



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y NUCLEAR  
MÁSTER UNIVERSITARIO EN SEGURIDAD INDUSTRIAL  
Y MEDIO AMBIENTE

**Recuperación de polifenoles de aguas residuales  
del proceso de aceitunas de mesa mediante  
membranas.**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Magdalena Soledad Cifuentes Cabezas

Dirigido por:

Dra. Silvia Álvarez Blanco

Dr. José Antonio Mendoza Roca



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres y a mi hermana por creer en mí y apoyarme en esta decisión de emprender nuevos rumbos para seguir creciendo como profesional, sin ellos no sería lo que hoy soy, los quiero y nuevamente gracias.

Agradezco también a la Universidad Politécnica de Valencia por abrirme las puertas y dejar desarrollar mi lado científico, así como también a los diferentes docentes que brindaron sus conocimientos y su apoyo.

Un agradecimiento especial a mis tutores. El profesor José Antonio Mendoza y la profesora Silvia Álvarez, por brindarme la oportunidad de trabajar con ellos en un área nueva para mí, gracias por darme la oportunidad de recurrir a sus capacidades y conocimientos científicos, por guiarme durante todo el desarrollo de la tesis y por su simpatía y cercanía.

A mi hermoso curso de Máster, gracias chicos por la simpatía, el compañerismo y la multiculturalidad, me llevo lo mejor de cada uno de ustedes, en especial a Mayra Mendieta, mi compañera de trabajos, gracias por todos los conocimientos que me entregaste, eres una gran profesional y sé que nos volveremos a ver pronto.

A todos los chicos que conocí durante esta hermosa experiencia, especialmente a Tefy Rey por ser uno de los más grandes regalos que me entregó esta aventura, por las risas que pasaron y por las que vendrán, gracias por tu linda amistad.

Y finalmente a mi compañero de aventuras Pablo, gracias por apañarme en esta experiencia, gracias por creer en mí y por tu amor diario, simplemente gracias por ser tú.

# ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS .....	1
ÍNDICE .....	2
RESUMEN.....	5
1. JUSTIFICACIÓN.....	9
2. OBJETIVOS.....	11
3. INTRODUCCIÓN.....	12
3.1 La aceituna .....	12
3.2 Composición de la aceituna .....	13
3.3 Proceso de elaboración de aceituna de mesa .....	15
3.4 Características de las aguas residuales generadas durante la elaboración de las aceitunas de mesa.....	18
3.5 Polifenoles.....	21
3.5 Procesos de Membrana .....	23
3.5.1. Generalidades y clasificación de los procesos de membrana .....	23
3.5.2 Ultrafiltración.....	28
3.5.3 Nanofiltración .....	29
3.5.4 Parámetros característicos de los procesos de membranas .....	32
3.5.5 Tipos de configuración de membranas .....	34
3.5.6 Disminución del flujo de permeado con el tiempo .....	36
3.5.7 Limpieza de membranas .....	40
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	42
4.1 Proceso propuesto .....	42
4.1.1 Agua residual utilizada .....	43
4.2 Equipos y montaje experimental.....	43
4.2.1 Equipo de filtración.....	43



4.2.2. Planta piloto de ultrafiltración.....	44
4.2.3 Plantas de laboratorio empleadas en el ensayo de nanofiltración.....	47
4.3 Procedimientos analíticos .....	54
4.3.1 pH y conductividad .....	54
4.3.2. Determinación de sólidos en suspensión totales .....	55
4.3.3. Determinación de la turbidez .....	56
4.3.4. Determinación del color.....	57
4.3.5. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) soluble .....	58
4.3.6. Determinación de la concentración de iones cloruro .....	59
4.3.7. Determinación de compuestos fenólicos totales .....	59
4.4 Metodología experimental .....	61
4.4.1. Etapa 1. Caracterización salmuera fermentación.....	62
4.4.2. Etapa 2. Filtración salmuera .....	62
4.4.3. Etapa 3. Proceso de ultrafiltración: .....	62
4.4.4 Etapa 4. Proceso de nanofiltración.....	63
4.4.4.1 Ensayos de NF en la planta 1 .....	63
4.4.4.2 Ensayos de NF en la planta 2 .....	64
4.4.4.3 Ensayos de NF con concentración de la alimentación.....	65
4.4.4.4 Ensayos de NF en planta 1 sin UF previa .....	66
5. RESULTADOS .....	68
5.1 Caracterización del agua residual .....	68
5.2 Pretratamiento de Filtración.....	69
5.3 Pretratamiento de UF .....	70
5.3.1 Compactación y permeabilidad al agua de la membrana de UF.....	70
5.3.2 Densidad de flujo de permeado UF .....	74
5.3.3 Recuperación de la permeabilidad de las membranas tras aclarado .....	74
5.3.4 Caracterización del permeado. ....	76

5.4 Ensayos .....	78
5.4.1 Ensayo 1: planta NF 1 .....	79
5.4.1.1 Caracterización de la membrana M1 .....	79
5.4.1.2 Estudio de la densidad de flujo de permeado.....	80
5.4.1.3 Recuperación de la permeabilidad de la membrana M1 .....	83
5.4.1.4 Cálculos de rechazos de M1 .....	85
5.4.2 Ensayo 2: planta NF 2.....	89
5.4.2.1 Caracterización de la membrana M2 .....	89
5.4.2.2 Estudio de la densidad de flujo de permeado.....	89
5.4.2.3 Recuperación de la permeabilidad de la membrana M2 .....	93
5.4.2.4 Cálculo de rechazos de M2 .....	93
5.4.3 Comparación M1 y M2 .....	96
5.4.4 Ensayo 3: planta NF 2 con aumento del FRV.....	98
5.4.4.1 Estudio de la densidad de flujo de permeado.....	98
5.4.4.2 Caracterización permeados obtenidos.....	100
5.4.5 Ensayo 4: planta NF 1 sin UF .....	101
5.4.5.1 Caracterización agua alimentación .....	101
5.4.5.2 Estudio de la densidad de flujo de permeado.....	103
5.4.5.3 Recuperación de la permeabilidad de la membrana M1 sin UF .....	105
5.4.5.4 Caracterización de los permeados.....	106
6 CONCLUSIONES .....	109
7 BIBLIOGRAFÍA.....	111
ANEXO A.....	118
ANEXO B.....	120

