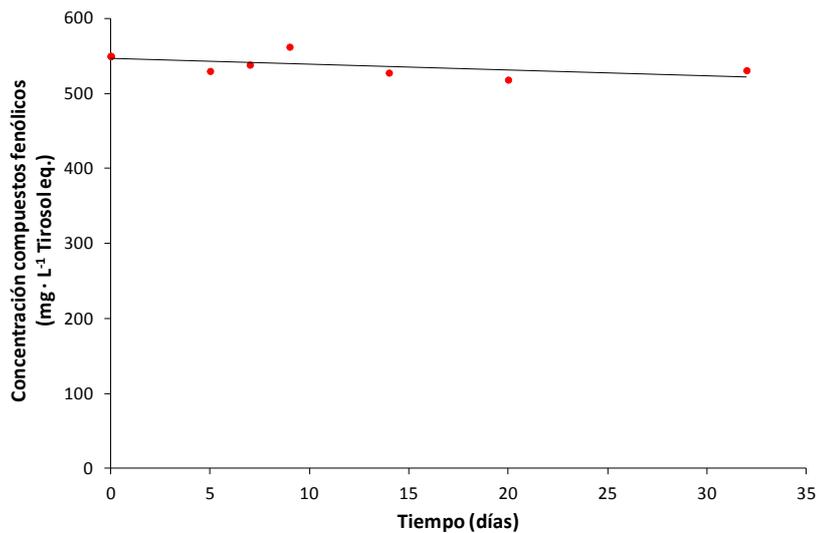


Figura 6.92. Evolución de la concentración de compuestos fenólicos totales en una muestra de permeado obtenida con la membrana UP005 a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, y conservada a 5 °C.

Sin embargo, esta variación no se observó en las muestras conservadas a -20°C. En el trabajo realizado por Zafra, 2011 se observó un comportamiento similar en disoluciones modelo de hidroxitirosol en agua osmotizada (Zafra-

Gómez et al., 2011). Estos autores también demostraron que la concentración de hidroxitirosol influía en la degradación de las disoluciones, aumentando dicha degradación al disminuir la concentración. Para las distintas concentraciones de hidroxitirosol (250, 25 y 2.5 mg·L⁻¹) conservadas a -20°C la degradación de este compuesto, después de una semana, no fue detectable. Para la mayor concentración ensayada (250 mg·L⁻¹), después de una semana, la degradación de este compuesto a 5°C resultó ser de alrededor de un 10%, mientras que para la menor concentración (2.5 mg·L⁻¹) la degradación se consideró completa a los 4 días (Zafra-Gómez et al., 2011). En la presente Tesis Doctoral, la degradación de los compuestos fenólicos fue inferior, debido a que las muestras analizadas poseían una mayor concentración de este compuesto.

Como se ha mencionado, en el permeado de la NF también se observó un aumento de la coloración. En base a este hecho, y teniendo en cuenta los resultados mostrados en el apartado 6.3, se estudió la influencia de la variación del pH en el permeado de la NF. Para ello, se partió de la muestra del permeado obtenido con la membrana NF245, con una concentración de compuestos fenólicos próxima a 400 mg·L⁻¹. Se varió su pH y se estudió la evolución de la concentración de compuestos fenólicos cuando la muestra estaba expuesta al ambiente.

Como puede observarse en la Figura 6.93, la muestra presentó un cambio de coloración inmediato cuando fue sometida a un pH básico. Dicho cambio de coloración se debió a un proceso de oxidación. Asimismo, también se observa que, conforme transcurre el tiempo, la muestra al pH original del permeado se va oscureciendo hasta tomar una tonalidad más oscura que la de pH básico al cabo de 6 días.

6. Resultados

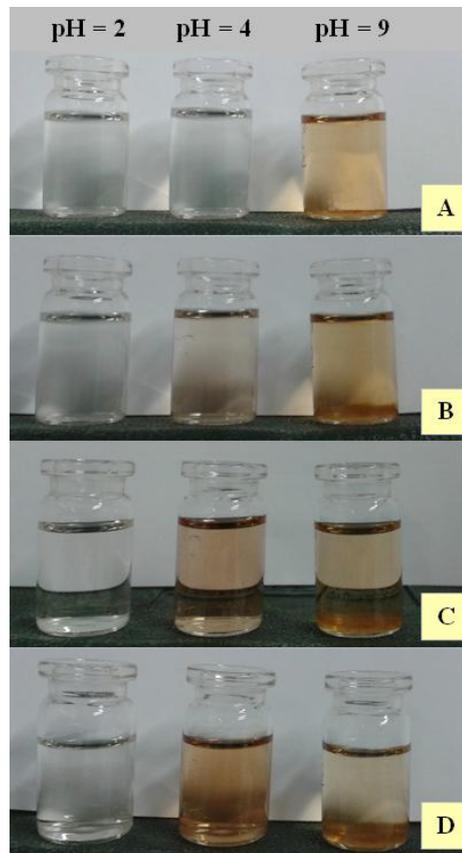


Figura 6.93. Cambio de coloración que presentó el permeado de la nanofiltración con la membrana NF245 (obtenido a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) a distintos valores de pH. A: tiempo inicial, inmediatamente después de variar el pH de las muestras; B: 1 día después de variar el pH; C: 3 días después; D: 6 días después.

La Figura 6.94 representa la disminución en la concentración de compuestos fenólicos que presentó el permeado de la NF245 a distintos valores de pH considerados. Se puede observar como el cambio de color iba acompañado por una variación en la concentración de los compuestos fenólicos totales presentes en las muestras. Así, al incrementar el pH de la muestra hasta $\text{pH} = 9$, se observó un cambio inmediato de color y, se produjo una disminución de la concentración de compuestos fenólicos, en torno a un

16%. Sin embargo, al pH más ácido considerado (pH = 2) la concentración apenas varió. Según se puede observar en esta figura, que la concentración de compuestos fenólicos en las muestras al pH original (pH = 4.5) disminuyó con el tiempo. Además, también se observa que la concentración de compuestos fenólicos disminuyó rápidamente a pH básico, alcanzando un valor estacionario para el periodo de días considerados. Sin embargo, al pH original de la muestra la disminución de la concentración fue más progresiva, observándose una concentración de compuestos fenólicos similar a la del pH básico el sexto día.

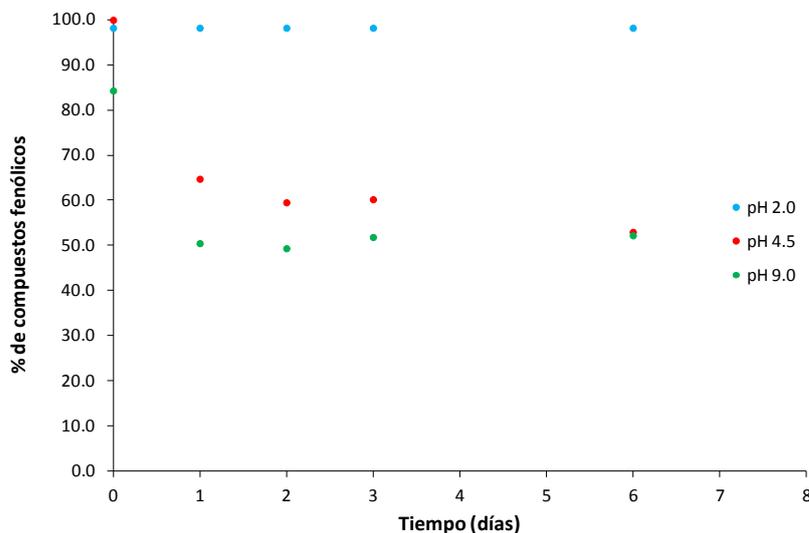


Figura 6.94. Porcentaje de la concentración de compuestos fenólicos en función del tiempo en el permeado de la NF245 (obtenido a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) a distintos valores de pH.

En la Figura 6.94, también se observa que, en el periodo de tiempo considerado, la degradación de los compuestos fenólicos no fue completa, alcanzándose un estado estacionario. Esto es debido a que los compuestos fenólicos presentes en el permeado de la NF (tirosol e hidroxitirosol) no se degradan a la misma velocidad. La evolución de la degradación de los

compuestos fenólicos muestra una rápida degradación al inicio, seguida de una degradación más gradual. Este comportamiento podría deberse a que el hidroxitirosol posee una capacidad antioxidante mucho mayor que el tirosol (Baldioli et al., 1996) (Carrasco-Pancorbo et al., 2005), por lo que tiende a oxidarse antes. Además, la degradación del hidroxitirosol en disolución acuosa está relacionada con la presencia de oxígeno en el seno de la disolución (García et al., 1996). Conforme se oxida el hidroxitirosol la concentración de oxígeno en el seno de la disolución disminuye, y la difusión del oxígeno del aire a una disolución acuosa es lento.

Si se compara la degradación del permeado de la NF con la del permeado de la UF (Figura 6.92), se puede comprobar que la degradación del permeado de la NF es muy superior. Este hecho se debe a la diferente temperatura de almacenamiento, ya que el permeado de la UF se conservó a 5°C, mientras que el permeado de la NF estaba a temperatura ambiente, y, también, a la diferente concentración de compuestos fenólicos, la cual era inferior en el permeado de la NF (Zafra-Gómez et al., 2011). Asimismo, de acuerdo con estos autores, la oxidación del hidroxitirosol es mayor en aguas con una elevada mineralización y en agua de red. En este trabajo, las muestras presentaban una elevada concentración salina, lo que favoreció la degradación.

Como se ha comentado, los compuestos fenólicos presentes en la salmuera de fermentación de las aceitunas de mesa estilo español son principalmente tirosol e hidroxitirosol. En la presente Tesis Doctoral, se ha estudiado la degradación del tirosol, para lo que se ha preparado una disolución modelo de este compuesto en agua osmotizada con una concentración similar a la concentración de tirosol equivalente en el permeado de la NF (400 mg·L⁻¹). Esta muestra se sometió también a las mismas variaciones de pH y se dejó almacenada durante una semana a temperatura ambiente.

En esta ocasión, como se puede observar en la Figura 6.95, donde se muestran las disoluciones de tirosol en agua osmotizada a los distintos valores de pH considerados, no se apreció que la variación de pH produjese un cambio en el color de la muestra. De igual manera, tampoco se observó ningún cambio de coloración en las muestras a lo largo del tiempo.

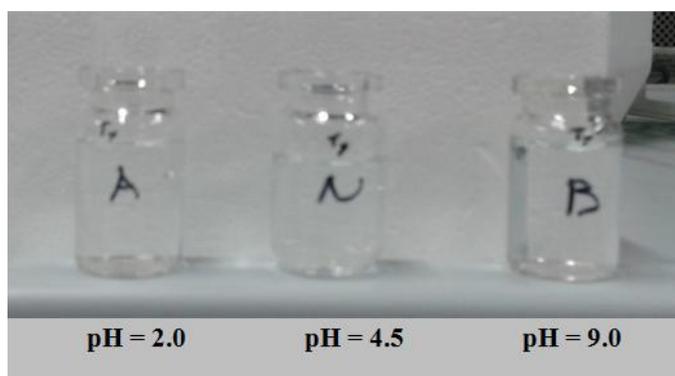


Figura 6.95. Aspecto que presentaron las disoluciones de tirosol en agua osmotizada ($400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a los distintos valores de pH considerados.

La Figura 6.96 muestra la variación en la concentración de tirosol a lo largo del tiempo a distintos valores de pH considerados. Como puede observarse, al pH original de la muestra y a $\text{pH} = 9$, la concentración de tirosol disminuyó con el tiempo, mientras que a $\text{pH} = 2$ permaneció casi constante. Si se compara esta figura con la Figura 6.94, se puede comprobar que la degradación del tirosol fue muy inferior a la del permeado de la NF. Al cabo de 4 días a temperatura ambiente, la disminución de la concentración de tirosol fue del 5% a $\text{pH} 4.5$ y del 6% a $\text{pH} 9$, siendo despreciable dicha variación a $\text{pH} 2$.

6. Resultados

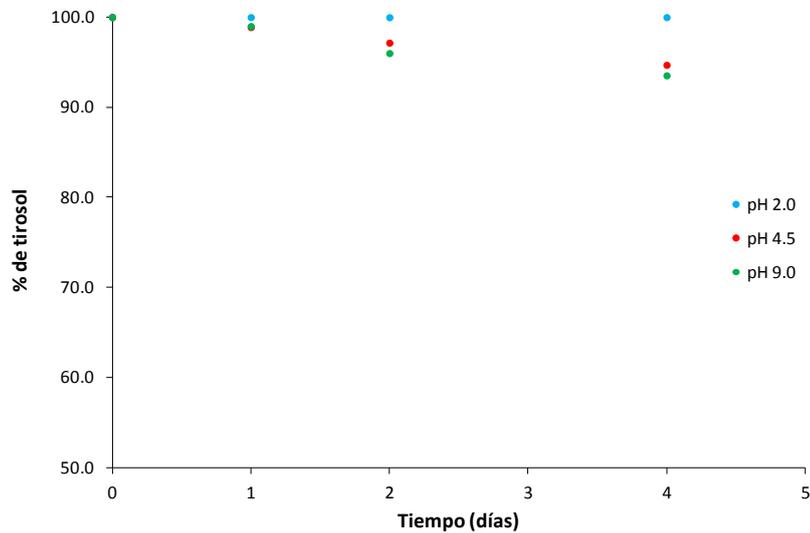


Figura 6.96. Porcentaje de la concentración de tirosol en agua osmotizada ($400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a los distintos valores de pH considerados.

Esta diferente degradación de ambos tipos de muestras (disoluciones de tirosol y permeado de la NF) podría deberse, por una parte, a la diferente matriz en la que se encuentran los compuestos fenólicos, ya que el permeado de la NF corresponde a un agua con una elevada mineralización. Además, si se comparan los resultados con los obtenidos por Zafra et al., quien empleó disoluciones de HTY con agua de baja mineralización (agua osmotizada), se puede observar que, aunque la concentración de HTY en esas disoluciones fue inferior a la de este trabajo ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), la degradación observada para el mismo periodo de tiempo fue superior para las disoluciones de HTY (en torno a un 20%) que para las de TY de este trabajo (Zafra-Gómez et al., 2011). Este resultado está de acuerdo con la bibliografía, en la que se destaca que el hidroxitirosol tiene una capacidad antioxidante mucho mayor que el tirosol (Baldioli et al., 1996) (Carrasco-Pancorbo et al., 2005).

6.10. Adsorción y desorción de los compuestos fenólicos presentes en el permeado de la NF mediante una resina no iónica

Para recuperar los compuestos fenólicos presentes en el permeado de la NF y separarlos de la corriente salina, se propuso su recuperación mediante el uso de resinas poliméricas no iónicas (apartado 4.2.2.2), tal y como se explica en el apartado 5.6.6.

El estudio de la etapa de intercambio con resinas no iónicas se realizó con el permeado de la NF cuyas características se describen en la Tabla 6.34 del apartado 6.8.3, el cual fue conservado a -20°C hasta su uso para evitar su degradación. En la Figura 6.97 se muestra la evolución del porcentaje de eliminación de compuestos fenólicos en la muestra al estar en contacto con la resina no iónica (MN200).

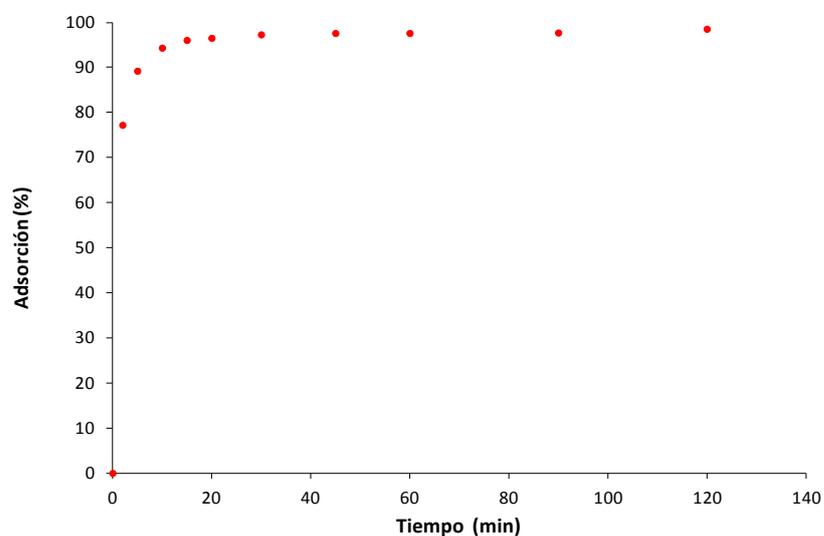


Figura 6.97. Porcentaje de compuestos fenólicos adsorbidos por la resina MN200 (40 g resina·L⁻¹) en función del tiempo para el permeado de la NF245 con concentración de la alimentación, a 15 bar y 1.5 m·s⁻¹.