## RESUMEN

Las aguas residuales generadas en los procesos industriales del sector alimenticio presentan elevadas cargas contaminantes y no todas son tratadas. En ese contexto se encuentran las aguas residuales provenientes de la elaboración de aceitunas de mesa, las cuales se destacan por su elevada salinidad y su elevada concentración de materia orgánica y de compuestos fenólicos. Estos compuestos fenólicos representan un problema a la hora de tratar este tipo de aguas en una depuradora convencional debido a su carácter fitotóxico y, por otro lado, poseen una característica que los hace ser muy valiosos, poseen un alto carácter antioxidante, lo que resulta de gran interés para las industrias cosmética, farmacéutica y alimentaria.

Este trabajo de fin de master se enfoca en la recuperación de estos compuestos fenólicos presentes en la salmuera residual del proceso de fermentación de las aceitunas de mesa, mediante la utilización conjunta de dos procesos de membrana, la ultrafiltración (UF) y la nanofiltración (NF), para lograr obtener un permeado bajo en carga orgánica y sales, pero enriquecidos en estos compuestos antioxidantes.

Todos los ensayos se realizaron a escala laboratorio como inicio de investigación para una futura implementación industrial. Son cuatro los ensayos propuestos, dos utilizando proceso UF+NF, siendo el permeado de la UF el alimento de la NF, donde los ensayos de UF se realizaron con una membrana (UP005) y condiciones operacionales consideradas como óptimas en trabajos previos. Para los ensayos de NF realizados, se estudiaron dos membranas de características diferentes, M1 de fibra hueca (PENTAIR HFW1000) y M2 de configuración plana (NF245). Para ambas membranas se realizaron ensayos variando dos parámetros a considerar, la velocidad tangencial y la presión transmembranal (0,5; 1,0; 1,5  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  y 1,0; 1,5; 2 bar para M1 y 0,5; 0,75; 1,0  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  y 5; 10; 15 bar para M2), para evaluar cómo afectan estos parámetros a la densidad de flujo de permeado, ensuciamiento de la membrana y a la recuperación de compuestos fenólicos. El tercer bloque de ensayos se realizó concentrando la alimentación con la membrana de NF y condiciones de operación que mejores características presentaron en los ensayos anteriores para evaluar el efecto del factor de reducción de volumen (FRV) sobre la densidad de flujo de permeado y la recuperación de polifenoles. El cuarto ensayo se realizó sin el proceso previo de UF, evaluando el comportamiento de la membrana M1

cuando se alimenta directamente con la salmuera residual, ya que por su umbral de corte molecular de 1000Da se sitúa como una membrana entre la UF y la NF.

Los resultados obtenidos mostraron que la membrana de UF eliminó prácticamente en su totalidad la turbidez y los sólidos en suspensión de la salmuera residual. La membrana de NF M1 presento bajos rechazos a la DQO, sales y compuestos fenólicos, mientras que la M2 presento una gran capacidad de reducir la concentración de DQO y sales y a la vez enriquecer la corriente de permeado en compuestos fenólicos. Las mejores condiciones de operación en la nanofiltración, en términos de densidad de flujo de permeado, eliminación de la DQO y recuperación de compuestos fenólicos, se obtuvieron con la membrana NF245 a 10 bar y  $0,75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Los ensayos con la membrana M1 sin el proceso de UF como pretratamiento mostraron un comportamiento similar al de la membrana de UF, obteniendo concentraciones finales en el permeado análogas en ambos casos, por lo que sus características se atribuyen más a un tipo de membrana de UF.

## ABSTRACT

Wastewaters generated in the industrial processes of the food sector present high pollutant loads and not all are treated. One example are the wastewaters from the production of table olives, which are characterised by their high salinity and high concentration of organic matter and phenolic compounds. These phenolic compounds present a problem when treating this type of water in a conventional treatment plant due to their phytotoxic character and, on the other hand, they have a characteristic that makes them very valuable, outstanding antioxidant properties, which is of great interest to the cosmetic, pharmaceutical and food industries.

This work is focused on the recovery of these phenolic compounds present in the residual brine from the fermentation process of table olives, by the joint use of two membrane processes, ultrafiltration (UF) and nanofiltration (NF) to obtain a permeate low in organic load and salts, but enriched in these antioxidant compounds.

All the assays were carried out at laboratory scale as a starting research point for future industrial implementation. Four assays were proposed, two using UF+NF process, being the UF permeate the NF feed, where the UF assays were performed with a membrane (UP005) and operating conditions considered as optimal after previous tests. For the NF tests, two membranes with different characteristics were compared, M1, with hollow fiber configuration (PENTAIR HFW1000) and M2 with flat configuration (NF245). The NF assays were performed varying two parameters: crossflow velocity and transmembrane pressure (0.5, 1.0, 1.5  $\text{m}^{-1}$  and 1.0, 1.5, 2 bar for M1 and 0.5, 0.75; 1.0  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  and 5, 10, 15 bar for M2), to evaluate how these parameters affect permeate flux, membrane fouling and phenolic compounds recovery. The third group of tests was performed with concentration of the feed solution. These tests were performed with the membrane and operating conditions that presented the best results in the previous tests. Thus, the effect of the volume reduction factor (VRF) on the permeate flux and polyphenols recovery was evaluated. The fourth test was performed without the previous UF process, evaluating the behaviour of the M1 membrane when it is directly fed with the residual brine, because of the molecular weight cut-off of this membrane (1000Da) is intermediate between a UF and a NF membrane.

The results showed that the UF membrane almost completely eliminated the turbidity and suspended solids of the residual brine. The NF membrane M1 presented

low rejection towards the COD, salts and phenolic compounds, whereas M2 showed a great capacity to reduce the concentration of COD and salts, and at the same time to enrich the permeate stream in phenolic compounds. The best operating conditions in the nanofiltration step, in terms of permeate flux, COD removal and recovery of phenolic compounds, were obtained with the NF245 membrane at 10 bar and  $0.75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

The assays with the M1 membrane without the UF process as pretreatment showed a similar behaviour to the assays performed with the UF membrane, obtaining similar final concentrations in the permeate, so its characteristics are close to a UF membrane type.

## 1. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, en el sector industrial, gran parte del agua utilizada es vertida como agua residual, pudiendo contener una elevada concentración de compuestos químicos utilizados durante los respectivos procesos productivos. Junto a esto, la preocupación sobre la escasez del agua, debido a la disminución de las reservas de agua dulce ha generado la necesidad de reducir los volúmenes de vertidos y a la vez tratar estas aguas para lograr su reutilización y generar una economía circular.

Con el objeto de reducir este volumen de agua residual, las empresas han puesto un mayor interés en el desarrollo de iniciativas para el tratamiento de los residuos y a la vez, lograr la recuperación de compuestos de interés, debido a la doble ventaja que presentan, ya que aparte de que se reduce el volumen de desecho, se consigue recuperar un producto u obtener uno nuevo que puede ser comercializado, con el consiguiente beneficio que supone desde el punto de vista económico.

Dentro de este marco, se encuentran las aguas de la industria alimentaria, las cuales se caracterizan generalmente por su alto contenido de minerales, sólidos en suspensión, nitrógeno amoniacal, demanda química de oxígeno (DQO) y turbidez, entre otros. Estas aguas son muy variables de acuerdo a la actividad que se lleva a cabo. Entre estas, con una principal importancia para España, debido a su gran producción, se encuentra la industria de producción de aceitunas de mesa.

La industria de la oliva es un importante medio de subsistencia sobre todo en la costa del Mediterráneo y en específico para España, siendo el principal productor mundial de aceitunas de mesa.

Este proceso productivo se caracteriza por generar grandes volúmenes de agua residual, siendo especialmente contaminantes, al poseer una gran carga orgánica que incluye fenoles, ácidos grasos y gran contenido de sólidos en suspensión.

Aproximadamente se genera un volumen del orden de 0,5 litros de agua residual por kilogramo de aceituna producida y se caracterizan por ser muy difíciles de tratar. Actualmente se utilizan métodos tradicionales de tratamiento, siendo el más utilizado la acumulación y evaporación en balsas. Sin embargo, el rendimiento de eliminación del contaminante logrado es muy pobre. Continuamente se están investigando métodos para

el tratamiento de estas aguas, impulsándose en los últimos años los procesos de membrana.

Los procesos de tratamiento mediante la utilización de membranas se han convertido en un tema de investigación importante, potenciando el uso de este proceso a gran escala en aquellos casos donde se propone la posibilidad de reutilizar efluentes y recuperar compuestos. Además, el gran desarrollo que existe hoy de estas membranas, genera mayores volúmenes de agua tratada y una mayor capacidad de retener contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en el agua.

Desde el punto de vista económico, como se dijo anteriormente, estas aguas residuales generadas en este proceso tienen un elevado contenido de compuestos fenólicos en su composición, compuestos que son difíciles de degradar y que poseen carácter fitotóxico para el suelo. Sin embargo, a su favor, poseen un elevado poder antioxidante, lo que los hace muy valiosos para la industria farmacéutica, alimentaria y cosmética. Actualmente estos compuestos se sintetizan por métodos químicos, lo que justifica su elevado precio en el mercado

Por tanto, la recuperación de dichos compuestos fenólicos a partir del residuo industrial generado en el proceso de aceitunas de mesa, permitiría la comercialización de estos compuestos de alto valor añadido.

El uso de procesos de membrana para el tratamiento de este tipo de aguas junto a la recuperación y concentración de los compuestos fenólicos se presenta como una gran alternativa ya que permiten concentrar y a la vez eliminar materia orgánica residual y sólidos disueltos sin necesidad de añadir productos químicos y con una reducida inversión.

En este presente Trabajo Final de Master se pretende estudiar la viabilidad de la recuperación de los compuestos fenólicos presentes en la salmuera residual del proceso de fermentación de la elaboración de la aceituna de mesa, específicamente el proceso de aceitunas verdes “estilo español”

Para ello, se ha utilizado un agua residual real, procedente de una empresa de la Comunidad Valenciana, y se ha propuesto como tratamientos principales, los procesos de ultrafiltración y nanofiltración, para la recuperación de los compuestos fenólicos.



## 2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente Trabajo de Fin de Máster es la recuperación de compuestos fenólicos presentes en la salmuera residual del proceso de fermentación de las aceitunas de mesa, mediante la utilización de procesos de membrana. Para cumplir este propósito, se han seleccionado dos procesos: ultrafiltración y nanofiltración.

La idea es utilizar una combinación de estos procesos para, en una primera etapa (ultrafiltración), eliminar en la corriente de rechazo, la mayor parte de la materia orgánica y en una segunda etapa (nanofiltración) recuperar los compuestos fenólicos en la corriente de permeado, separándolos del resto de la materia orgánica.

Se plantearán los siguientes objetivos específicos, los cuales están relacionados con el objetivo general:

- Caracterizar el agua residual proveniente del proceso de fermentación del procesado de la aceituna verde de mesa
- Estudiar el efecto de las condiciones de operación (velocidad tangencial, presión transmembranal) sobre la densidad de flujo de permeado y la recuperación de compuestos fenólicos en el proceso de nanofiltración, utilizando dos 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 y estudiar el efecto del factor de reducción de volumen sobre la densidad de flujo de permeado.

### 3. INTRODUCCIÓN

#### 3.1 La aceituna

La aceituna u oliva, es el fruto comestible procedente del olivo (*Olea europea*), lo que hace del olivo un bien valioso, compañero inseparable del ser humano desde las primeras civilizaciones en la cuenca del Mediterráneo hasta nuestros días, siendo para España uno de los principales sectores de su economía.