6. Resultados

Como se puede apreciar en dicha figura, la adsorción de los compuestos fenólicos fue muy rápida y elevada desde el principio, alcanzándose el estacionario en torno a los 15 minutos y consiguiéndose retener cerca del 98,5% de los compuestos fenólicos al finalizar el ensayo.

En la Tabla 6.35 se muestra la caracterización del permeado obtenido en la NF a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ tras la adsorción con resinas.

Tabla 6.35. Caracterización promedio, tras la etapa de adsorción con la resina MN200, del permeado obtenido con la membrana NF245 a 15 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Parámetro	Valor promedio	Desviación estándar
pH	5.3	± 0.1
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	58.7	± 0.7
Color	0.023	± 0.003
DQO soluble ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	2713	± 23
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq)	12.3	± 1.4

Como también se puede comprobar, tras la adsorción, la DQO de la muestra se redujo en $1887 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, lo que corresponde a un 59%. De igual manera, la concentración de compuestos fenólicos totales se redujo en $835.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq. Por tanto, teniendo en cuenta la estimación ya comentada anteriormente, y que para oxidar completamente un gramo de tirosol, son necesarios 2.2 gramos de O_2 la DQO que aportan los compuestos fenólicos adsorbidos fue de $1838.2 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, lo que permite estimar que el 97% de la DQO adsorbida ($1887 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$) corresponde a la DQO aportada por los compuestos fenólicos adsorbidos. Es decir, los compuestos fenólicos adsorbidos tienen una pureza estimada de un 97%.

En la Figura 6.98 se muestra la evolución del proceso de desorción de los compuestos fenólicos presentes en la resina con el tiempo utilizando etanol como disolvente orgánico para desorber dichos compuestos.

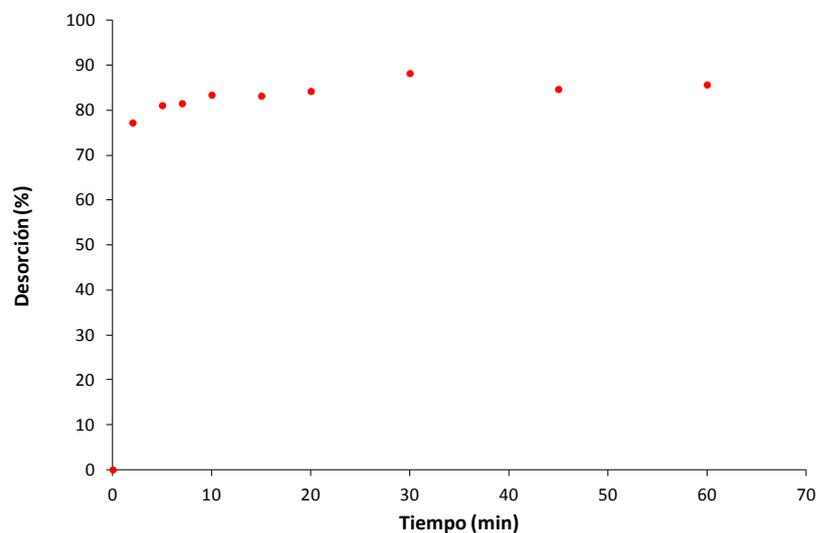


Figura 6.98. Porcentaje de compuestos fenólicos desorbidos de la resina MN200 usando etanol como disolvente ($40 \text{ g resina} \cdot \text{L}^{-1}$).

Como se puede apreciar en dicha figura, la desorción fue también muy rápida y elevada, alcanzándose una desorción superior al 77% en los primeros 2 minutos. El estado estacionario se alcanzó en torno a los 5 minutos consiguiéndose recuperar en torno al 85% de los compuestos fenólicos retenidos por la resina ensayada. En la Figura 6.99 se muestra el perfil fenólico de la fracción desorbida, donde se observa la presencia hidroxitirosol y de tirosol.

6. Resultados

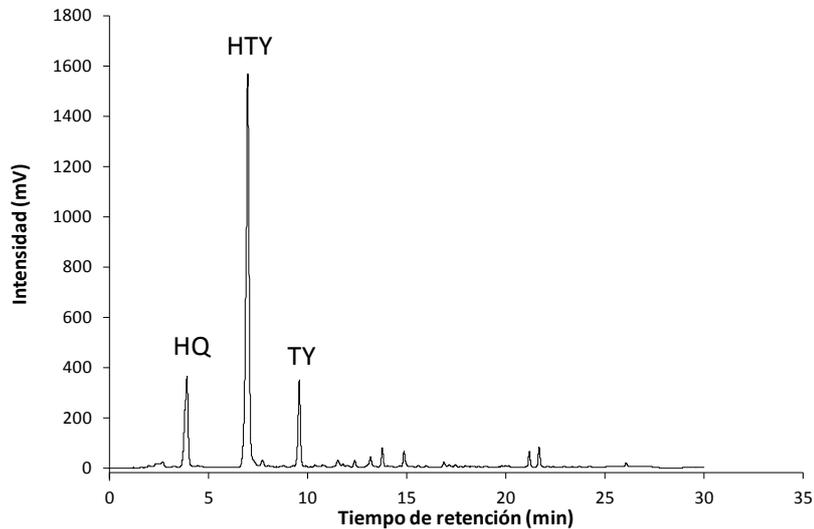


Figura 6.99. Perfil fenólico de la corriente de etanol utilizada en el proceso de desorción. HQ: hidroquinona; HTY: hidroxitirosol; TY: tirosol.

En un estudio realizado dentro del mismo proyecto de investigación, usando la misma concentración de resina MN200 se trataron directamente las aguas residuales de salmuera de fermentación con una DQO comprendida entre 9730 y 8570 mg O₂·L⁻¹, y una concentración de compuestos fenólicos entre 1013 y 791 mg·L⁻¹ Tirosol eq (Ferrer-Polonio et al., 2016). Estos autores obtuvieron una adsorción de compuestos fenólicos entre un 94% y un 97%, similar a la obtenida en la presente Tesis Doctoral. Sin embargo, para estas aguas residuales se detectó que la pureza de los compuestos fenólicos adsorbidos (entre un 43% y un 45%) resultó inferior con respecto a la obtenida en esta Tesis. Esto puede ser debido a que el agua de fermentación de salmueras sin tratamiento con membranas posee un ratio de compuestos fenólicos/DQO inferior, y, por tanto, existe una mayor competencia entre distintos solutos por el adsorbente (Dąbrowski et al., 2005).

6.11. Ensayo de NF a recirculación completa empleando como alimentación el permeado de la UF que fue utilizado como disolución de arrastre en un proceso de OD

Dentro del proyecto de investigación de la presente Tesis Doctoral se consideró la aplicación de los procesos de membrana estudiados en combinación con un tratamiento de ósmosis directa, tal y como se explica en el apartado 5.6.7. Debido a la elevada concentración salina de la corriente de permeado de la UF, se propuso utilizar dicha corriente como disolución de arrastre en un proceso de ósmosis directa.

6.11.1. Caracterización de la alimentación

En la Tabla 6.36 se muestra la caracterización del permeado de la UF antes y después del proceso de OD. Tras el proceso de OD, la disolución de arrastre se diluyó en una proporción de 1:3.

Tabla 6.36. Caracterización promedio del permeado de la UF obtenido con la membrana UP005 a 3 bar y $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, antes y después del proceso de ósmosis directa.

Parámetros	Permeado UF		Permeado UF diluido (1:3)	
	Promedio	SD	Promedio	SD
pH	4.5	± 0.1	8.7	± 0.2
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	78.7	± 0.9	27.6	± 3.8
Color	0.252	± 0.016	0.782	± 0.043
DQO ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	7756.0	± 66.5	2690	± 70.7
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq)	812.9	± 30.17	159.3	± 34.8

Como se puede observar en la Tabla 6.36, durante el proceso de ósmosis directa, los parámetros de conductividad y DQO cumplieron el factor de dilución. Sin embargo, no ocurrió lo mismo para el caso de los compuestos

fenólicos. Si se tiene en cuenta que el pH de la disolución aumentó hasta un pH básico, se puede considerar que se pudo haber producido una degradación por oxidación de dichos compuestos. Esta consideración se puede ver confirmada por el aumento del color de la disolución a pesar de estar más diluida.

6.11.2. Estudio de la densidad de flujo de permeado

En estos ensayos se utilizó el recorte de la membrana NF245 caracterizada en el apartado 6.8, cuya permeabilidad hidráulica fue de $4.2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$.

En la Figura 6.100 se muestra la evolución de la densidad de flujo de permeado obtenido a recirculación completa en las condiciones óptimas de operación determinadas en el apartado 6.7 (15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^\circ\text{C}$, para la membrana NF245). Como se puede observar, la evolución de la densidad de flujo de permeado fue constante durante todo el ensayo. Si se compara el valor de la densidad de flujo de permeado ($35.0 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) con la permeabilidad hidráulica para el recorte de la membrana ensayado se observa una reducción de la densidad de flujo de permeado cercana al 44%.

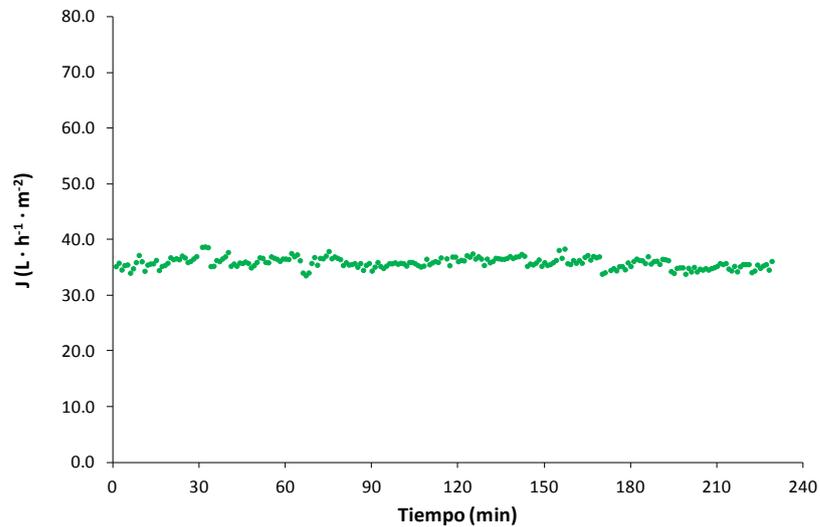


Figura 6.100. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a recirculación completa a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, con la membrana NF245, empleando como alimentación la disolución de arrastre del proceso de OD.

A pesar de haber reducido el contenido salino de la disolución en un factor de 1:3, la densidad de flujo de permeado no mostró una caída de flujo inicial. Esto indica que, para esta membrana, la concentración de sales siguió siendo lo suficientemente elevada como para incrementar el carácter hidrófilo de la membrana hasta el punto de reducir su tendencia a sufrir un ensuciamiento por formación de torta sobre su superficie (Koyuncu et al., 2004).

Asimismo, si se compara el flujo estacionario con el alcanzado para la muestra sin diluir (Tabla 6.37), se puede observar que la dilución de la muestra favoreció el aumento del flujo de permeado. Este hecho confirma lo expuesto en el apartado 6.7.3, en el cual se establecía que el bajo flujo de permeado obtenido en los ensayos sin diluir (alimentación 1) se debía al efecto del gradiente de presión osmótica causado por la alta concentración de sales presentes en el alimento (Van der Bruggen et al., 2005).

Tabla 6.37. Densidades de flujo de permeado estacionarias obtenidas con diferentes alimentaciones para la membrana NF245 a 25°C.

Alimentación*	1	2	2
Condiciones ensayo (PTM y VFT)	15 bar y 1.5 m·s ⁻¹	15 bar y 1.5 m·s ⁻¹	9 bar y 1.5 m·s ⁻¹
J (L·h ⁻¹ ·m ⁻²)	20.90	35.24	21.23

* Alimentación: (1) procedente del permeado de la UF; (2) procedente del permeado de la UF empleado como disolución de arrastre.

En la Tabla 6.37, también se muestra la presión transmembranal que sería necesaria aplicar para obtener una densidad de flujo de permeado similar a la obtenida para la alimentación (1). Como se puede observar, al diluir la muestra en un factor de 1:3, se puede reducir la PTM en torno a un 40%, para conseguir una densidad de flujo de permeado estacionaria similar a la obtenida con la alimentación (1).

El protocolo de limpieza propuesto PL1_NF para las membranas de NF, basado en sucesivos aclarados con agua de red y agua osmotizada fue adecuado para recuperar la permeabilidad de la membrana. El porcentaje de recuperación fue superiores al 95%, respecto de la permeabilidad inicial.

6.11.3. Caracterización de los permeados

En la Tabla 6.38, se recogen los porcentajes de eliminación obtenidos cuando se emplea la alimentación 2 (procedente del proceso de la OD) para dos presiones de operación diferentes. Como se puede comprobar en dicha tabla, al disminuir la PTM, el rechazo a todos los parámetros analizados también disminuye, tal y como es de esperar.

Tabla 6.38. Porcentaje de rechazo en los ensayos de NF para la salmuera tratada mediante OD.

Parámetro	Condiciones de operación	
	15 bar y 1.5 m·s ⁻¹	9 bar y 1.5 m·s ⁻¹
Conductividad (mS·cm ⁻¹)	15.32	10.91
Color	99.87	99.60
DQO soluble (mg O ₂ ·L ⁻¹)	88.60	87.46
Compuestos fenólicos (mg·L ⁻¹ Tirosol eq)	82.78	80.81

Asimismo, en la Tabla 6.38 se observa que los rechazos a la DQO, fenoles totales y color fueron elevados, mientras que el rechazo a la conductividad fue bajo. Si se comparan estos resultados con los obtenidos cuando se realizó el ensayo de NF con recirculación completa y utilizando la alimentación 1 (sin diluir), se puede decir que al diluir se consiguió aumentar el rechazo a la DQO y los compuestos fenólicos totales, mientras que el rechazo a las sales se mantuvo prácticamente constante. Este aumento en el rechazo a la DQO y los compuestos fenólicos es la tendencia lógica esperada en procesos de NF y OI. Una disminución de la concentración disminuye el paso de soluto al permeado y aumenta el paso de disolvente, por tanto, la concentración de soluto en el permeado disminuye y con ello el rechazo aumenta. Sin embargo, este efecto no se observa en el rechazo a las sales. En este caso, se debe tener en cuenta que el rechazo ofrecido por la membrana NF245 al NaCl fue bajo, por lo que el efecto de la difusión es menos acusado, adquiriendo mayor importancia el efecto debido al transporte convectivo (Spiegler y Kedem, 1966).

Como se desprende de los resultados, la dilución de la muestra de salmuera previamente ultrafiltrada, en un factor 1:3, mejoró la densidad de flujo de permeado de la membrana NF245, trabajando a 15 bar, 1.5 m·s⁻¹ y 25 °C. Esta dilución también mejoró la eliminación de la materia orgánica presente en dicho permeado durante el proceso de NF, que por un lado es beneficioso, ya que permite un alto grado de eliminación de DQO, pero es perjudicial desde el punto de vista de la recuperación de compuestos fenólicos en la corriente de permeado, ya que el rechazo a estos compuestos también es muy elevado.

6.12. Ensayo de UF con concentración de la alimentación y de NF a recirculación completa, empleando como alimentación el efluente de un reactor biológico secuencial (SBR) que trata la salmuera de fermentación

En el proyecto de investigación de la presente Tesis Doctoral, también se consideró la aplicación de los procesos de membranas al efluente de un tratamiento biológico basado en un reactor biológico secuencial que trataba el agua residual de la salmuera de fermentación, tal y como se explica en el apartado 5.6.8. El objetivo de estos ensayos fue la recuperación de la salmuera para su reutilización en el proceso de elaboración de aceitunas de mesa.

6.12.1. Caracterización de la alimentación

En la Tabla 6.39 se muestra la caracterización del sobrenadante filtrado a 60 µm procedente del tratamiento biológico.

Tabla 6.39. Caracterización promedio del efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación.