Los orígenes de la aceituna se remontan a las culturas Fenicia, Asiria, Judía, Egipcia y Griega, así como otras culturas menos estudiadas y documentadas del mediterráneo. Los Fenicios propiciaron su expansión a través de las rutas comerciales por las islas del mediterráneo como Chipre, Creta, las islas del mar Egeo, extendiéndolo a territorios de la actual Grecia, Italia y el extremo occidental en la actual Península Ibérica. Sin embargo, la gran expansión y mejoramiento de su cultivo se debió a los Romanos, quienes lo llevaron a todas sus colonias, donde podía desarrollarse, ya que debido a la gran resistencia de la planta a temperaturas entre 6 - 40 °C, le permite adaptarse bien a otras zonas geográficas (Mataix, 2001).

Hoy en día se cultiva en los 5 continentes del mundo, siendo España su principal productor, seguido de Turquía, Italia y Grecia (como se observa en la figura 3.1). En América Latina los principales productores son Argentina, Perú y Chile, mientras que en América del Norte figura Estados Unidos.



Figura 3.1: Producción Mundial de aceitunas.

Fuente: Consejo Oleícola Internacional

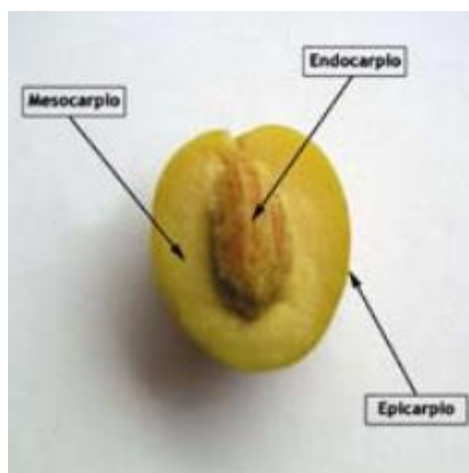
Según datos del Consejo Oleícola Internacional (COI), el olivar mundial está constituido por unos 850 millones de árboles que ocupan una superficie de más de 10 millones de hectáreas. De éstas, más de un millón se dedica a la producción de aceitunas de mesa.

Según la encuesta sobre superficies y rendimientos de cultivos de 2016 (ESYRCE), España cuenta con 2.623.156 hectáreas de olivar, de las que 152.345 (5,81%) se dedican a la aceituna de mesa. Éstas últimas se concentran principalmente en Andalucía y Extremadura, que cuentan con un 83,86% y un 13,49% del total respectivamente (ASEMESA).

Tanto la aceituna como sus aceites derivados, son parte fundamental de la dieta Mediterránea, evidenciando diversos estudios los beneficios de seguir esta dieta. Entre sus múltiples beneficios para la salud humana se destaca su alto contenido de hierro, por lo que se considera un aliado para dietas contra la anemia, previenen enfermedades cardíacas gracias a la regulación de colesterol mediante las grasas insaturadas que contienen, y su alto contenido en vitaminas, fibra y aceites esenciales omega-3 y omega-6, que ayudan al organismo. (Estruch R., et al., 2013) (Dussailant C., et al., 2016)

### **3.2 Composición de la aceituna**

Su configuración es de drupa, es decir está formado por una piel (pericarpio) y una pulpa carnosa (mesocarpo), la que rodea un centro leñoso (endocarpo), denominado hueso, que es su semilla (ver figura 3.2). Su tamaño y forma depende de la variedad de olivo a la que pertenece. Según la variedad, la aceituna se puede destinar a almazara, es decir a la fabricación de aceite de oliva; o se puede destinar a mesa, es decir para el consumo directo. El hueso de la aceituna también se usa de forma cada vez más habitual como biomasa lo que lo hace un recurso muy apreciado como combustible.



*Figura 3.2: Configuración de la Aceituna.*

Fuente: (Olivar, 2007)

En una encuesta exploratoria se identificaron 262 cultivares diferentes en España (Barranco, 1995). Los cultivares de oliva en España se han clasificado en cuatro categorías: las grandes, secundarias, dispersas y locales, en función de su grado de importancia y difusión. Los principales cultivares son aquellos que representan una gran parte de la superficie o predominan en uno o más distritos de aceitunas y de estos España cuenta con 2, los que se utilizan tanto para la producción de aceituna de mesa y de aceite (Barraco, D. y Rallo, L., 2000).

La composición de la aceituna depende de variados factores, como su variedad, el suelo de cultivo, el clima, el modo de cultivo y el momento de su recolección. Estos factores modificarán tanto su composición química como su tamaño y forma. El contenido de aceite bordea el 20%, el contenido graso el 70% y la relación entre la pulpa y el hueso es de 40% a 60%, respectivamente, siendo todos valores aproximados (Barraco, D. y Rallo, L., 2000).

El aceite está compuesto principalmente por ácidos grasos monoinsaturados (70%). Por otro lado, los tejidos vegetales junto con el aceite contienen altos contenidos de proteínas, fibra, minerales (sodio, potasio, calcio y hierro), vitaminas (A y E) y compuestos fenólicos (tirosol e hidroxitirosol, entre otros) (Brunetti, G., et al., 2005).

### 3.3 Proceso de elaboración de aceituna de mesa

La aceituna es un fruto que, a diferencia de otros habitualmente empleados para la elaboración de encurtidos, tiene el inconveniente del intenso sabor amargo otorgado por el componente fenólico mayoritario de la pulpa, el *glucósido oleuropeína*, que es preciso eliminar total o parcialmente antes de su consumo. Ello impide la elaboración mediante envasado directo, junto con un tratamiento de conservación adecuado (por ejemplo, pasterización), como ocurre con las preparaciones denominadas “fresh pack” en el caso de pepinillos, cebollitas, etc. Este inconveniente obliga a procesar las aceitunas para su futuro comercial (Casado, F.J., et al., 2007).

El proceso de elaboración de la aceituna de mesa, en modo general, consta de dos etapas principales. La primera, denominada agraria o recogida, donde la aceituna es recolectada y transportada a la industria, generando distintos residuos o subproductos. La segunda etapa, es netamente un procedimiento industrial, donde tiene lugar el proceso de elaboración y su posterior envasado.