Parámetro	Valor	DS ^b
pH	7.9	± 0.3
Conductividad (mS·cm ⁻¹)	96.4	± 4.2
Color	1.519	± 0.009
Turbidez (NTU)	34.99	± 3.7
SST ^a (mg·L ⁻¹)	594.7	± 17.0
DQO soluble (mg O ₂ ·L ⁻¹)	1922	± 103
Compuestos fenólicos (mg·L ⁻¹ Tirosol eq)	207	± 5

^aSST: sólidos en suspensión totales; ^bDS: Desviación estándar.

Como se puede observar, el tratamiento biológico del agua residual de salmuera de fermentación produjo un incremento del pH de la muestra y una

reducción de las concentraciones de DQO y compuestos fenólicos, como consecuencia del tratamiento biológico. Asimismo, se observó un aumento del color de las muestras, debido probablemente a la oxidación de algunos compuestos fenólicos presentes en el efluente (Figura 6.101). Cabe comentar que la conductividad fue más elevada que la de las muestras de salmuera. Esto se debió, principalmente, a dos causas, la acumulación de sales en el sistema, ocasionada por la precipitación de éstas durante la etapa de sedimentación, y por efecto de la evaporación del agua de los reactores. Igualmente, cabe destacar que los SST fueron muy elevados para este tipo de tratamiento. Esto fue debido a las dificultades para decantar el fango debido a la elevada conductividad.

Asimismo, como ya se comentó, para disoluciones con baja DQO y elevada conductividad se observó que los iones cloruro podían interferir en la medida (apartado 5.5.7). A partir de la Figura 5.16 se puede estimar el valor de la DQO aportado por dicha interferencia. En este caso, para la conductividad de la muestra se estima que la DQO aportada a causa de las interferencias es en torno a $330 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Por tanto, se estima que la DQO del efluente del reactor biológico es de aproximadamente $1590 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.



Figura 6.101. Reactor biológico secuencial utilizado para tratar la salmuera de fermentación.

En la Figura 6.102 se puede observar el perfil fenólico del efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación. Como se puede observar, después del tratamiento biológico el hidroxitirosol y el tirosol todavía estuvieron presentes en el efluente del SBR.

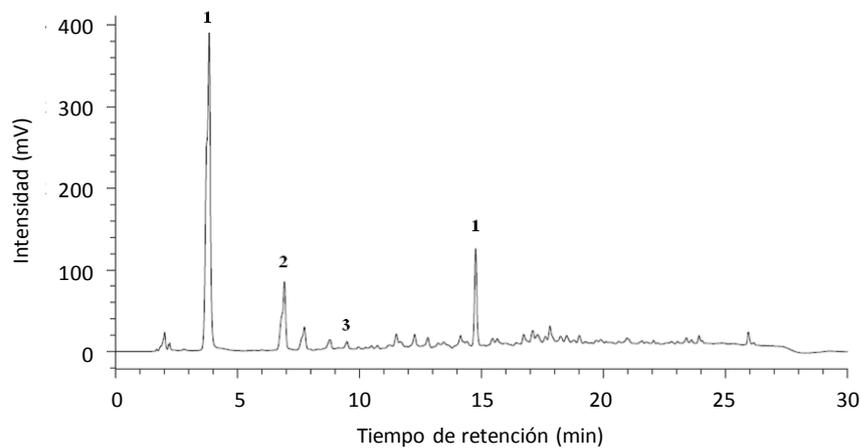


Figura 6.102. Perfil fenólico del efluente del reactor biológico secuencial que trata la salmuera de fermentación. 1: Hidroquinona, 2: hidroxitirosol, 3: tirosol.

6.12.2. Caracterización de la membrana de UF

La etapa de UF se realizó con la membrana UP005, sin recirculación de permeado, a las condiciones de operación óptimas obtenidas al tratar el agua residual de salmuera de fermentación, es decir tratando cargas de 5 litros a $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 3 bar y $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La caracterización de la membrana UP005 dio como resultado una permeabilidad hidráulica de $23.90 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$.

6.12.3. Estudio de la densidad de flujo de permeado de la UF

En la Figura 6.103 se muestra la variación de la densidad de flujo de permeado con el factor de reducción de volumen. En concreto, se muestran tres ensayos: dos en los que el FRV se varió desde 1.00 a 1.57 (UF1 y UF2) y otro realizado con los rechazos de los ensayos UF1 y UF2, donde el FRV se varió desde 1.57 a 2.10 (UF3). Como se puede observar en dicha figura, se aprecia la típica caída brusca al inicio del ensayo seguida de una disminución más gradual debida a la concentración del alimento.

6. Resultados

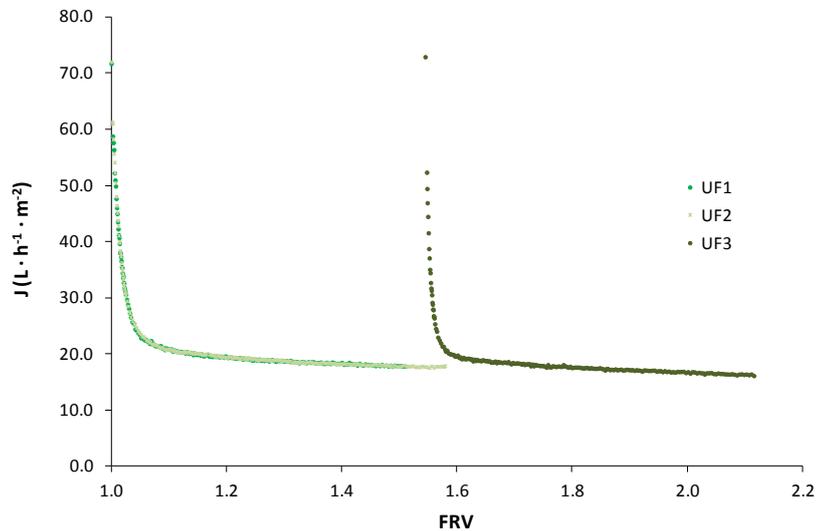


Figura 6.103. Variación de la densidad de flujo de permeado con el FRV en el proceso de ultrafiltración (UP005), usando como alimentación el efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación. Condiciones de operación: alimentación 5.5 L, a $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 3 bar y 25°C . UF1 y UF2: ensayos en los que el FRV se varió desde 1.00 a 1.57; UF3: ensayos en los que el FRV se varió desde 1.57 a 2.10.

El comportamiento de la densidad de flujo de permeado que se puede observar en la Figura 6.103 fue muy similar al obtenido en los ensayos realizados para el agua residual de salmuera de fermentación para las mismas condiciones de operación, donde, tras la caída brusca de flujo inicial en los ensayos UF1 y UF2, la densidad de flujo de permeado empezó a ser más gradual, en torno a valores de $20 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. El comportamiento fue similar para el ensayo UF3, donde se obtuvo una densidad de flujo de permeado de $16.4 \pm 0.4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ para el máximo FRV ensayado (2.1).

6.12.4. Estudio de los protocolos de limpieza de la membrana de UF

Puesto que la alimentación para estos ensayos procedía de un reactor biológico, se decidió modificar el protocolo de limpieza PL1_UF descrito previamente, modificando la temperatura y el tiempo de la limpieza química con NaOH (pH=11) a 30 °C durante 30 minutos. Este nuevo protocolo de limpieza fue suficiente para recuperar la permeabilidad de la membrana en más de un 96 % respecto de su valor inicial en todos los ensayos de UF realizados en este estudio.

6.12.5. Caracterización de las corrientes de UF

En la Figura 6.104 y en la Figura 6.105 se representa, respectivamente, la variación de la concentración de la DQO y compuestos fenólicos en las corrientes de permeado frente al FRV. Como era de esperar, se produjo un aumento en la concentración de dichos parámetros en la corriente de permeado debido a la concentración progresiva del alimento. También se observó un incremento en el rechazo tanto de la DQO como de los compuestos fenólicos, tal y como se puede apreciar en la Figura 6.106.

6. Resultados

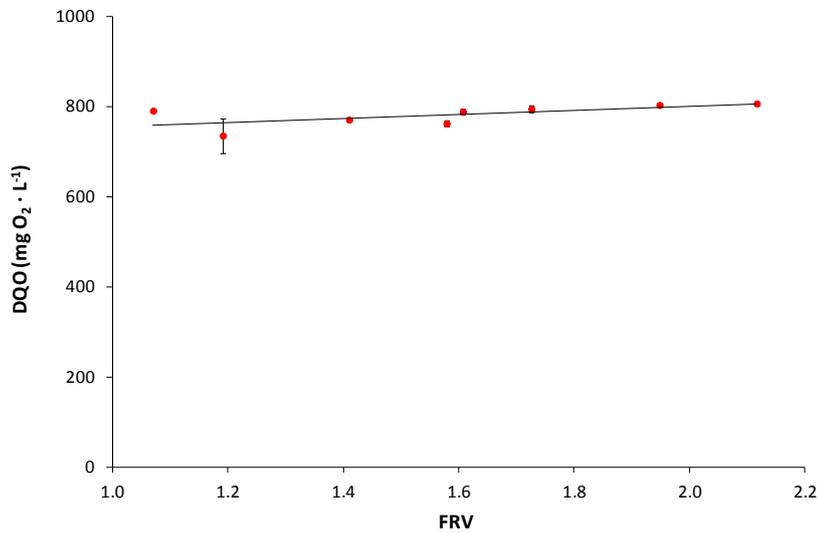


Figura 6.104. Variación de la DQO en la corriente de permeado conforme aumenta el FRV al ultrafiltrar el efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación, con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

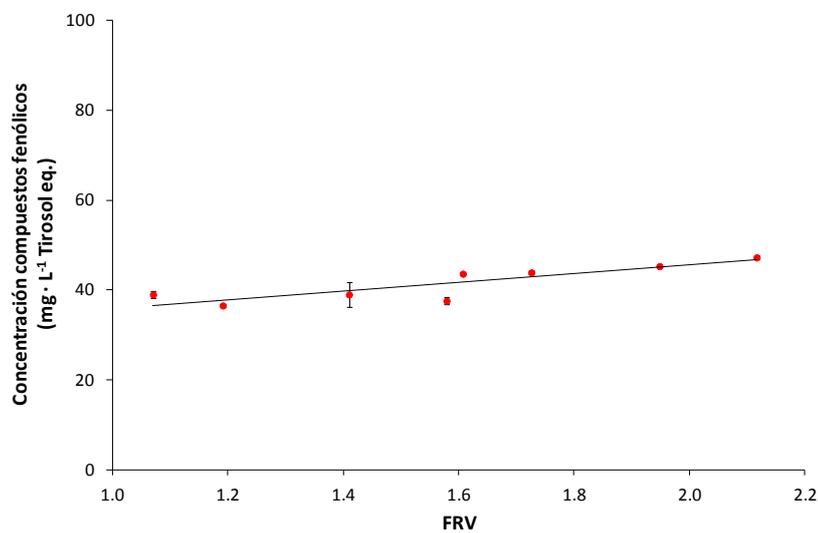


Figura 6.105. Variación de la concentración de compuestos fenólicos en la corriente de permeado conforme aumenta el FRV al ultrafiltrar el efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación, con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

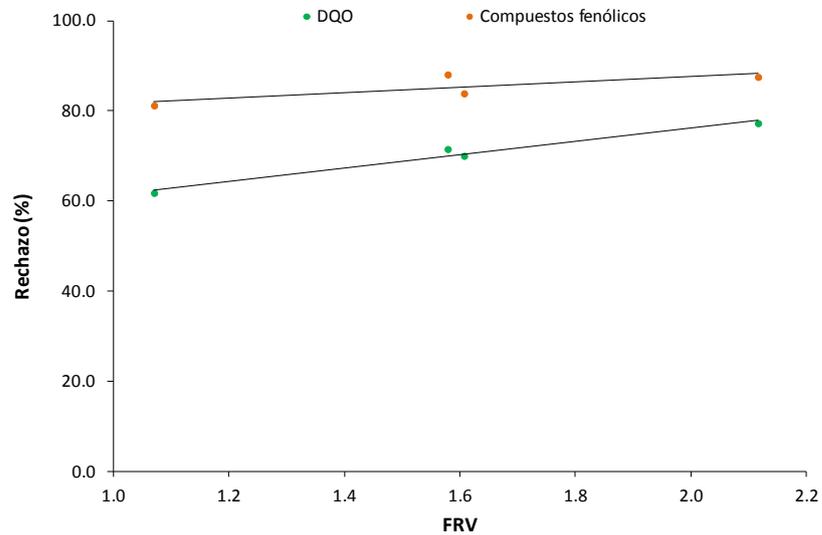


Figura 6.106. Variación del rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos conforme aumenta el FRV al ultrafiltrar el efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación, con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

Como se puede apreciar, el rechazo a los compuestos fenólicos fue superior que para la DQO. Este hecho es contrario al que se produjo con el agua residual de salmuera de fermentación donde, en las mismas condiciones de operación, el rechazo a la DQO siempre resultaba superior.

En la Tabla 6.40 se muestra la caracterización de la mezcla de los tres permeados obtenidos en los ensayos UF1, UF2 y UF3 mostrados en la Figura 6.103, y del rechazo final del ensayo UF3, con un FRV de 2.10.

6. Resultados

Tabla 6.40. Caracterización promedio de la mezcla de los tres permeados obtenidos en los ensayos UF1, UF2 y UF3 (Figura 6.103), y del rechazo final del ensayo UF3, con un FRV de 2.10, al ultrafiltrar el efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación, con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C .

Parámetro	Permeado final UF		Rechazo final UF	
	Valor	DS ^b	Valor	DS
pH	7.7	± 0.1	7.7	± 0.1
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	101.9	± 0.4	102.9	± 1.7
Color	0.265		1.118	
Turbidez (NTU)	N.d	-	36.9	± 0.6
SST ^a ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	N.d	-	837.3	± 50.0
DQO soluble ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	835	± 29	3540	± 25
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq)	43	± 2	378	± 10

^aSST: sólidos en suspensión totales; ^bDS: Desviación estándar.

Como se puede observar, la conductividad final del permeado y del rechazo fue ligeramente superior a la conductividad en la alimentación. Esto puede deberse a que en la alimentación existen flóculos formados por moléculas o compuestos iónicos, los cuales se pueden disgregar durante la UF, liberando iones. Por otro lado, puesto que la conductividad del rechazo y el permeado son prácticamente iguales, el rechazo a las sales fue prácticamente nulo. Además, en la corriente de permeado, la reducción de la turbidez y de los SST fue prácticamente total y no se observó ningún efecto sobre el pH. La disminución del color fue alrededor de un $81.2 \pm 0.6\%$, con una reducción de DQO y compuestos fenólicos de un $56.5 \pm 2.3\%$ y $79.1 \pm 0.5\%$, respectivamente. Si se tienen en cuenta las interferencias de los iones cloruro, se estima que, en este caso, la DQO sin interferencia fue en torno a $503 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, lo que permitió estimar una reducción de la DQO en torno al 68%.

Por el contrario, el rechazo final mostró un incremento de todos los parámetros estudiados, a excepción del pH y de la conductividad. En la Figura 6.107 se muestra el aspecto que presentaron las corrientes finales de rechazo y de permeado, para un FRV de 2.1.

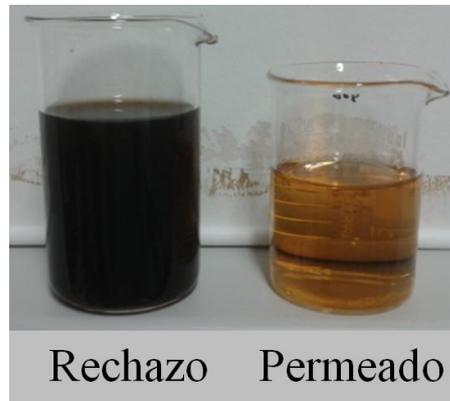


Figura 6.107. Aspecto de las corrientes finales de rechazo y permeado obtenidas en los ensayos de UF con el efluente del SBR con la membrana UP005 a 3 bar y $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la Figura 6.108 se puede observar el perfil fenólico del permeado final del proceso de UF. Se puede apreciar que el área del de hidroxitirosol disminuyó, mientras que el tirosol no fue detectable.

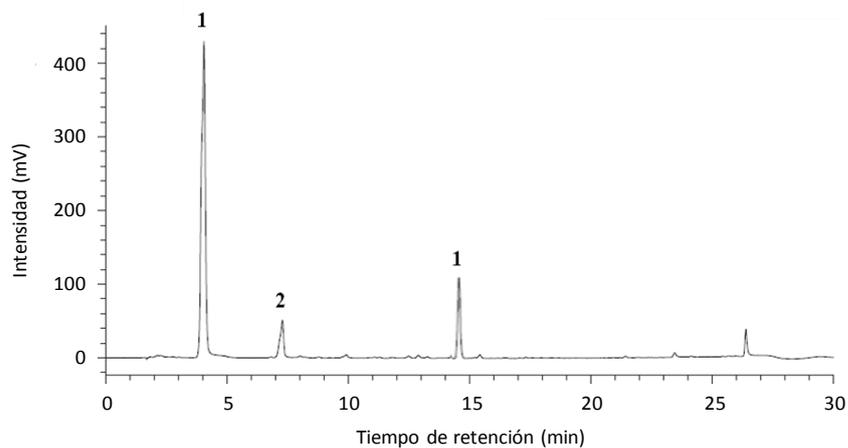


Figura 6.108. Perfil fenólico del permeado obtenido al ultrafiltrar con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C el efluente de un reactor biológico secuencial que trata salmuera de fermentación. 1: Hidroquinona, 2: hidroxitirosol, 3: tirosol.

6.12.6. Caracterización de la membrana de NF

En estos ensayos se utilizó un recorte de la membrana NF245 cuya caracterización dio como resultado una permeabilidad hidráulica de $4.3 \pm 0.1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$.

6.12.7. Estudio de la densidad de flujo de permeado de la NF

En la Figura 6.109 se muestra la evolución de la densidad de flujo de permeado en proceso de NF con la membrana NF245 a las condiciones de operación de 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y recirculación completa, para un volumen de alimentación de 5.5 litros. La alimentación de este ensayo fue el permeado obtenido en la etapa de UF con la membrana UP005 a 3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C , cuya caracterización se muestra en la Tabla 6.40.

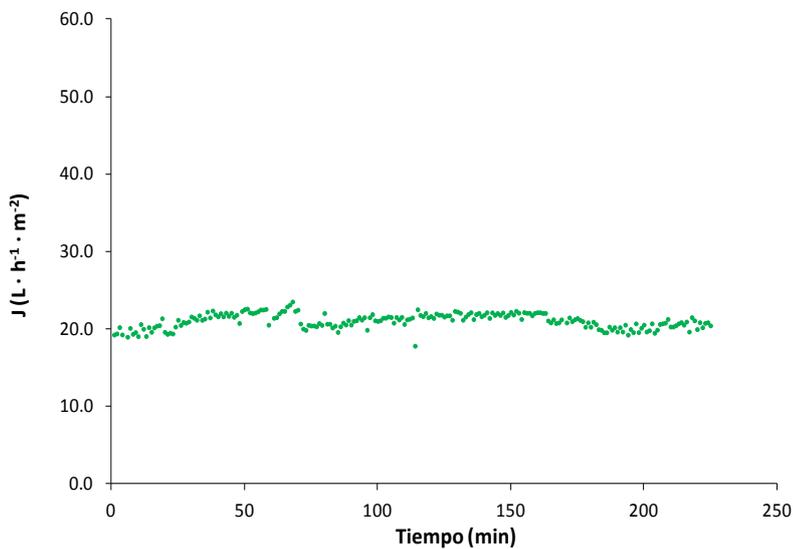


Figura 6.109. Evolución de la densidad de flujo de permeado al nanofiltrar con la membrana NF245 el permeado de la UF obtenido al tratar el efluente de un reactor biológico secuencial. Condiciones de operación: alimentación 5.5 L, a $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 15 bar y 25°C .

Los resultados muestran que la densidad de flujo de permeado se mantuvo prácticamente constante durante todo el ensayo, obteniendo un valor de $20.5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ al final del ensayo. Este valor fue prácticamente igual al obtenido en los ensayos con la salmuera de la aceituna para las mismas condiciones de operación ($\approx 21 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Igual que en casos anteriores, para la misma membrana y las mismas condiciones de operación, no se observó ninguna caída de la densidad de flujo inicial, cuyas causas ya han sido comentadas con anterioridad (apartado 6.7.3).

6.12.8. Estudio de los protocolos de limpieza de la membrana de NF

El protocolo de limpieza propuesto PL1_NF para las membranas de NF, basado en sucesivos aclarados con agua de red y agua osmotizada fue adecuado para recuperar la permeabilidad de la membrana. El porcentaje de recuperación fue superiores al 95%, respecto de la permeabilidad inicial.

6.12.9. Caracterización del permeado de NF

En la Tabla 6.41 se muestra la caracterización de la corriente de permeado obtenida en la etapa de NF tras 4 horas de ensayo. Como puede observarse, dicha corriente de permeado presenta un pH en torno a 7.8 y una conductividad muy elevada, aunque se ha reducido cerca de un 10%. El rechazo a las sales fue muy bajo. Si se compara con los resultados de los ensayos de NF realizados a las mismas condiciones de operación, pero para el agua de salmuera (25% de rechazo a las sales, Figura 6.78), se puede observar que en este caso el rechazo fue inferior, debido a que la muestra procedente del SBR tenía una mayor concentración salina.

La DQO medida fue de $451 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, lo que supone un rechazo cercano al 46%. Sin embargo, como ya se comentó, en este caso, para la conductividad

6. Resultados

de la muestra se estima que la DQO aportada a causa de las interferencias es en torno a $310 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Por tanto, se estima que la DQO orgánica de la corriente de permeado de la NF es de aproximadamente $138 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, con un rechazo estimado de un 73%. El rechazo a los compuestos fenólicos fue prácticamente total, no detectándose tirosol ni hidroxitirosol en el perfil fenólico.

Tabla 6.41. Caracterización promedio del permeado obtenido al nanofiltrar con la membrana NF245 a 15 bar, $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C el permeado de la UF obtenido al tratar el efluente de un reactor biológico secuencial.

Parámetro	Valor	DS ^b
pH	7.8	± 0.1
Conductividad ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	90.9	± 1.3
Color	0.001	± 0.000
Turbidez (NTU)	N.d.	-
SST ^a ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	N.d.	-
DQO soluble ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	451	± 17
Compuestos fenólicos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tirosol eq)	N.d.	-

^aSST: sólidos en suspensión totales; ^bDS: Desviación estándar.

6.12.10. Proceso completo

El proceso de UF y NF, tomando como partida el efluente del SBR, consiguió los siguientes porcentajes de rechazo: 76% para la DQO, 100% para los compuestos fenólicos, 11% para la conductividad y una pérdida de color cercana al 100%. El pH de la muestra se mantuvo prácticamente constante en todas las etapas. Si consideramos las interferencias causadas por los iones cloruro, se estima que el rechazo a la DQO orgánica fue entorno a un 91%.

Finalmente, el proceso total integrado (SBR, UF y NF), tomando como partida el residuo de salmuera del proceso de fermentación de aceitunas de mesa, consiguió una eliminación del 93% de la DQO (98% tomando la DQO orgánica estimada) y del 100% para los sólidos en suspensión, la turbidez y los compuestos fenólicos. La pérdida de color, prácticamente del 100%, dio como

resultado una muestra incolora. El pH final fue de 7.8. La conductividad aumentó con respecto a la salmuera inicial, debido, tal y como se comentó anteriormente a la acumulación de sales en reactor. Las características del permeado obtenido indican que éste se podría reutilizar como salmuera para la industria de encurtidos.

7. COSTES DE OPERACIÓN

7. COSTES DE OPERACIÓN

En este apartado se realiza una estimación sobre los costes de operación que supondría la implantación de un proceso de membranas (ultrafiltración y nanofiltración) seguido de una etapa de adsorción con resinas en vista a tratar un agua residual de salmuera de fermentación de aceitunas de mesa para recuperar los compuestos fenólicos. Además, el proceso propuesto contaría con un proceso de evaporación para concentrar los compuestos fenólicos, después de la etapa de desorción, utilizando etanol como disolvente orgánico. Para dicho estudio se ha considerado un tiempo operativo de 10 horas al día, realizando por tanto dos paradas de 2 horas cada una para realizar las etapas de limpieza de las membranas. El esquema propuesto se muestra en la Figura 7.1:

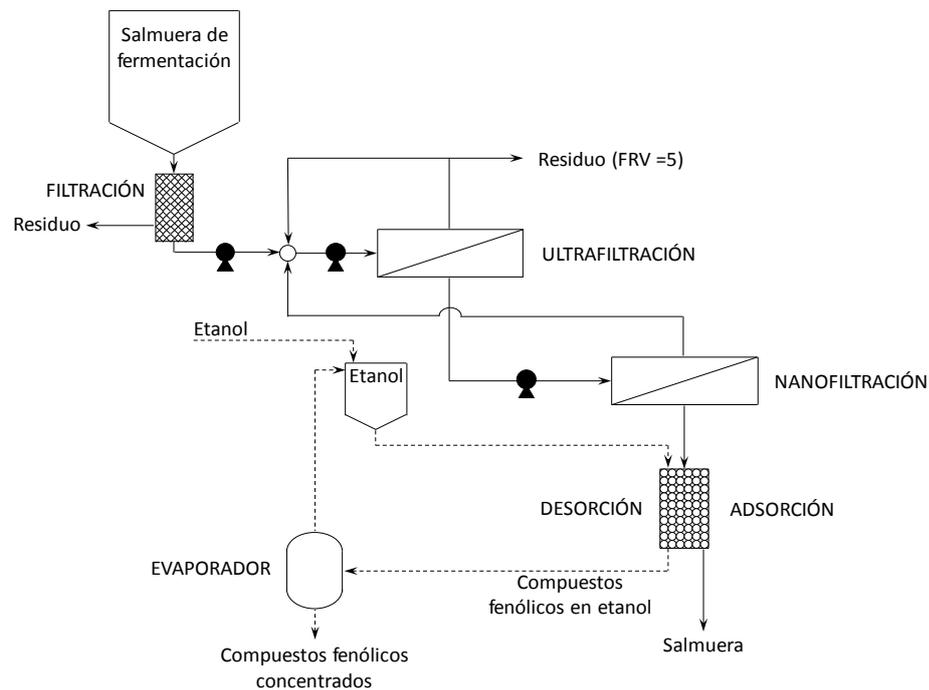


Figura 7.1. Esquema propuesto para realizar el estudio económico al tratar un agua residual de salmuera de fermentación de aceitunas de mesa para recuperar los compuestos fenólicos.

Selección del caudal a tratar

Como se ha comentado en el apartado 4.1.2, España es el mayor productor de aceitunas de mesa, situándose además, la mayor parte de la producción en Andalucía, por lo que se va a centrar este estudio económico en dicha comunidad autónoma. En esta comunidad, según datos de la Agencia de Información y Control Alimentarios, organismo autónomo adscrito al Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, en la campaña 2014/2015, la producción de aceitunas de mesa fue aproximadamente de 452 000 toneladas, de las cuales cerca del 70% fueron aceitunas verdes (Agencia de Información y Control Alimentarios, 2016). Esto indica que la producción de aceitunas de mesa verdes estilo español fue de 316 400 toneladas.

Como ya se ha mencionado, el agua residual procedente del proceso de fermentación de aceitunas de mesa se genera en las plantas envasadoras, donde la salmuera es sustituida por salmuera nueva. Según la Asociación Española de Exportadores e Industriales de Aceituna de Mesa, España cuenta con un total de 237 plantas dedicadas al envasado de las aceitunas de mesa, situándose el 45 % en la Comunidad Andaluza, con 107 plantas envasadoras.

Por tanto, estas plantas tratan un promedio anual de 3000 toneladas de aceitunas de mesa, lo que supone $8200 \text{ kg}\cdot\text{día}^{-1}$. Según se comentó en la Figura 4.6, se estima que se producen 0.5 L de salmuera residual por kg de aceituna, lo que supondría 4.1 m^3 al día. Sin embargo, se debe tener en cuenta que, de todas las empresas envasadoras de la Comunidad Andaluza, diez de ellas envasan aproximadamente el 76% de la producción total, lo que, según los cálculos anteriores, supondrían unos 32.9 m^3 al día. Por tanto, para el cálculo de los costes se va a considerar el tratamiento para una producción media de $40 \text{ m}^3\cdot\text{día}^{-1}$, teniendo en cuenta que las empresas envasadoras que generan un menor volumen de residuo se pueden asociar para tratar conjuntamente esta salmuera residual.

Costes del canon de vertido

La Ley de Aguas establece que los vertidos autorizados se gravarán con un canon destinado a la protección y mejora del medio receptor de cada cuenca hidrográfica. Dicho canon se denomina canon de vertido, y será objeto del mismo el vertido de aguas residuales procedentes de saneamientos urbanos, establecimientos industriales y otros focos susceptibles de degradar la calidad de las aguas.

A partir de datos aportados por la empresa DAM, se conoce que los costes de transporte por tonelada de salmuera residual suponen entre 8 y 15 euros y el canon de vertido por tonelada en una EDAR de la Comunidad Valenciana entre 15 y 80 euros. Por tanto, se considera un coste promedio de gestión externa de aproximadamente $50 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$.

Costes de explotación de la planta de membranas

Como ya se ha comentado, la planta de membranas se ha diseñado para tratar $40 \text{ m}^3\cdot\text{día}^{-1}$. Dicha planta, además del proceso de membranas debería constar de una etapa previa de filtrado. Para esta etapa se ha propuesto el uso de filtros de cartucho de malla fabricada en poliéster y con una luz de malla de $60 \mu\text{m}$. Se ha considerado que el sistema de filtrado cuenta con dos líneas en paralelo, funcionando únicamente de forma continua una de ellas. El precio de mercado de este tipo de filtros para tamaños de altura de 50 cm se estima de 100 euros la unidad, y su carcasa contenedora de unos 1300 euros. Considerando que estos filtros se reponen cada 3 meses, y una vida útil de las carcasas de 10 años, el coste de material en la etapa de filtrado de acuerdo a las estimaciones realizadas es de $0.07 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$.

Para el proceso de membranas se ha seleccionado un FRV global de 5. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos de UF y NF con concentración de la alimentación, se ha estimado una densidad de flujo de

7. Costes de operación

permeado de $17 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ para la membrana de UF (UP005) y de $19 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ para la membrana de NF (NF245).

Por tanto, a partir de estas consideraciones y según el esquema del proceso de membranas de la Figura 7.1, el área de membrana necesaria para la etapa de UF sería de 454 m^2 y para la etapa de NF sería de 321 m^2 . Como se puede observar en la Tabla 7.1, a partir de los datos del coste por área de membrana se puede determinar el coste total de las membranas. No obstante, cabe destacar que el coste considerado es el que corresponde a las membranas a escala de laboratorio, por lo que a escala industrial este coste resultaría inferior.

Tabla 7.1. Coste de las membranas de ultrafiltración (UP005) y nanofiltración (NF245).

Membrana	Área (m^2)	€· m^{-2}	€
UP005	454	187	84 857
NF270	321	140	45 000

Para determinar los costes de operación de una instalación de membranas, se ha tenido en cuenta que estos se pueden estimar a partir del coste de reposición de las membranas (CRM), de acuerdo con Samhaber y Nguyen, 2014. Estos autores, establecieron una correlación entre el CRM y los distintos costes generados en una instalación de membranas, según se puede observar en la Tabla 7.2. Dichas estimaciones fueron realizadas para plantas de NF.

Tabla 7.2. Correlación entre el CRM y los distintos costes generados en una instalación de membranas de nanofiltración, según Samhaber y Nguyen, 2014.

Costes	Correlación
Costes fijos	
Amortización	$2.55 \cdot \text{CRM}^a$
Mantenimiento	$0.20 \cdot \text{CRM}$
Costes variables	
Membranas	$1.00 \cdot \text{CRM}$
Energía	$0.50 \cdot \text{CRM}$
Limpieza	$0.25 \cdot \text{CRM}$
Personal	$2.00 \cdot \text{CRM}$

^aCRM: Coste de reposición de las membranas.

El coste de reposición de las membranas se ha determinado, considerando una vida útil de las mismas de 5 años, tratando $40 \text{ m}^3 \cdot \text{día}^{-1}$ de salmuera residual. A partir de la Tabla 7.1 y de la vida útil de las membranas, se tendría un coste reposición de $1.16 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ y $0.62 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ para las membranas de UF y NF, respectivamente.