En la etapa agraria, la cual tiene lugar en los meses de septiembre y octubre, cuando el fruto alcanza su tamaño correcto y antes de que cambie su color, una parte muy importante de la producción se recoge por el método tradicional, a mano y de una en una, para evitar daños a los frutos, pero cada vez se está utilizando más la recolección mecanizada, siendo los sistemas de vibración los métodos mecanizados de recolección más habituales (Fernandez-Escobar, et al., 2012).

Como se mencionó anteriormente, el proceso industrial, tiene como finalidad hacer que las aceitunas sean comestibles, por lo que todos ellos están orientados a eliminar el amargor natural de las aceitunas crudas. Es necesario destacar que todos los procesos y los frutos utilizados deberán ser concordantes con las distintas Reglamentaciones, en concreto en España con la Reglamentación Técnica Sanitaria de este producto (aprobada por el Real Decreto 1230/2001).

En consecuencia, de los diversos métodos de elaboración de las aceitunas de mesa conocidos, los procesos más frecuentes son:

- Aderezo o cocido: proceso por el que las aceitunas son tratadas con una lejía alcalina y acondicionadas posteriormente en salmuera en la que sufren una fermentación completa o parcial.

-Curado en salmuera: proceso por el que las aceitunas son tratadas directamente con una salmuera, donde sufren una fermentación completa o parcial.

-Oxidación: proceso por el cual las aceitunas de los tipos verdes y de color cambiante, que en una fase previa se conservan en salmuera fermentadas o no, se oxidan en medio alcalino.

-Deshidratación: proceso por el que las aceitunas, pierden parte de su humedad por colocación en sal seca y/o aplicando calor o cualquier otro proceso tecnológico.

De todos los procesos mencionados anteriormente, los más utilizados son los que incorporan una etapa de tratamiento alcalino o cocido. Estos métodos son también denominados, para las aceitunas verdes “estilo español” y para las negras, oxidadas “estilo californiano” (Casado, F.J., et al., 2007). El 78% de las industrias de España se dedican a la producción de este tipo de aceitunas (verdes estilo español), siendo la más producida a nivel mundial (De Castro, 2001).

Proceso de elaboración de aceitunas verdes de “estilo español”: en este procedimiento, las aceitunas, de color verde a verde amarillento, una vez recolectadas, son transportadas a las plantas y después de ser escogidas, y parcialmente clasificadas, se procede a eliminar restos como hojas, ramas o aceitunas que no cumplan con las características necesarias para su comercialización. A continuación, se tratan con una disolución diluida de hidróxido sódico, operación denominada cocido, para eliminar el amargor.

Para el tratamiento, hay que tener en cuenta que la concentración de hidróxido sódico debe ser ajustada en función de la temperatura ambiente ya que, a mayor concentración de hidróxido sódico y temperatura, la acción es más enérgica y provoca una mayor permeabilidad de la piel, permaneciendo más cantidad de sosa en el interior de la pulpa, lo que dificulta un buen valor de pH al final de la fermentación.

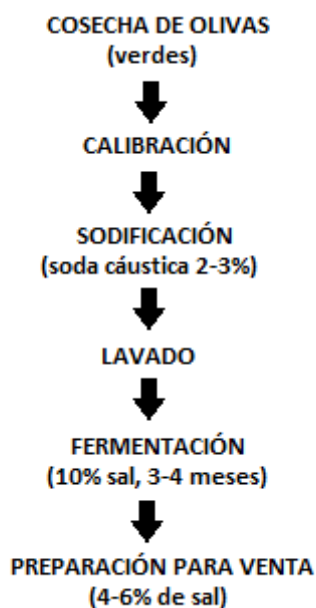
La duración del tratamiento suele ser distinta para cada variedad y calibre del fruto; el número de horas normal es entre 5-7 horas aproximadamente. La concentración de hidróxido sódico que generalmente se utiliza, varía entre 1,3 y 2,6 % (p/v), aunque en algunos casos de zonas frías se puede alcanzar hasta el 3,5% (p/v).

A continuación, los frutos se lavan varias veces con agua por períodos variables de tiempo, para eliminar el exceso de sosa (entre 1 a 3 lavados). Finalmente se colocan en

una salmuera de concentración entre el 10 y el 12 % (p/v) donde sufren una fermentación láctica.

Las aceitunas, una vez fermentadas, se seleccionan y se clasifican por tamaños para ser envasadas como fruto entero, deshuesadas, o rellenas con diversos ingredientes.

En la figura 3.3 se aprecia un diagrama del proceso de elaboración de aceituna “estilo español”.



*Figura .3.3: Proceso Elaboración de aceituna verde, estilo español.*

Unas buenas aceitunas de mesa, una vez recolectadas y elaboradas, tras su selección y envasado, deberán presentarse a los consumidores, según la Reglamentación Técnica Sanitaria, sanas, limpias, exentas de olor y sabor anormal, con la madurez adecuada, exentas de defectos que puedan afectar su comestibilidad o conservación, exentas de materias extrañas, sin síntomas de alteración en curso o de fermentación anormal, calibradas (las enteras, deshuesadas, rellenas y mitades), de una sola variedad en el mismo envase, salvo las excepciones (aliñadas o mezclas propuestas) (Estrada-Cabezas, 2011).

### 3.4 Características de las aguas residuales generadas durante la elaboración de las aceitunas de mesa

El proceso de elaboración de aceituna de mesa, “estilo español” consume grandes cantidades de agua para todas las etapas necesarias en su procesado, por lo que generan a su vez, enormes volúmenes de aguas residuales (El-Abbassi, et al., 2014).

El volumen de efluentes generados por kilogramo de aceituna verde aderezadas (en fábricas que realizan el proceso completo) es muy variable y puede oscilar entre los 2 y 3 litros por kilogramo, de las fábricas muy eficientes, a los más de 15 litros, de las muy poco eficientes.