A partir de las estimaciones aportadas por Samhaber y Nguyen, 2014, se ha procedido a determinar los costes de operación fijos y variables de la instalación de membranas. Sin embargo, los costes de energía se han determinado a partir del consumo de potencia por las bombas, considerando una eficacia de las bombas de un 70% (Cheryan, 1998). En el caso de la energía no se ha tenido en cuenta las estimaciones aportadas por Samhaber y Nguyen, debido a que los costes de energía de las plantas de UF suelen ser inferiores a los costes de una instalación de NF. Además, teniendo en cuenta la configuración del proceso de membranas propuesto, en la cual el rechazo de NF se recicla como alimentación de la UF, parte de la energía consumida por la bomba de la sección de la NF puede ser recuperada mediante una cámara isobárica. Estas cámaras permiten una recuperación entre un 99 y un 98%, habiéndose tomado un 98%. Para determinar el coste energético se ha considerado que el coste promedio de la tarifa eléctrica industrial en España

7. Costes de operación

durante el último año fue de 0.09 €·kWh (Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital). A continuación, en la Tabla 7.3, se muestran los costes estimados para la instalación de membranas:

Tabla 7.3. Costes de operación estimados para la instalación de membranas.

Concepto	UF (€·m ⁻³)	NF (€·m ⁻³)
Amortización	2.96	1.57
Mantenimiento	0.59	0.31
Costes fijos	3.56	1.89
Membranas	1.16	0.62
Energía		0.11*
Limpieza	0.29	0.15
Personal	2.32	1.23
Costes variables	3.78**	2.00**
Coste total	7.33**	3.89**
Coste operación		11.34***

*Determinado a partir del consumo de potencia de las bombas de la instalación, y considerando un sistema de recuperación de energía mediante una cámara isobárica. **Sin considerar el coste derivado del consumo energético. ***Considerando el coste derivado del consumo energético.

Por tanto, el coste total de explotación de la planta de membranas, contando los gastos derivados del proceso de filtración, será de 11.34 €·m⁻³. Los costes de personal de la etapa de filtración se consideran incluidos en los costes totales de personal de la instalación de membranas.

Mediante el tratamiento con membranas propuesto, se consigue reducir el volumen de vertido de 40 m³·dia⁻¹ a 8 m³·dia⁻¹, lo que reduce el canon de vertido de 50 €·m⁻³ a 10 €·m⁻³, obteniéndose un caudal de permeado de 32 m³·dia⁻¹. Considerando los costes de explotación de la instalación de membranas, se estima un ahorro cercano al 57%.

Costes de explotación de la etapa de adsorción

Si se considera el rechazo a las sales y a los compuestos fenólicos obtenidos en un ensayo basado en una etapa de UF y una etapa de NF que se muestra al final del apartado 6.8.3, el rechazo a los compuestos fenólicos fue de un 31%, mientras que el rechazo a las sales fue de un 18%. Por tanto, considerando el valor promedio de conductividad y de compuestos fenólicos mostrado en la Tabla 6.1, se puede estimar que el permeado de la NF tendrá una concentración promedio de compuestos fenólicos de 690 mg tirosol eq y una conductividad de $61 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, lo que equivaldría a una concentración de NaCl alrededor de $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 6.1).

El coste de la resina MN200 es de 45 euros por kg (dato aproximado suministrado por el proveedor, para pedidos a escala industrial). A partir de un estudio realizado en el proyecto de investigación en el que se engloba esta Tesis Doctoral, se determinó que la adsorción de compuestos fenólicos con esta resina sigue la isoterma de Langmuir para una concentración de compuestos fenólicos de $710 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ tirosol eq (Ferrer-Polonio et al., 2016). A partir de dicho estudio, se estableció que, para absorber un 98% de los compuestos fenólicos presentes en el permeado de la NF, se necesitan 32.76 g de resina MN200 por cada litro de alimentación. Esto supone un gasto en resinas de $1474.40 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$. Sin embargo, las resinas poseen la ventaja de que son reutilizables. En el estudio mencionado anteriormente, también se estableció que, para este tipo de agua residual, estas resinas se podían regenerar más de 10 veces, con una pérdida de eficiencia inferior al 5% (Ferrer-Polonio et al., 2016). Por tanto, considerando una reutilización de las resinas de 10 ciclos, el coste de resinas sería de $147.44 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$. Este valor es muy elevado y se considera sobredimensionado, puesto que es probable que las resinas puedan ser reutilizadas más de 10 veces, ya que, tal y como se observa, su pérdida de eficiencia es baja (Ferrer-Polonio et al., 2016). Puesto que este valor está sobredimensionado, no se va a considerar el gasto derivado de la fase de regeneración de las resinas, que, según se comentó, constaría de un

7. Costes de operación

baño en NaOH (2% p/v), seguido de una etapa de lavado con agua y un secado a 50 °C.

Tal y como se comentó, la desorción se realiza con etanol. Para ello, se ha considerado, a partir de los resultados experimentales, que el volumen de etanol para la desorción será el mismo que el utilizado en la adsorción ($32 \text{ m}^3 \cdot \text{día}^{-1}$). Considerando una eficacia de desorción del 90%, la recuperación de compuestos fenólicos resulta de $608.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, lo que supondría aproximadamente $19.5 \text{ kg} \cdot \text{día}^{-1}$ de una mezcla de compuestos fenólicos, principalmente tirosol e hidroxitirosol, con una riqueza del 97%.

El coste promedio del etanol absoluto para pedidos en torno a $1\text{-}20 \text{ m}^3$ es de $1.2 \text{ €} \cdot \text{L}^{-1}$ (es decir, $1200 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$) libre de impuestos. Sin embargo, el etanol está afectado por la Ley 38/1992, de 28 de diciembre, de Impuestos Especiales, por lo que está gravado por un tipo impositivo que asciende a $9,59 \text{ €} \cdot \text{L}^{-1}$ de etanol puro. No obstante, el objeto de dicho impuesto es gravar el consumo de etanol por ingesta humana, por lo que dicha Ley contempla una exención en la fabricación e importación de etanol que se destine a uso industrial. Para poder acceder a dicha exención se deberá solicitar la autorización a la oficina gestora correspondiente y someterse a los aspectos de regulación. Por tanto, puesto que la utilización del etanol es como disolvente de compuestos orgánicos, se ha considerado la exención a dicho impuesto.

El precio de mercado de una mezcla de compuestos fenólicos es difícil de estimar. Sin embargo, considerando el consumo de resina y de etanol, y según las consideraciones realizadas, para que sea rentable la recuperación de la mezcla de compuestos fenólicos el precio de mercado de la disolución de compuestos fenólicos en etanol debería de ser superior a $2.21 \text{ €} \cdot \text{g}^{-1}$. Además, tal y como se ha comentado, se ha decidido introducir una etapa de evaporación, con el fin de reducir el volumen de etanol y concentrar los compuestos fenólicos en la disolución. Esto además de facilitar el transporte reduciría el volumen de etanol consumido, permitiendo la reutilización de una parte. Si se considera el proceso de evaporación y se contempla una reducción

del volumen de etanol de un 80 %, teniendo en cuenta el gasto energético del proceso de evaporación y el ahorro en etanol, el precio de mercado debe ser de al menos $0.66 \text{ €}\cdot\text{g}^{-1}$.

En la Tabla 7.4 se muestra el precio individual del tirosol y del hidroxitirosol al 98% libre de impuestos, extraídos de la casa comercial Sigma Aldrich.

Tabla 7.4. Precio del tirosol y del hidroxitirosol al 98% para escala de laboratorio.

Compuestos	Precio ($\text{€}\cdot\text{g}^{-1}$)
Hidroxitirosol	7380
Tirosol	10.9

Reutilización de la salmuera

Como ya se ha comentado, las empresas envasadoras desechan la salmuera residual de fermentación y la sustituyen por salmuera nueva. El volumen necesario para el envasado de las aceitunas de mesa resulta superior al volumen de salmuera desechada, según Garrido Fernández et al., 1992. De acuerdo con estos autores, una empresa que deseche unos 20 m^3 de salmuera residual requerirá unos 35 m^3 para el envasado. En este estudio, a partir del caudal de salmuera residual considerada a tratar, $40 \text{ m}^3\cdot\text{día}^{-1}$, se considera que se requerirán unos $70 \text{ m}^3\cdot\text{día}^{-1}$ para el envasado.

Como ya se ha visto, mediante el tratamiento con membranas, se obtiene un caudal de permeado de $32 \text{ m}^3\cdot\text{día}^{-1}$. Este permeado, tras pasar por la etapa de adsorción, podría ser reutilizado para el envasado, reduciendo el caudal de agua consumido y, por tanto, el gasto derivado de este consumo.

Para determinar el ahorro que supondría la reutilización de la salmuera residual se va a considerar el coste que supone el Canon de Saneamiento.

7. Costes de operación

Dicho canon es un tributo que se paga en cada comunidad autónoma y que debe hacer frente la Empresa por el consumo de agua en sus procesos. Para este estudio se ha considerado el Canon de Saneamiento de la Generalitat Valenciana, establecido mediante la Ley 2/1992, de 26 de marzo, de Saneamiento de las Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana, y que se exige desde 1993. El canon de saneamiento para usos industriales se define como la suma de una cuota de consumo y de una cuota de servicio, que pueden verse incrementadas o disminuidas por aplicación de un coeficiente corrector que depende de las características del vertido y de su volumen.

Según la citada Ley 2/1992, la cuota de consumo para la Comunidad Valenciana en el año 2016 fue de $0.570 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$, mientras que la cuota de servicio depende del calibre del contador. En la Tabla 7.5 se pueden observar los valores de las cuotas de servicio en función del calibre del contador.

Tabla 7.5. Cuota de servicio en función del calibre del contador para la Comunidad Valenciana en el año 2016.

Calibre del contador	Cuota de servicio (€·año⁻¹)
Hasta 13 mm.	116.39
Hasta 15 mm.	174.48
Hasta 20 mm.	290.65
Hasta 25 mm.	407.05
Hasta 30 mm.	581.67
Hasta 40 mm.	1163.34
Hasta 50 mm.	1745.02
Hasta 65 mm.	2326.47
Hasta 80 mm.	2908.34
Más de 80 mm.	4071.50

La cuota de servicio resulta difícil de estimar, por lo que no se va a considerar en este estudio, pero, como se puede observar en dicha tabla, una

reducción de las necesidades de agua en torno a un 45.7% puede suponer un ahorro importante. De igual manera, como se ha comentado, existe un coeficiente corrector que depende de las características del vertido y del volumen final de vertido. En este caso, se ha considerado que el coeficiente corrector sería el mismo para ambos vertidos. El gasto derivado de la cuota de consumo muestra que, reduciendo el consumo de agua, la cuota de consumo se reduce de $39.90 \text{ €}\cdot\text{día}^{-1}$ a $21.66 \text{ €}\cdot\text{día}^{-1}$.

Finalmente, se deben tener en cuenta también las propiedades de la salmuera de envasado. De acuerdo a la norma comercial aplicable a las aceitunas de mesa (International Olive Council, 2004), las características fisicoquímicas de la salmuera de envasado se muestran en la Tabla 7.6.

Tabla 7.6. Características fisicoquímicas de la salmuera de envasado de las aceitunas verdes estilo español aderezadas.

Concentración mínima de NaCl (%)	Límite máximo de pH	Acidez mínima (% ácido láctico)
5	4	0.5

Comparando con la salmuera obtenida al final del proceso, se puede observar que los parámetros obtenidos tras el proceso propuesto no se ajustan a los parámetros presentados en dicha tabla, pues la cantidad de sal es del orden de 4% y el pH resultó entorno a un 5.3. Además, como se ha mencionado, el volumen de envasado es superior al volumen desechado, por lo que la salmuera reutilizable se debe mezclar con agua nueva, para obtener el caudal necesario. Sin embargo, puesto que la salmuera obtenida ya posee una cierta cantidad de sal y un cierto grado de acidez, su reutilización supone también un ahorro en la cantidad final de materia prima a añadir. En el caso de la sal se requeriría añadir aproximadamente un 37% menos de sal. En el caso del pH, tal y como se comentó en el apartado 4.1.3.1, durante el proceso de fermentación, los carbohidratos fermentan completamente, dando lugar a la formación de ácido láctico, lo que ejerce una disminución del pH de la

7. Costes de operación

disolución. Puesto que durante la presente tesis no se ha considerado el seguimiento del grado de acidez de las disoluciones, resulta difícil estimar el ahorro que supondría. No obstante, la salmuera final obtenida tiene carácter ácido, lo que indica que todavía existe cierta presencia de ácido láctico. Según la norma comercial comentada anteriormente (International Olive Council, 2004), la salmuera se acidifica con los compuestos que se muestran en la Tabla 7.7. Dado el pH ácido que presenta la salmuera procedente de la adsorción, se puede asumir que habrá una importante disminución en la dosis de acidificante a añadir.

Tabla 7.7. Acidificantes que se pueden añadir a la salmuera de envasado y dosis máxima.

Acidificantes	Dosis máxima (g·kg⁻¹)*
Ácido láctico	15
Ácido cítrico	15
Ácido L(+) tartárico	15
Ácido acético	Limitada por las BPF ^a

* (Expresada en p/p de la pulpa); ^aBPF: buenas prácticas de fabricación.

8. CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES

A partir de la investigación desarrollada en la presente Tesis Doctoral, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- El agua residual procedente de la etapa de fermentación de aceitunas de mesa estilo español presenta un carácter ácido, con una elevada conductividad y con una alta concentración de sólidos en suspensión, DQO disuelta y compuestos fenólicos. Los principales compuestos fenólicos presentes son tirosol e hidroxitirosol. Además, su composición presenta una elevada variabilidad.
- El pretratamiento consistente en una filtración a 60 μm consigue reducir entre un 17% y un 74% los sólidos en suspensión totales y entre un 6% y un 55% la turbidez del agua residual, dependiendo de la composición de la muestra inicial, eliminando partículas de mayor tamaño como restos de piel, pulpa y huesos. Tras la filtración el agua residual presentó una composición más homogénea en cuanto a turbidez y sólidos en suspensión totales.
- El pretratamiento consistente en una variación del pH entre 2 y 9 tiene un efecto sobre el tamaño de las partículas presentes en el agua residual, modificando la presencia de sólidos en suspensión totales y la turbidez. A pH alcalino se forman agregados de mayor tamaño, consiguiéndose un mayor volumen de sólidos decantados, y por tanto, la mayor reducción de SST (68%) y turbidez (98.7%). Sin embargo, se produce una disminución de la concentración de compuestos fenólicos totales y de la actividad antioxidante del agua residual, por lo que no es recomendable. A pH 2 la reducción de SST y turbidez fue de un 55% y 50%, respectivamente, mientras que la concentración de compuestos fenólicos y la actividad antioxidante apenas disminuyó.

8. Conclusiones

- En la etapa de ultrafiltración, la caída de la densidad de flujo de permeado para las dos membranas utilizadas (UP005 y UH030) y para todas las condiciones de operación ensayadas, fue rápida, produciéndose en los primeros minutos del ensayo e indicando que las membranas sufren un ensuciamiento severo. En general, la caída de la densidad de flujo de permeado para las mismas condiciones de operación resultó superior para la membrana UH030.
- La densidad de flujo de permeado en el estado estacionario para ambas membranas de UF varió entre 21 y 37 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, excepto para la membrana UP005 a 1 bar que resultó muy inferior.
- Para las membranas de UF, la densidad de flujo de permeado tuvo valores similares a 2 y 3 bar, para una misma VFT. Sin embargo, para una misma PTM, al aumentar la VFT se observó un incremento de la densidad de flujo de permeado. Por tanto, la VFT tiene una mayor influencia en el flujo de permeado que la PTM.
- Los protocolos de limpieza químicos propuestos para las membranas de UF resultaron eficaces para recuperar la permeabilidad hidráulica de la membrana UP005; sin embargo, no resultaron eficaces para la membrana UH030, debido a que el ensuciamiento fue más severo.
- El modelo Combinado y el modelo de Resistencias en Serie se ajustaron mejor a los resultados experimentales que los modelos individuales de Hermia adaptados al flujo tangencial. El modelo que mejor ajuste experimentó fue el modelo de Resistencias en Serie, con un coeficiente de regresión para todas las condiciones de operación superior a 0.95. A partir de estos tres modelos se estableció que los mecanismos de ensuciamiento predominantes para explicar la caída de la densidad de flujo de permeado con el tiempo fueron los fenómenos de bloqueo de poros y adsorción, y formación de torta.