Como ya se mencionó anteriormente, el proceso de elaboración de aceituna de mesa “estilo español” consta de varias etapas, lo que genera aguas residuales que poseen diferencias en su composición. Principalmente se generan 3 tipos de aguas de desecho. De esta forma, por cada kilo de aceitunas se generan 0,5 litros de agua residual proveniente del proceso de cocido, al menos 0,5 litros de agua utilizada en el lavado y 0,5 litros de una salmuera proveniente de la fermentación, como lo señala la Tabla 3.1, generando así un volumen total global aproximado de 200.000 m<sup>3</sup> en un año, siendo para Andalucía el volumen total promedio de 600.000 m<sup>3</sup> (Estrada-Cabezas, 2011).

**Tabla 3.1.** Volumen en Litros de los principales tipos de aguas residuales generadas en el proceso de elaboración de aceituna de mesa por kilogramo de olivas producidas (Garrido-Fernández, A. y Fernández-Diez, M. J, 1997).

Proceso	Lejía de cocción	Salmuera de Fermentación	Lavado
Estilo español	0,5	0,5	0,5-2,0
Estilo californiano (oliva verde)	0,5	0,5	0,5-2,0
Estilo californiano (oliva negra)	0,5-2,5	0,5	0,5-3,0
Estilo natural (oliva negra)	-	0,5	-
Sin tratar (oliva verde)	-	0,5	-



La carga contaminante de cada vertido depende de varios factores como, la variedad de la aceituna utilizada, la concentración de sales empleada, la riqueza de la aceituna, etc., de manera que cada vertido puede ser distinto en la composición de los sólidos disueltos, carga orgánica, y demás elementos contaminantes (Kopsidas, 1994).

Estas aguas residuales se caracterizan por poseer una alta carga orgánica, altas concentraciones de sal y compuestos fenólicos. Estos últimos hacen que sea difícil de tratar biológicamente al resistir a la biodegradación y por lo tanto presentan un serio problema al medio ambiente (Segovia-Bravo Et al., 2007, Tuna y Akpiar-bayiziti, 2009).

En la Tabla 3.2 se presentan valores de algunos parámetros característicos de estas aguas residuales (Garrido-Fernández, A. y Fernández-Diez, M. J, 1997).

**Tabla 3.2.** Parámetros característicos de las aguas residuales generadas en el proceso de elaboración de aceituna de mesa “estilo español”.

<b>Parámetro característico</b>	<b>Efluente de cocido</b>	<b>Aguas de lavado</b>	<b>Salmuera de fermentación</b>
pH	9.5-12.0	9.0-11.5	3.8-4.2
NaOH (g/L)	11.0	1.5	-
Polifenoles (g/L)	2.5-4.0	2.5-4.0	4.0-6.0
Conductividad (mS/cm)	11.1-13.0	10.0	50.0-94.0
Azúcares reductores (g/L)	6.0-9.0	6.0-9.0	-
Ácidos libres (g/L)	-	-	3.5-15.0
DQO (gO <sub>2</sub> /L)	9.4-35.0	12.0-35.0	6.9-35.0
SST (g/L)	0.1-3.4	0.03-0.10	0.08-2.0

Se observa en la tabla una mayor presencia de sólidos en suspensión totales (SST) en las aguas residuales provenientes del proceso de cocido y de fermentación, por sobre las aguas de lavado. Sin embargo, todas poseen una demanda química de oxígeno (DQO) similar y muy elevada. Los compuestos fenólicos se presentan en las tres aguas de vertido, pero se presentan en mayor concentración en las salmueras de fermentación, ya que es en el proceso de fermentación mismo donde la mayoría de estos compuestos fenólicos se transforman en hidroxitirosol y tirosol, compuestos más estables, por lo que la concentración de estos en el tiempo aumenta, mientras que los restantes compuestos fenólicos tenderán a desaparecer.

Al ser el agua residual proveniente del procesado de aceituna complicada de tratar y, teniendo características diferentes las aguas de desechos que la conforman, se están desarrollando tratamientos específicos para cada agua residual, para así lograr una mejor depuración, con vistas a la reutilización de estas aguas.

La participación de la salmuera en la carga contaminante generada en las industrias de la aceituna representa un volumen reducido y, sin embargo, su contribución a la carga es muy importante, lo que afirma la necesidad de segregarse y ocuparse de ellas de forma independiente. Con ello, la mayoría de las aguas residuales (80%) portaría tan sólo el 30% de la contaminación, con lo que, posiblemente, con un simple tratamiento físico-químico cumplirían las exigencias de las reglamentaciones que le son aplicables (Garrido A., et al., 1992).

Por un lado, las aguas de desecho provenientes del proceso de cocido se pueden reutilizar para su misma función, sin aumentar en grandes cantidades su carga contaminante y sin alterar la calidad de las aceitunas. Simplemente se añade una cantidad de NaOH (Sánchez Gómez, et al., 2006). Al igual que las aguas del proceso de cocción, las aguas procedentes del proceso de lavado también se pueden reutilizar como aguas de cocido previa adición de sosa. Lo que favorecería la economía circular de la empresa reutilizando las aguas. Pero son las aguas residuales provenientes del proceso de fermentación las que poseen una mayor carga contaminante, contribuyendo aproximadamente con el 80% de la carga contaminante de todo el proceso de elaboración de aceituna de mesa. (Ferrer-Polonio, et al., 2015)

Por lo señalado anteriormente, se dificulta la reutilización del agua residual del proceso de fermentación, agregando que sus altas concentraciones de sales, carga orgánica y la presencia de los compuestos fenólicos, generan problemas para ser tratada en plantas de depuración (EDAR).

Estas aguas residuales son a menudo descargadas directamente a la red de alcantarillado, en aguas superficiales o almacenadas en estanques de evaporación. Existen variadas investigaciones enfocadas a desarrollar tecnologías eficientes para el tratamiento de estas aguas residuales. Principalmente estas tecnologías se basan en la degradación biológica, mediante reactores anaerobios y aerobios, o en un proceso avanzado de oxidación, mediante la utilización del ozono, el reactivo de Fenton o la oxidación electroquímica, entre otros, así como en varias combinaciones de estos procesos. Cabe señalar que la eficiencia, la complejidad y los costos involucrados en estos procesos de

oxidación pueden variar significativamente, siendo esta la principal problemática de la utilización de estos procesos (Beltran, J., et al., 2008).