- El estudio de los parámetros del modelo de Resistencias en Serie determinó que el mecanismo de ensuciamiento que tiene una mayor influencia al inicio del ensayo es el que está relacionado con el fenómeno de adsorción y polarización por concentración. Sin embargo, al final del ensayo, el que mayor influencia presentó fue el debido al fenómeno de formación de torta. A partir de este modelo también se estableció que existe una relación entre dichos parámetros y las condiciones de operación.
- La etapa de UF fue capaz de eliminar la turbidez del agua residual en más de un 99% y reducir el color entre un 66% y un 83%. El rechazo a la DQO y el rechazo a los compuestos fenólicos variaron con las condiciones de operación ensayadas, obteniéndose los mayores rechazos para la PTM de 3 bar. El rechazo a la conductividad resultó muy reducido, siendo prácticamente nulo para la membrana UH030 en todas las condiciones de operación ensayadas. En esta etapa el pH resultó inalterado.
- El mejor comportamiento se observó para la membrana UP005 a PTM de 3 bar y VFT de $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Los SST y la turbidez se han eliminado casi completamente, con una reducción del color entorno al 83%. El rechazo a las sales fue de un 8%, a la DQO del 50% y a los compuestos fenólicos del 22%. El ratio compuestos fenólicos/DQO aumentó en un 61%.
- La caída del flujo de permeado fue mayor y más rápida al tratar mayor volumen de alimentación requiriéndose limpiezas más exhaustivas, así como un mayor número de etapas de limpieza. Para el mayor volumen de alimentación ensayado, 50 L, a medida que el FRV aumentó, los protocolos de limpieza propuestos dejaron de ser efectivos. El aumento del volumen disminuyó el rechazo a la DQO y el rechazo a los compuestos fenólicos.

8. Conclusiones

- El mejor volumen de alimentación fue 5 L para un recorte de membrana (0.0125 m^2). En estas condiciones se consiguió alcanzar un FRV de 5, sin observar una caída de la densidad de flujo de permeado como consecuencia de la concentración de la alimentación. La densidad de flujo de permeado para dicho FRV resultó tan solo un 10% inferior al valor de la densidad de flujo obtenida en el estado estacionario a recirculación completa. El rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos aumentó con el FRV, pasando del 30% al 40% y del 9% al 13%, respectivamente. El protocolo de limpieza aplicado PL2_UF permitió recuperar la totalidad de la permeabilidad inicial de la membrana.
- El pretratamiento del agua residual de salmuera consistente en reducir el pH con HCl hasta un valor de 2, permitió obtener un sobrenadante con una reducción de SST y turbidez del 77.6% y 75.9 %, respectivamente. Sin embargo, esta reducción no consiguió mejorar la densidad de flujo de permeado de la membrana de UF. Para las mismas condiciones de operación (3 bar, $2.2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) y un FRV de 1.35, la densidad de flujo de permeado fue un 77% inferior a la obtenida al pH original de la alimentación (pH 4).
- El análisis de la densidad de flujo de permeado para las membranas de NF (NF245 y NF270), a las distintas condiciones de operación ensayadas, utilizando como alimentación el permeado de la UF en las condiciones óptimas, mostró que, en el rango de VFT estudiado, esta variable no ejerció efecto significativo sobre la densidad de flujo de permeado estacionaria. Sin embargo, sí que se observó una influencia notable de la PTM, en el rango estudiado, aumentando la densidad de flujo de permeado a medida que se incrementó la PTM.
- La densidad de flujo de permeado para ambas membranas a las distintas condiciones de operación resultó muy inferior a las obtenidas con agua osmotizada para una misma PTM, debido a la elevada

concentración de cloruro sódico presente en la alimentación y al ensuciamiento sufrido por las membranas. La densidad de flujo de permeado de ambas membranas a la PTMs consideradas (de 5 a 15 bar) varió entre 5.5 y 21 L·h⁻¹·m⁻²; observándose reducciones del 70 al 77% para la membrana NF245 y del 83 al 87% para la NF270, respecto de su densidad de flujo de permeado hidráulica.

- La membrana NF270 sufrió mayor ensuciamiento que la NF245. Los protocolos de limpieza propuestos resultaron efectivos para recuperar la densidad de flujo de permeado hidráulica inicial en ambas membranas. Sin embargo, la membrana NF270 requirió de una limpieza más exhaustiva, siendo necesario realizar la limpieza con compuestos químicos, mientras que el caso de la membrana NF245 fue suficiente un aclarado con agua.
- La eliminación del color en los ensayos de NF fue prácticamente completa. El rechazo a la DQO, los compuestos fenólicos y a la conductividad mostraron influencia con respecto a las condiciones de operación ensayadas. Los mayores rechazos a la DQO, para ambas membranas, se consiguieron a las VFT ensayadas más altas. Asimismo, la membrana NF270 presentó mayor rechazo a los compuestos fenólicos que la NF245. El mayor rechazo a las sales se consiguió trabajando a la mayor PTM considerada.
- En la corriente de permeado de la NF, el ratio compuestos fenólicos/DQO disminuyó con respecto al valor de la alimentación en el caso de la membrana NF270, mientras que aumentó en el caso de la membrana NF245.
- La membrana y las condiciones de operación seleccionadas como óptimas para la recuperación de compuestos fenólicos, en la etapa de NF, son las siguientes: membrana NF245, velocidad tangencial de 1.5 m·s⁻¹ y PTM de 15 bar. En estas condiciones, la eliminación de la

8. Conclusiones

turbidez fue total, con una reducción del color próxima al 91%. El rechazo a las sales, la DQO y los compuestos fenólicos fue: 25%, 64.7% y 35.2%. El pH de la muestra no varió con respecto a las condiciones iniciales de la alimentación.

- La densidad de flujo de permeado para la NF245 a $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 15 bar, disminuyó conforme la corriente de rechazo se fue concentrando. Para un FRV de 1.36, dicha densidad se redujo un 24% respecto de su valor inicial. La DQO en el permeado obtenido fue un 54% inferior, mostrando una pérdida de compuestos fenólicos del 27%. El protocolo de limpieza PL1_NF resultó efectivo para recuperar la permeabilidad inicial de la membrana.
- Los permeados de la UF y de la NF mostraron un cambio de coloración a lo largo del tiempo, indicando una oxidación de los compuestos fenólicos. La acidificación de dicho permeado hasta un valor de pH 2, evitó la degradación de dichos compuestos.
- La adsorción de compuestos fenólicos presentes en la corriente de permeado de la etapa de NF mediante la resina MN200 ($40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) resultó efectiva, consiguiéndose extraer cerca del 96% de los mismos en los primeros 15 minutos y obteniéndose una pureza de estos compuestos del 97%.
- La desorción mediante etanol de los compuestos fenólicos adsorbidos en la resina MN200, permitió recuperar en torno al 85% de los mismos.
- Al final del proceso global (UF, NF y A/D), se obtuvo una corriente salina con una baja presencia de compuestos fenólicos, en la cual se consiguió reducir la DQO del orden de un 85%, y, adicionalmente otra corriente rica en compuestos fenólicos, tirosol e hidroxitirosol, de pureza superior al 95%.

- La dilución del permeado de la UF mediante un proceso de OD, en la cual dicho permeado actúa de corriente de arrastre, permitió aumentar la densidad de flujo de permeado en la etapa de NF con la membrana NF245. Además, también aumentó el rechazo a la conductividad, la DQO y los compuestos fenólicos de forma significativa, por lo que no es un proceso recomendable.
- El tratamiento mediante el proceso de UF y NF del efluente procedente de un reactor biológico secuencial en el que se trató la salmuera residual, consiguió una eliminación del 98% de DQO y del 100% de los sólidos en suspensión, de la turbidez y de los fenoles totales. Las características finales del permeado obtenido indican que éste se podría reutilizar en el proceso de elaboración de aceitunas.

9. BIBLIOGRAFÍA

9. BIBLIOGRAFÍA

- Agalias, A., Magiatis, P., Skaltsounis, A.-L., Mikros, E., Tsaibopoulos, A., Gikas, E., Spanos, I., Manios, T., 2007. A new process for the management of olive oil mill waste water and recovery of natural antioxidants. *J. Agric. Food Chem.* 55, 2671–2676. doi:10.1021/jf063091d
- Agencia de Información y Control Alimentarios, 2016. Diagnóstico sobre el sector de la aceituna de mesa en España. Recuperado de: <http://www.mapama.gob.es/es/>.
- Aggelis, G.G., Gavala, H.N., Lyberatos, G., 2001. Combined and separate aerobic and anaerobic biotreatment of green olive debittering wastewater. *J. Agric. Eng. Res.* 80, 283–292. doi:10.1006/jaer.2001.0732
- Alkhatim, H.S., Alcaina, M.I., Soriano, E., Iborra, M.I., Lora, J., Arnal, J., 1998. Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes. *Desalination* 119, 177–183.
- Allouche, N., Fki, I., Sayadi, S., 2004. Toward a High Yield Recovery of Antioxidants and Purified Hydroxytyrosol from Olive Mill Wastewaters. *J. Agric. Food Chem.* 52, 267–273. doi:10.1021/jf034944u
- Arranz, S., Silván, J.M., Saura-Calixto, F., 2010. Nonextractable polyphenols, usually ignored, are the major part of dietary polyphenols: A study on the Spanish diet. *Mol. Nutr. Food Res.* 54, 1646–1658. doi:10.1002/mnfr.200900580
- Astudillo-Castro, C.L., 2015. Limiting flux and critical transmembrane pressure determination using an exponential model: The effect of concentration factor, temperature, and cross-flow velocity during casein micelle concentration by microfiltration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 414–425. doi:10.1021/ie5033292
- AWWA, 1998. Tratamiento del agua por procesos de membrana: principios, procesos y aplicaciones, 5th ed. McGraw-Hill, Madrid, España.
- Bacchin, P., Aimar, P., Field, R.W., 2006. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *J. Memb. Sci.* 281, 42–69. doi:10.1016/j.memsci.2006.04.014
- Baker, R.W., 2012. Membrane Technology and Applications, 3rd ed. John Wiley & Sons, California, USA. doi:10.1002/9781118359686

9. Bibliografía

- Baldioli, M., Servili, M., Perretti, G., Montedoro, G.F., 1996. Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73, 1589–1593. doi:10.1007/BF02523530
- Bargeman, G., Vollenbroek, J.M., Straatsma, J., Schroën, C.G.P.H., Boom, R.M., 2005. Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention. *J. Memb. Sci.* 247, 11–20. doi:10.1016/j.memsci.2004.05.022
- Barranco, D., Rallo, L., 2000. Olive cultivars in Spain. *Horttechnology* 10, 107–110.
- Bazzarelli, F., Piacentini, E., Poerio, T., Mazzei, R., Cassano, A., Giorno, L., 2016. Advances in membrane operations for water purification and biophenols recovery/valorization from OMWWs. *J. Memb. Sci.* 497, 402–409. doi:10.1016/j.memsci.2015.09.049
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Gonzalez, T., Garcia, J., 2002. Application of ozone and advanced oxidation processes to the treatment of lye-wastewaters from the table olives industry. *Ozone Sci. Eng.* 24, 105–116. doi:10.1080/01919510208901601
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Leal, A.I., 2003. Purification of storage brines from the preservation of table olives. *J. Hazard. Mater.* 96, 155–169. doi:10.1016/S0304-3894(02)00183-8
- Bertin, L., Ferri, F., Scoma, A., Marchetti, L., Fava, F., 2011. Recovery of high added value natural polyphenols from actual olive mill wastewater through solid phase extraction. *Chem. Eng. J.* 171, 1287–1293. doi:10.1016/j.cej.2011.05.056
- Bouaziz, M., Lassoued, S., Bouallagui, Z., Smaoui, S., Gargoubi, A., Dhoud, A., Sayadi, S., 2008. Synthesis and recovery of high bioactive phenolics from table-olive brine process wastewater. *Bioorg. Med. Chem.* 16, 9238–9246. doi:10.1016/j.bmc.2008.09.012
- Boussu, K., Zhang, Y., Cocquyt, J., Van der Meeren, P., Volodin, A., Van Haesendonck, C., Martens, J.A., Van der Bruggen, B., 2006. Characterization of polymeric nanofiltration membranes for systematic analysis of membrane performance. *J. Memb. Sci.* 278, 418–427. doi:10.1016/j.memsci.2005.11.027

- Bowen, W.R., Calvo, J.I., Hernández, A., 1995. Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration. *J. Memb. Sci.* 101, 153–165. doi:10.1016/0376-7388(94)00295-A
- Bravo, L., Abia, R., Saura-Calixto, F., 1994. Polyphenols as dietary fibre associated compounds. Comparative study in vivo and in vitro properties. *J. Agric. Food Chem.* 42, 1481–1487. doi:10.1021/jf00043a017
- Brenes, M., García, P., Romero, C., Garrido, A., 2000. Treatment of green table olive waste waters by an activated-sludge process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75, 459–463. doi:10.1002/1097-4660(200006)75:6<459::AID-JCTB234>3.0.CO;2-D
- Brenes, M., Garcia-Garcia, P., Garrido-Fernández, A., 1988. Regeneration of spanish style green table olive brines by ultrafiltration. *J. Food Sci.* 53, 1733–1736. doi:10.1111/j.1365-2621.1988.tb07829.x
- Brenes, M., Montañó, A., Garrido, A., 1990. Ultrafiltration of green table olive brines: Influence of some operating parameters and effect on polyphenol composition. *J. Food Sci.* 55, 214–217. doi:10.1111/j.1365-2621.1990.tb06055.x
- Brenes, M., Rejano, L., Garcia, P., Sanchez, A., Garrido, A., 1995. Biochemical changes in phenolic compounds during Spanish-style green olive processing. *J. Agric. Food Chem.* 43, 2702–2706. doi:10.1021/jf00058a028
- Brunetti, G., Plaza, C., Senesi, N., 2005. Olive pomace amendment in Mediterranean conditions: effect on soil and humic acid properties and wheat (*Triticum turgidum* L.) yield. *J Agric Food Chem* 53, 6730–6737. doi:10.1021/jf050152j
- Bulotta, S., Celano, M., Lepore, S.M., Montalcini, T., Pujia, A., Russo, D., 2014. Beneficial effects of the olive oil phenolic components oleuropein and hydroxytyrosol: focus on protection against cardiovascular and metabolic diseases. *J. Transl. Med.* 12, 219. doi:10.1186/s12967-014-0219-9
- Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., Arrighi, L., 2008. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *J. Hazard. Mater.* 160, 265–288. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.045

9. Bibliografía

- Cadotte, J., Forester, R., Kim, M., Petersen, R., Stocker, T., 1988. Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology. *Desalination* 70, 77–88. doi:10.1016/0011-9164(88)85045-8
- Caetano, M., Valderrama, C., Farran, A., Cortina, J.L., 2009. Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins. *J. Colloid Interface Sci.* 338, 402–409. doi:10.1016/j.jcis.2009.06.062
- Canepa, P., Marignetti, N., Rognoni, U., Calgari, S., 1988. Olive mills wastewater treatment by combined membrane processes. *Water Res.* 22, 1491–1494. doi:10.1016/0043-1354(88)90160-1
- Capasso, R., Cristinzio, G., Evidente, A., Scognamiglio, F., 1992. Isolation, spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegetable waste waters. *Phytochemistry* 31, 4125–4128. doi:10.1016/0031-9422(92)80426-F
- Carmona, M., Lucas, A. De, Valverde, J.L., Velasco, B., Rodríguez, J.F., 2006. Combined adsorption and ion exchange equilibrium of phenol on Amberlite IRA-420. *Chem. Eng. J.* 117, 155–160. doi:10.1016/j.cej.2005.12.013
- Carocho, M., Ferreira, I.C.F.R., 2013. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. *Food Chem. Toxicol.* 51, 15–25. doi:10.1016/j.fct.2012.09.021
- Carrasco-Pancorbo, A., Cerretani, L., Bendini, A., Segura-Carretero, A., Del Carlo, M., Gallina-Toschi, T., Lercker, G., Compagnone, D.F.-G.A., 2005. Evaluation of the antioxidant capacity of individual phenolic compounds in virgin olive oil. *J. Agric. Food Chem.* 53, 8918–8925. doi:10.1021/jf0515680
- Carrère, H., Blaszkow, F., Balmann, H.R. De, 2001. Modelling the clarification of lactic acid fermentation broths by cross-flow microfiltration. *J. Memb. Sci.* 186, 219–230. doi:10.1016/S0376-7388(00)00677-3
- Carrère, H., Blaszkowa, F., Roux de Balmann, H., 2002. Modelling the microfiltration of lactic acid fermentation broths and comparison of operating modes. *Desalination* 145, 201–206. doi:10.1016/S0011-9164(02)00409-5