En la bibliografía se han encontrado diversos estudios con propuestas para el tratamiento de estas aguas mediante procesos con membranas, donde se consigue separar parte de la carga orgánica, reduciendo en algo su salinidad para así lograr tener una salmuera que pueda ser reutilizadas (Garrido, A., et al., 1992)

Sin embargo, debido a las características de los fenoles presentes en esta agua residual, utilizados ampliamente por los sectores farmacéutico, cosmético y de alimentación (De Marco, et al., 2007), por sus favorables propiedades tales como, actividad antiinflamatoria, antimicrobiana y antioxidante, inhibición del daño oxidativo y eliminación de radicales (Bisignano, G., et al., 1999) (Ranalli, A., et al., 2003) (Obied, H.K., et al, 2005). Estos compuestos suelen ser sintetizados por métodos químicos que son responsables de su alto precio. Por lo tanto, si los fenoles se pudieran obtener mediante los procesos de membrana, esto puede conducir a beneficios económicos.

En los procesos de membranas destacan la ultrafiltración (UF), la nanofiltración (NF) y la osmosis inversa (OI). En general, el proceso UF no puede separar los compuestos de bajo peso molecular del agua tan eficientemente como la NF y la OI. Por esta razón, algunos autores han investigado la aplicación de procesos combinados de membrana para el tratamiento de este tipo de aguas residuales. De esta manera, varios documentos encontrados en la literatura (Cassano A., et al., 2011) (Paraskeva C.A., et al., 2007) (Garcia-Castello E., et al., 2010) tratan de combinar estas técnicas para lograr valores de eliminación de DQO de entre el 20% y el 47% y valores de recuperación de compuestos fenólicos totales (TPC) de aproximadamente 45% a 70% (Zagklis D.P., et al., 2015).

### **3.5 Polifenoles**

En la naturaleza existe una amplia variedad de compuestos que presentan una estructura molecular caracterizada por la presencia de uno o varios anillos fenólicos, es decir poseen un grupo  $-OH$  unido a un anillo aromático de 6 carbonos y pueden llevar incorporados en alguno de sus carbonos otras sustancias. Estos compuestos son denominados polifenoles y se originan principalmente en las plantas, sintetizados en gran cantidad, como producto de su metabolismo secundario. Algunos son indispensables para

las funciones fisiológicas vegetales, mientras que otros participan en funciones de defensa ante situaciones de estrés y estímulos diversos.

Los polifenoles se encuentran distribuidos ampliamente en muchas especies vegetales, como semillas de uva, manzana, cacao, corteza de pino, frutas (albaricoques, cerezas, arándanos, granadas), la oliva y en bebidas como en el vino tinto y el té verde. También están presentes en los frutos secos, la canela y en el chocolate.

Existen varias clases de polifenoles que se definen en función del número de anillos fenólicos que poseen y de los elementos estructurales que presentan los anillos. Los principales grupos de polifenoles son: ácidos fenólicos (derivados del ácido hidroxibenzoico o del ácido hidroxicinámico), estilbenos, lignanos, alcoholes fenólicos y flavonoides, como lo muestra la figura 3.4.

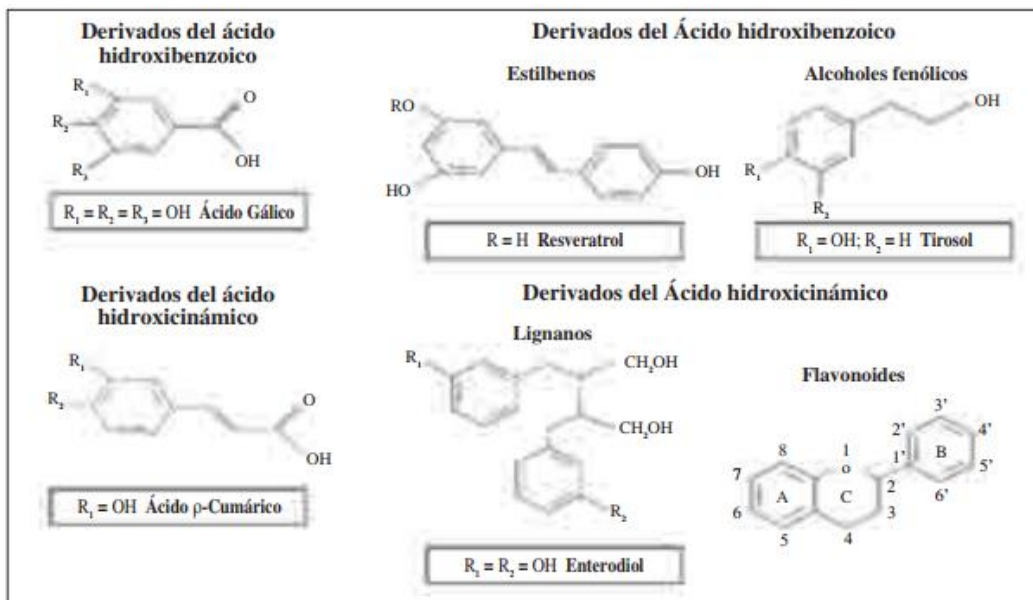
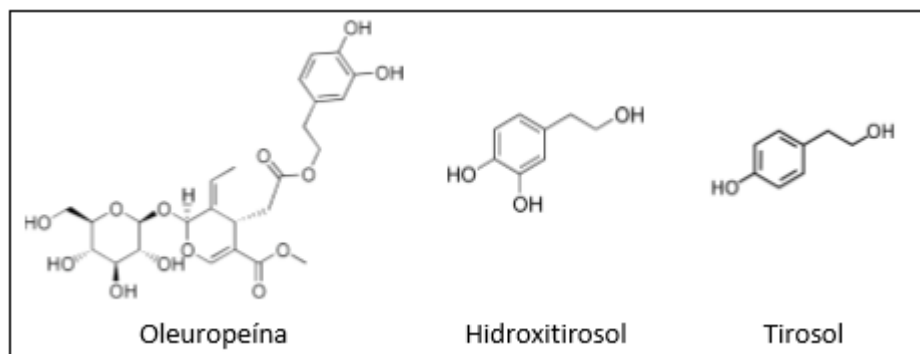


Figura 3.4: Núcleo estructural de los principales grupos de polifenoles

Fuente: (Quiñones M., Miguel M., Aleixandre A., 2012)

En la industria de la oliva, las aguas residuales de todos los procesos de producción que involucran la utilización de esta drupa, tanto para aceite como preparación de aceituna de mesa, poseen una elevada presencia de compuestos fenólicos. En la Figura 3.5 se muestran los principales polifenoles presentes en la aceituna.