- Cassano, A., Conidi, C., Drioli, E., 2011. Comparison of the performance of UF membranes in olive mill wastewaters treatment. *Water Res.* 45, 3197–3204. doi:10.1016/j.watres.2011.03.041
- Cassano, A., Conidi, C., Giorno, L., Drioli, E., 2013. Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques. *J. Hazard. Mater.* 248–249, 185–193. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.01.006
- Chan, R., Chen, V., 2004. Characterization of protein fouling on membranes: Opportunities and challenges. *J. Memb. Sci.* 242, 169–188. doi:10.1016/j.memsci.2004.01.029
- Chen, H., Kim, A.S., 2006. Prediction of permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspension: a radial basis function neural network approach. *Desalination* 192, 415–428. doi:10.1016/j.desal.2005.07.045
- Cheryan, M., 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Taylor&Francis Routledge. doi:97-62251
- Cheryan, M., Alvarez, J.R., 1995. Chapter 9: Food and beverage industry applications., in: *Membrane Separations Technology Principles and Applications*. University of Colorado, Boulder, CO, USA, ISBN 978-0-444-81633-7 and S.A. Stern, Syracuse University, Syracuse, NY, USA 341. Elsevier, pp. 415–460. doi:10.1016/S0927-5193(06)80011-2
- Choi, S.-W., Yoon, J.-Y., Haam, S., Jung, J.-K., Kim, J.-H., Kim, W.-S., 2000. Modeling of the permeate flux during microfiltration of BSA-adsorbed microspheres in a stirred cell. *J. Colloid Interface Sci.* 228, 270–278. doi:10.1006/jcis.2000.6940
- Chowdhury, P., Viraraghavan, T., Srinivasan, A., 2010. Biological treatment processes for fish processing wastewater - A review. *Bioresour. Technol.* 101, 439–449. doi:10.1016/j.biortech.2009.08.065
- Conidi, C., Mazzei, R., Cassano, A., Giorno, L., 2014. Integrated membrane system for the production of phytotherapics from olive mill wastewaters. *J. Memb. Sci.* 454, 322–329. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.021
- Corbatón-Báguena, M.J., Álvarez-Blanco, S., Vincent-Vela, M.C., 2015. Fouling mechanisms of ultrafiltration membranes fouled with whey model solutions. *Desalination* 360, 87–96. doi:10.1016/j.desal.2015.01.019

9. Bibliografía

- Cornwell, D.G., Ma, J., 2008. Nutritional benefit of olive oil: The biological effects of hydroxytyrosol and its arylating quinone adducts. *J. Agric. Food Chem.* 56, 8774–8786. doi:10.1021/jf8015877
- Coskun, T., Debik, E., Demir, N.M., 2010. Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Desalination* 259, 65–70. doi:10.1016/j.desal.2010.04.034
- Coşkun, T., Debik, E., Demir, N.M., 2012. Operational cost comparison of several pre-treatment techniques for OMW treatment. *Clean - Soil, Air, Water* 40, 95–99. doi:10.1002/clen.201000512
- Coughlin, R.W., Ezra, F.S., 1968. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environ. Sci. Technol.* 2, 291–297. doi:10.1021/es60016a002
- Cuartas-Uribe, B., Vincent-Vela, M.C., Álvarez-Blanco, S., Alcaina-Miranda, M.I., Soriano-Costa, E., 2010. Application of nanofiltration models for the prediction of lactose retention using three modes of operation. *J. Food Eng.* 99, 373–376. doi:10.1016/j.jfoodeng.2010.03.023
- Cuartas-Uribe, B., Vincent-Vela, M.C., Álvarez-Blanco, S., Alcaina-Miranda, M.I., Soriano-Costa, E., 2007. Nanofiltration of sweet whey and prediction of lactose retention as a function of permeate flux using the Kedem-Spiegler and Donnan Steric Partitioning models. *Sep. Purif. Technol.* 56, 38–46. doi:10.1016/j.seppur.2007.01.006
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review. *Chemosphere* 58, 1049–1070. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.09.067
- De Barros, S.T.D., Andrade, C.M.G., Mendes, E.S., Peres, L., 2003. Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration. *J. Memb. Sci.* 215, 213–224. doi:10.1016/S0376-7388(02)00615-4
- De Castro, A., Brenes, M., 2001. Fermentation of washing waters of spanish-style green olive processing. *Process Biochem.* 36, 797–802. doi:10.1016/S0032-9592(00)00280-6
- De la Casa, E.J., Guadix, A., Ibáñez, R., Camacho, F., Guadix, E.M., 2008. A combined fouling model to describe the influence of the electrostatic environment on the cross-flow microfiltration of BSA. *J. Memb. Sci.* 318, 247–254. doi:10.1016/j.memsci.2008.02.047

- De Lucia, M., Panzella, L., Pezzella, A., Napolitano, A., D'Ischia, M., 2006. Oxidative chemistry of the natural antioxidant hydroxytyrosol: Hydrogen peroxide-dependent hydroxylation and hydroxyquinone/o-quinone coupling pathways. *Tetrahedron* 62, 1273–1278. doi:10.1016/j.tet.2005.10.055
- De Marco, E., Savarese, M., Paduano, A., Sacchi, R., 2007. Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters. *Food Chem.* 104, 858–867. doi:10.1016/j.foodchem.2006.10.005
- Dolatabadi, J.E.N., Kashanian, S., 2010. A review on DNA interaction with synthetic phenolic food additives. *Food Res. Int.* 43, 1223–1230. doi:10.1016/j.foodres.2010.03.026
- El-Abbassi, A., Khayet, M., Hafidi, A., 2011. Micellar enhanced ultrafiltration process for the treatment of olive mill wastewater. *Water Res.* 45, 4522–4530. doi:10.1016/j.watres.2011.05.044
- El-Abbassi, A., Khayet, M., Kiai, H., Hafidi, A., García-Payo, M.C., 2013. Treatment of crude olive mill wastewaters by osmotic distillation and osmotic membrane distillation. *Sep. Purif. Technol.* 104, 327–332. doi:10.1016/j.seppur.2012.12.006
- El-Abbassi, A., Kiai, H., Raiti, J., Hafidi, A., 2014. Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment. *J. Clean. Prod.* 65, 432–438. doi:10.1016/j.jclepro.2013.08.016
- Fendri, I., Chamkha, M., Bouaziz, M., Labat, M., Sayadi, S., Abdelkafi, S., 2013. Olive fermentation brine: biotechnological potentialities and valorization. *Environ. Technol.* 34, 181–193. doi:10.1080/09593330.2012.689364
- Ferrer-Polonio, E., Mendoza-Roca, J.A., Iborra-Clar, A., Alonso-Molina, J.L., Pastor-Alcañiz, L., 2015. Comparison of two strategies for the start-up of a biological reactor for the treatment of hypersaline effluents from a table olive packaging industry. *Chem. Eng. J.* 273, 595–602. doi:10.1016/j.cej.2015.03.062
- Ferrer-Polonio, E., Mendoza-Roca, J.A., Iborra-Clar, A., Pastor-Alcañiz, L., 2016. Adsorption of raw and treated by membranes fermentation brines from table olives processing for phenolic compounds separation and recovery. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91, 2094–2102. doi:10.1002/jctb.4807

9. Bibliografía

- Fersi, C., Gzara, L., Dhahbi, M., 2009. Flux decline study for textile wastewater treatment by membrane processes. *Desalination* 244, 321–332. doi:10.1016/j.desal.2008.04.046
- Ficarra, P., Ficarra, R., de Pasquale, A., Monforte, M.T., Calabrò, M.L., 1991. HPLC analysis of oleuropein and some flavonoids in leaf and bud of *Olea europaea* L. *Farmaco* 46, 803–815.
- Field, R.W., Pearce, G.K., 2011. Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* 164, 38–44. doi:10.1016/j.cis.2010.12.008
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B., 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Memb. Sci.* 100, 259–272.
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B., 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Memb. Sci.* 100, 259–272. doi:10.1016/0376-7388(94)00265-Z
- Fito Colomer, M., 2003. Efectos antioxidantes del aceite de oliva y de sus compuestos fenólicos. Tesis Doctotal. Universidad Autónoma de Barcelona (Barcelona).
- García, P., Romero, C., Brenes, M., Garrido, A., 1996. Effect of metal cations on the chemical oxidation of olive o-diphenols in model systems. *J Agric Food Chem* 44, 2101–2105. doi:10.1021/jf9503265
- García-Castello, E., Cassano, a., Criscuoli, a., Conidi, C., Drioli, E., 2010. Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system. *Water Res.* 44, 3883–3892. doi:10.1016/j.watres.2010.05.005
- García-García, P., López-López, A., Moreno-Baquero, J.M., Garrido-Fernández, A., 2011. Treatment of wastewaters from the green table olive packaging industry using electro-coagulation. *Chem. Eng. J.* 170, 59–66. doi:10.1016/j.cej.2011.03.028
- Garrido Fernández, a., Brenes Balbuena, M., García García, P., 1992. Tratamiento de salmueras de fermentación de aceitunas verdes. *Grasas y Aceites* 43, 291–298. doi:10.3989/gya.1992.v43.i5.1144
- Garrido Fernández, A., Fernández Díez, M.J., Adams, M.R., 1997. *Table Olives: production and processing*, 1st ed. Chapman and Hall, London.

- Garrido, A., García, P., Brenes, M., 1992. The recycling of table olive brine using ultrafiltration and activated carbon adsorption. *J. Food Eng.* 17, 291–305. doi:10.1016/0260-8774(92)90046-9
- Giacobbo, A., Bernardes, A.M., de Pinho, M.N., 2017. Sequential pressure-driven membrane operations to recover and fractionate polyphenols and polysaccharides from second racking wine lees. *Sep. Purif. Technol.* 173, 49–54. doi:10.1016/j.seppur.2016.09.007
- Giacobbo, A., Bernardes, A.M., de Pinho, M.N., 2013. Nanofiltration for the recovery of low molecular weight polysaccharides and polyphenols from winery effluents. *Sep. Sci. Technol.* 48, 2524–2530. doi:10.1080/01496395.2013.809762
- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 755–765. doi:10.1016/0021-9797(74)90252-5
- Giovacchino, L., 2013. Technological Aspects, in: Aparicio-Ruiz, R., Harwood, J. (Eds.), *Handbook of Olive Oil. Analysis and Properties*. US, Springer, pp. 57–96.
- Hargrove, R.L., Etherton, T.D., Pearson, T.A., Harrison, E.H., Kris-Etherton, P.M., 2001. Low fat and high monounsaturated fat diets decrease human low density lipoprotein oxidative susceptibility in vitro. *J. Nutr.* 131, 1758–1763.
- Hermia, J., 1982. Constant pressure blocking filtration laws – Application to power-law non-newtonian fluids. *Trans IChemE* 60, 183–187.
- Ho, C., Zydney, A.L., 2000. A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration. *J. Colloid Interface Sci.* 232, 389–399. doi:10.1006/jcis.2000.7231
- Ho, C.C., Zydney, A.L., 2000. A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration. *J. Colloid Interface Sci.* 232, 389–399. doi:10.1006/jcis.2000.7231
- Huang, M., Ferraro, T., 1992. Phenolic compounds in food and cancer prevention. *Anal. Chim. Acta* 705, 8–34. doi:10.1016/bk-1992-0507.ch002
- International Olive Council, 2015. Total produced worldwide table olives by country. Recuperado de: <http://www.internationaloliveoil.org>.

9. Bibliografía

- International Olive Council, 2004. Resolución nº Res-2/91-IV/04: Norma comercial aplicable a las aceitunas de mesa. Madrid (España), 2 de diciembre de 2004.
- International Olive Council, 1996. World Olive Encyclopedia. International Olive Council, Madrid, España. Recuperado de: <http://www.internationaloliveoil.org>.
- Izquierdo, J.P., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., Fité, C., 2004. Cinética de las reacciones químicas. Universitat de Barcelona, Barcelona, España.
- Jiraratananon, R., Anawat, S., Piyanoote, L., 2000. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination* 130, 177–183.
- Kapellakis, I.E., Tsagarakis, K.P., Crowther, J.C., 2008. Olive oil history, production and by-product management. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7, 1–26. doi:10.1007/s11157-007-9120-9
- Kappel, C., Kemperman, A.J.B., Temmink, H., Zwijnenburg, A., Rijnaarts, H.H.M., Nijmeijer, K., 2014. Impacts of NF concentrate recirculation on membrane performance in an integrated MBR and NF membrane process for wastewater treatment. *J. Memb. Sci.* 453, 359–368. doi:10.1016/j.memsci.2013.11.023
- Kawabata, N., Ohira, K., 1979. Removal and recovery of organic pollutants from aquatic environment. Vinylpyridine-divinylbenzene copolymer as a polymeric adsorbent for removal and recovery of phenol from aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 13, 1396–1402. doi:10.1021/es60159a015
- Keys, A., Menotti, A., Karvonen, M.J., Aravanis, C., Blackburn, H., Buzina, R., Djordjevic, B.S., Dontas, S., Fidanza, F., Keys, M.H., 1986. The diet and 15-year death rate in the seven countries study. *Am. J. Epidemiol.* 124, 903–915.
- Kiai, H., García-Payo, M.C., Hafidi, A., Khayet, M., 2014. Application of membrane distillation technology in the treatment of table olive wastewaters for phenolic compounds concentration and high quality water production. *Chem. Eng. Process.* 86, 153–161. doi:10.1016/j.cep.2014.09.007

- Kiai, H., Hafidi, A., 2014. LWT - Food Science and Technology Chemical composition changes in four green olive cultivars during spontaneous fermentation. *Food Sci. Technol.* 57, 663–670. doi:10.1016/j.lwt.2014.02.011
- Kiritsakis, K., Kiritsakis, A., Manousaki-Karacosta, E., Genigeorgis, F., 2011. Table Olives and Olive Oil: Production, Processing, Composition, and Nutritional Qualities, in: Sinha, N.K. (Ed.), *Handbook of Vegetables and Vegetable Processing*. Wiley-Blackwell, Oxford, UK, pp. 663–682. doi:10.1002/9780470958346.ch33
- Kiritsakis, P., Kiritsakis, A.K., Lenart, E.B., Willet, W.C., Hernandez, R.J., 1998. *Olive oil: from the tree to the table*, 2nd ed. Trumbull, US Food and Nutrition Press.
- Kotsou, M., Kyriacou, A., Lasaridi, K., Pilidis, G., 2004. Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with Fenton's reagent for the processing of green table olive wastewater. *Process Biochem.* 39, 1653–1660. doi:10.1016/S0032-9592(03)00308-X
- Koyuncu, I., Topacik, D., Wiesner, M.R., 2004. Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts. *Water Res.* 38, 432–440. doi:10.1016/j.watres.2003.10.001
- Kris-Etherton, P.M., Hecker, K.D., Bonanome, A., Coval, S.M., Binkoski, A.E., Hilpert, K.F., Griel, A.E., Etherton, T.D., 2002. Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. *Am. J. Med.* 113, 71–88. doi:10.1016/S0002-9343(01)00995-0
- Kyriacou, A., Lasaridi, K.E., Kotsou, M., Balis, C., Pilidis, G., 2005. Combined bioremediation and advanced oxidation of green table olive processing wastewater. *Process Biochem.* 40, 1401–1408. doi:10.1016/j.procbio.2004.06.001
- Lafka, T.I., Lazou, A.E., Sinanoglou, V.J., Lazos, E.S., 2011. Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes. *Food Chem.* 125, 92–98. doi:10.1016/j.foodchem.2010.08.041
- Lanteri, Y., Fievet, P., Szymczyk, A., 2009. Evaluation of the steric, electric, and dielectric exclusion model on the basis of salt rejection rate and membrane potential measurements. *J. Colloid Interface Sci.* 331, 148–155. doi:10.1016/j.jcis.2008.11.014

9. Bibliografía

- Lefebvre, O., Moletta, R., 2006. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. *Water Res.* 40, 3671–3682. doi:10.1016/j.watres.2006.08.027
- Lin, C.J., Rao, P., Shirazi, S., 2005. Effect of operating parameters on permeate flux decline caused by cake formation - A model study. *Desalination* 171, 95–105. doi:10.1016/j.desal.2004.03.023
- Lin, S.H., Hung, C.L., Juang, R.S., 2008. Applicability of the exponential time dependence of flux decline during dead-end ultrafiltration of binary protein solutions. *Chem. Eng. J.* 145, 211–217. doi:10.1016/j.cej.2008.04.003
- Lin, S.H., Juang, R.S., 2009. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *J. Environ. Manage.* 90, 1336–1349. doi:10.1016/j.jenvman.2008.09.003
- Luján-Facundo, M.J., Mendoza-Roca, J.A., Cuartas-Urbe, B., Álvarez-Blanco, S., 2015. Evaluation of cleaning efficiency of ultrafiltration membranes fouled by BSA using FTIR – ATR as a tool. *J. Food Eng.* 163, 1–8. doi:10.1016/j.jfoodeng.2015.04.015
- Mah, S.K., Chuah, C.K., Cathie Lee, W.P., Chai, S.P., 2012. Ultrafiltration of palm oil-oleic acid-glycerin solutions: Fouling mechanism identification, fouling mechanism analysis and membrane characterizations. *Sep. Purif. Technol.* 98, 419–431. doi:10.1016/j.seppur.2012.07.020
- Majewska-Nowak, K., Kabsch-Korbutowicz, M., Winnicki, T., 1996. Salt effect on the dye separation by hydrophilic membranes. *Desalination* 108, 221–229. doi:10.1016/S0011-9164(97)00030-1
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F., 2006. *Activated Carbon*, 1st ed. Elsevier Ltd, Great Britain.
- McAdam, E.J., Judd, S.J., 2008. Biological treatment of ion-exchange brine regenerant for re-use: A review. *Sep. Purif. Technol.* 62, 264–272. doi:10.1016/j.seppur.2008.01.007
- Miller, D.J., Kasemset, S., Paul, D.R., Freeman, B.D., 2014. Comparison of membrane fouling at constant flux and constant transmembrane pressure conditions. *J. Memb. Sci.* 454, 505–515. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.027

- Mondal, S., Cassano, A., Tasselli, F., De, S., 2011. A generalized model for clarification of fruit juice during ultrafiltration under total recycle and batch mode. *J. Memb. Sci.* 366, 295–303. doi:10.1016/j.memsci.2010.10.015
- Mondal, S., De, S., 2010. A fouling model for steady state crossflow membrane filtration considering sequential intermediate pore blocking and cake formation. *Sep. Purif. Technol.* 75, 222–228. doi:10.1016/j.seppur.2010.07.016
- Montaño, A., Sánchez, A.H., Casado, F.J., de Castro, A., Rejano, L., 2003. Chemical profile of industrially fermented green olives of different varieties. *Food Chem.* 82, 297–302. doi:10.1016/S0308-8146(02)00593-9
- Mulder, M., 2000. Basic principles of membrane technology, 2nd ed, *Journal of Membrane Science*. Enschede, Netherlands.
- Nergiz, C., Engez, Y., 2000. Compositional variation of olive fruit during ripening. *Food Chem.* 69, 55–59. doi:10.1016/S0308-8146(99)00238-1
- Nguyen, N., Fargues, C., Guiga, W., Lameloise, M.L., 2015. Assessing nanofiltration and reverse osmosis for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates. *J. Memb. Sci.* 487, 40–50. doi:10.1016/j.memsci.2015.03.072
- Nunes, S.P., Peinemann, K. V., 2006. *Membrane technology: In the chemical industry*, Wiley-VCH-Verlag GmbH and Co. KGaA. Weinheim, Germany. doi:10.1002/3527600388
- Oatley, D.L., Llenas, L., Pérez, R., Williams, P.M., Martínez-Lladó, X., Rovira, M., 2012. Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation. *Adv. Colloid Interface Sci.* 173, 1–11. doi:10.1016/j.cis.2012.02.001
- Panagou, E.Z., 2006. Greek dry-salted olives: Monitoring the dry-salting process and subsequent physico-chemical and microbiological profile during storage under different packing conditions at 4 and 20 °C. *LWT - Food Sci. Technol.* 39, 322–329. doi:10.1016/j.lwt.2005.02.017
- Papadaki, E., Mantzouridou, F.T., 2016. Current status and future challenges of table olive processing wastewater valorization. *Biochem. Eng. J.* 112, 103–113. doi:10.1016/j.bej.2016.04.008

9. Bibliografía

- Paraskeva, C. a., Papadakis, V.G., Tsarouchi, E., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G., 2007. Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination* 213, 218–229. doi:10.1016/j.desal.2006.04.087
- Parinos, C.S., Stalikas, C.D., Giannopoulos, T.S., Pilidis, G. a., 2007. Chemical and physicochemical profile of wastewaters produced from the different stages of Spanish-style green olives processing. *J. Hazard. Mater.* 145, 339–343. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.061
- Pereira, J.A., Pereira, A.P.G., Ferreira, I.C.F.R., Valentão, P., Andrade, P.B., Seabra, R., Etevinho, L., Bento, A., 2006. Table olives from Portugal: Phenolic compounds, antioxidant potential, and antimicrobial activity. *J. Food Agric. Food Chem.* 54, 8425–8431.
- Petrotos, K.B., Gkoutosidis, P.E., Kokkora, M.I., Giankidou, K.G., Tsagkarelis, A.G., 2013. A study on the kinetics of olive mill wastewater (OMWW) polyphenols adsorption on the commercial XAD4 macroporous resin. *Desalin. Water Treat.* 51, 2021–2029. doi:10.1080/19443994.2013.734479
- Peyrol, J., Meyer, G., Desrois, M., Bernard, M., Obert, P., Dangles, O., Pechere, L., Amiot-Carlin, M.-J., Riva, C., 2015. 0158 : Effect of polyphenols of olive oil, hydroxytyrosol and its glucuronides on the vascular reactivity in a type 2 diabetes context. *Arch. Cardiovasc. Dis. Suppl.* 7, 137–138. doi:10.1016/S1878-6480(15)30021-5
- Prior, R.L., Wu, X., Schaich, K., 2005. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *J. Agric. Food Chem.* 53, 4290–4302. doi:10.1021/jf0502698
- Rees, K., Hartley, L., Flowers, N., Clarke, A., Hooper, L., Thorogood, M., Stranges, S., 2013. “Mediterranean” dietary pattern for the primary prevention of cardiovascular disease. *Cochrane database Syst. Rev.* 8, CD009825. doi:10.1002/14651858.CD009825.pub2
- Reid, E., Liu, X., Judd, S.J., 2006. Effect of high salinity on activated sludge characteristics and membrane permeability in an immersed membrane bioreactor. *J. Memb. Sci.* 283, 164–171. doi:10.1016/j.memsci.2006.06.021

- Renaud, S., de Lorgeril, M., Delaye, J., Guidollet, J., Jacquard, F., Mamelle, N., Martin, J.L., Monjaud, I., Salen, P., Toubol, P., 1995. Cretan Mediterranean diet for prevention of coronary heart disease. *Am. J. Clin. Nutr.* 61, 1360S–1367S.
- Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Alvarez, P., Frades, J., Gimeno, O., 2000. Joint aerobic biodegradation of wastewater from table olive manufacturing industries and urban wastewater. *Bioprocess Eng.* 23, 283–286. doi:10.1007/s004499900061
- Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Gimeno, O., Alvarez, P., 2003a. Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines. *J. Hazard. Mater.* 96, 277–290. doi:10.1016/S0304-3894(02)00217-0
- Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Gimeno, O., Alvarez, P., 2003b. Treatment of brines by combined Fenton's reagent-aerobic biodegradation II. Process modelling. *J. Hazard. Mater.* 96, 259–276. doi:10.1016/S0304-3894(02)00216-9
- Rodríguez-Gómez, F., Bautista-Gallego, J., Romero-Gil, V., Arroyo-López, F.N., Garrido-Fernández, A., García-García, P., 2012. Effects of salt mixtures on Spanish green table olive fermentation performance. *LWT - Food Sci. Technol.* 46, 56–63. doi:10.1016/j.lwt.2011.11.002
- Romani, A., Mulinacci, N., Pinelli, P., Vincieri, F.F., Cimato, A., 1999. Polyphenolic content in five tuscan cultivars of *Olea europaea* L. *J. Agric. Food Chem.* 47, 964–967. doi:10.1021/jf980264t
- Romani, A., Pinelli, P., Mulinacci, N., Vincieri, F.F., Gravano, E., Tattini, M., 2000. HPLC analysis of flavonoids and secoiridoids in leaves of *Ligustrum vulgare* L. (Oleaceae). *J. Agric. Food Chem.* 48, 4091–4096. doi:10.1021/jf9913256
- Romero, C., Garcia, P., Brenes, M., García, A., Garrido, A., 2002. Phenolic compounds in natural black Spanish olive varieties. *Eur. Food Res. Technol.* 215, 489–496. doi:10.1007/s00217-002-0619-6
- Russo, C., 2007. A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW). *J. Memb. Sci.* 288, 239–246. doi:10.1016/j.memsci.2006.11.020
- Ruthven, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley and Sons, Brunswick, Germany.

9. Bibliografía

- Ryan, D., Robards, K., Lavee, S., 1999. Changes in phenolic content of olive during maturation. *Int. J. Food Sci. Technol.* 34, 265–274.
- Samhaber, W.M., Nguyen, M.T., 2014. Applicability and costs of nanofiltration in combination with photocatalysis for the treatment of dye house effluents. *Beilstein J. Nanotechnol.* 5, 476–84. doi:10.3762/bjnano.5.55
- Sánchez Gómez, A.H., García García, P., Rejano Navarro, L., 2006. Trends in table olive production: Elaboration of table olives. *Grasas y Aceites* 57, 86–94. doi:10.3989/gya.2006.v57.i1.24
- Santafé-Moros, A., Gozávez-Zafrilla, J.M., 2010. Design of a flat membrane module for fouling and permselectivity studies, in: *COMSOL Conference 2010 Paris*. pp. 1–7.
- Saura-Calixto, F., Díaz-Rubio, M.E., 2007. Polyphenols associated with dietary fibre in wine. *Food Res. Int.* 40, 613–619. doi:10.1016/j.foodres.2006.11.005
- Savarese, M., De Marco, E., Falco, S., D’Antuoni, I., Sacchi, R., 2016. Biophenol extracts from olive oil mill wastewaters by membrane separation and adsorption resin. *Int. J. Food Sci. Technol.* 51, 2386–2395. doi:10.1111/ijfs.13219
- Scoma, A., Bertin, L., Zanaroli, G., Fraraccio, S., Fava, F., 2011. A physicochemical-biotechnological approach for an integrated valorization of olive mill wastewater. *Bioresour. Technol.* 102, 10273–10279. doi:10.1016/j.biortech.2011.08.080
- Secretaría General del Medio Rural y la Producción Ecológica, 2011. Caracterización del sector de la aceituna de mesa en Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca, Junta de Andalucía. Recuperado de: <http://www.juntadeandalucia.es>.
- Segovia-Bravo, K.A., Garcia-Garcia, P., Arroyo-López, F.N., López-López, A., Garrido-Fernández, A., 2008. Ozonation process for the regeneration and recycling of Spanish green table olive fermentation brines. *Eur. Food Res. Technol.* 227, 463–472. doi:10.1007/s00217-007-0742-5
- Shen, J., Wilmot, K.A., Ghasemzadeh, N., Molloy, D.L., Burkman, G., Mekonnen, G., Gongora, C.M., Quyyumi, A.A., Sperling, L.S., 2015. Mediterranean dietary patterns and cardiovascular health. *Annu. Rev. Nutr.* 35, 425–49. doi:10.1146/annurev-nutr-011215-025104

- Singleton, V.L., Orthofer, R., Lamuela-Raventós, R.M., 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods Enzymol.* 299, 152–178. doi:10.1016/S0076-6879(99)99017-1
- Singleton, V.L., Rossi Jr., J.A., Rossi J A Jr., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* 16, 144–158. doi:10.12691/ijebb-2-1-5
- Soto, M.L., Moure, A., Domínguez, H., Parajó, J.C., 2011. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *J. Food Eng.* 105, 1–27. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.02.010
- Spiegler, K.S., Kedem, O., 1966. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. *Desalination* 1, 311–326. doi:10.1016/S0011-9164(00)80018-1
- Trichopoulou, A., Lagiou, P., Kuper, H., Trichopoulos, D., 2000. Cancer and Mediterranean dietary traditions. *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.* 9, 869–873.
- Tripoli, E., Giammanco, M., Tabacchi, G., Di Majo, D., Giammanco, S., La Guardia, M., 2005. The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health. *Nutr. Res. Rev.* 18, 98–112. doi:10.1079/NRR200495
- Trivunac, K., Stevanovic, S., 2006. Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration. *Chemosphere* 64, 486–491. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.11.073
- Tsuru, T., Hironaka, D., Yoshioka, T., Asaeda, M., 2001. Titania membranes for liquid phase separation: Effect of surface charge on flux. *Sep. Purif. Technol.* 25, 307–314. doi:10.1016/S1383-5866(01)00057-0
- Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabrò, V., Iorio, G., 2002. An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J. Memb. Sci.* 209, 519–531. doi:10.1016/S0376-7388(02)00369-1
- Ulbricht, M., Ansorge, W., Danielzik, I., König, M., Schuster, O., 2009. Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides. *Sep. Purif. Technol.* 68, 335–342. doi:10.1016/j.seppur.2009.06.004

9. Bibliografía

- Van der Bruggen, B., Cornelis, G., Vandecasteele, C., Devreese, I., 2005. Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry. *Desalination* 175, 111–119. doi:10.1016/j.desal.2004.09.025
- Van Der Bruggen, B., Geens, J., 2008. Nanofiltration, in: *Advanced Membrane Technology and Applications*. pp. 271–295. doi:10.1002/9780470276280.ch11
- Vatanpour, V., Esmaili, M., Hossein, M., Abadi, D., 2014. Fouling reduction and retention increment of polyethersulfone nano filtration membranes embedded by amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *J. Memb. Sci.* 466, 70–81. doi:10.1016/j.memsci.2014.04.031
- Vezzani, D., Bandini, S., 2002. Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes. *Desalination* 149, 477–483. doi:10.1016/S0011-9164(02)00784-1
- Vincent Vela, M.C., Álvarez Blanco, S., Lora García, J., Bergantiños Rodríguez, E., 2009. Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG. *Chem. Eng. J.* 149, 232–241. doi:10.1016/j.cej.2008.10.027
- Vincent-Vela, C., Cuartas-Urbe, B., Álvarez-Blanco, S., Lora-García, J., Bergantiños-Rodríguez, E., 2010. Analysis of ultrafiltration processes with dilatant macromolecular solutions by means of dimensionless numbers and hydrodynamic parameters. *Sep. Purif. Technol.* 75, 332–339. doi:10.1016/j.seppur.2010.09.001
- Wang, C., Li, Q., Tang, H., Yan, D., Zhou, W., Xing, J., Wan, Y., 2012. Membrane fouling mechanism in ultrafiltration of succinic acid fermentation broth. *Bioresour. Technol.* 116, 366–371. doi:10.1016/j.biortech.2012.03.099
- Wang, X.L., Tsuru, T., Nakao, S. ichi, Kimura, S., 1995. Electrolyte transport through nanofiltration membranes by the space-charge model and the comparison with Teorell-Meyer-Sievers model. *J. Memb. Sci.* 103, 117–133. doi:10.1016/0376-7388(94)00317-R
- Weber, W.J., 1972. *Physicochemical processes for water quality control*, 1^o ed. Wiley-Interscience, New York, US.
- West, W., Carroll, B.H., Whitcomb, D.H., 1952. The Adsorption of Sensitizing Dyes in Photographic Emulsions. *J. Phys. Chem.* 56, 1054–1067. doi:10.1021/j150501a007

- Wiesner, M., Aptel, P., 1996. Mass transport and permeate flux and fouling in pressure-driven processes, in: Mallewiella, J. (Ed.), *Water Treatment Membrane Handbook*. McGraw-Hill Com, New York, p. 320.
- Yee, K.W.K., Wiley, D.E., Bao, J., 2009. A unified model of the time dependence of flux decline for the long-term ultrafiltration of whey. *J. Memb. Sci.* 332, 69–80. doi:10.1016/j.memsci.2009.01.041
- Zafra-Gómez, A., Luzón-Toro, B., Capel-Cuevas, S., Morales, J.C., 2011. Stability of hydroxytyrosol in aqueous solutions at different concentration, temperature and with different ionic content: A study using UPLC-MS. *Food Nutr. Sci.* 02, 1114–1120. doi:10.4236/fns.2011.210149
- Zagklis, D.P., Vavouraki, A.I., Kornaros, M.E., Paraskeva, C. a., 2015. Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption. *J. Hazard. Mater.* 285, 69–76. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.11.038
- Zirehpour, A., Rahimpour, A., Jahanshahi, M., 2015. The filtration performance and efficiency of olive mill wastewater treatment by integrated membrane process. *Desalin. Water Treat.* 53, 1254–1262. doi:10.1080/19443994.2013.855884