*Figura 3.5. Principales polifenoles presentes en la aceituna.*

Fuente: (Carbonell-Alcaina, 2017)

La oleuropeína es el compuesto fenólico que más abunda en las aceitunas, el cual, juntos con otros compuestos fenólicos, se hidrolizan durante el proceso de fermentación, dando lugar a tirosol e hidroxitirosol, presentando ambos compuestos fuertes propiedades antioxidantes, (Cornwell, D.G. y Ma, J., 2008) (Peyrol, J., et al., 2015).

Estos polifenoles, previenen la oxidación de los ácidos nucleicos, proteínas y lípidos, procesos que pueden iniciar enfermedades degenerativas tales como el cáncer, enfermedades del corazón, trastornos dérmicos y el envejecimiento (Middleton E. Jr., et al., 200) (Schroeter H., et al., 2006) (Perez-Vizcaino F., et al., 2009).

Como se mencionó en el apartado 3.4, la presencia de los polifenoles en las aguas residuales tiene un efecto negativo sobre la utilización de los tratamientos convencionales para tratar este tipo de aguas (EDAR), por lo que tratar este tipo de aguas residuales conllevaría un gasto extra, contrastando con la enorme utilidad comercial, ya que son ampliamente utilizados por las industrias farmacéutica, cosmética y alimentaria, por sus características anteriormente mencionadas. Por tanto, la producción, extracción o recuperación de estos compuestos fenólicos se ha convertido en un tema de gran interés.

### **3.5 Procesos de Membrana**

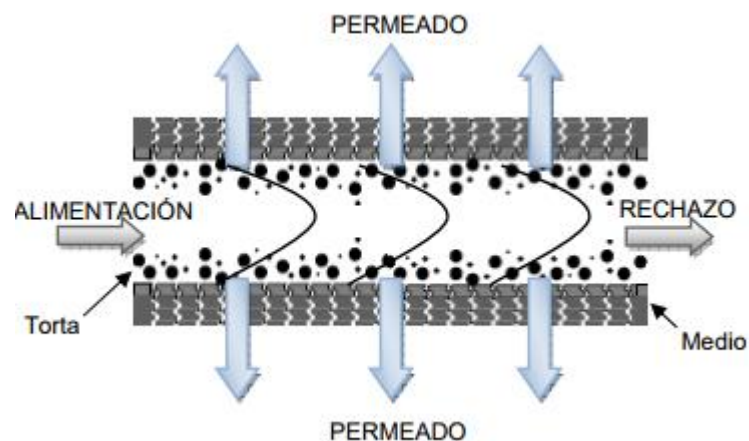
#### **3.5.1. Generalidades y clasificación de los procesos de membrana**

Los procesos de separación de membranas adquirieron con el tiempo un interés significativo para la separación y recuperación de compuestos valiosos de los residuos de alimentos que mostraban ventajas importantes en comparación con las tecnologías

convencionales, que típicamente comprenden diferentes etapas de recuperación, tales como destilación, cristalización, extracción con disolventes (Galanakis, 2012).

Las ventajas de los procesos de membranas incluyen una baja necesidad de energía, sin incorporación de aditivos, condiciones de operación estables eficiencia de separación y fácil escalado, entre otros. Los procesos de microfiltración (MF), UF, NF y OI, se han utilizado con éxito para la recuperación, purificación y concentración de polifenoles de aguas residuales provenientes del procesado de aceitunas y/o derivados (Galanakis, 2012) (Mudimu O.A., et al., 2012). Por ejemplo, combinando dos o más procesos de UF seguido de un paso final NF, para lograr altos niveles de purificación de estas aguas (Cassano A., et al., 2013).

A modo general una membrana semipermeable es una barrera selectiva que separa dos fases, permitiendo el paso de ciertas sustancias y restringiendo el paso de otras de un modo selectivo, lo que permite realizar operaciones de fraccionamiento de diferentes compuestos. La diferencia entre un filtro y una membrana es que esta última trabaja generalmente a flujo de filtración tangencial, permitiendo evitar la acumulación de materia (torta en la superficie de la membrana) y logrando que se trabaje con medios filtrantes de un menor diámetro de poro.

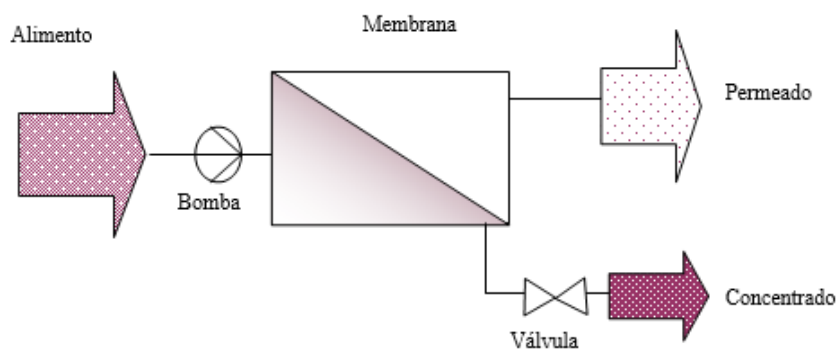


*Figura 3.6. Principio de la filtración tangencial*

Fuente: (Morales-Rodríguez M., 2010)

Estas membranas poseen determinados diámetros de poro, que permiten el paso de pequeñas moléculas dependiendo de su tamaño. La separación también puede existir mediante interacciones por afinidad o repulsión entre las moléculas del soluto y la estructura de la membrana. Este proceso de membranas logra el enriquecimiento o

empobrecimiento de compuestos presentes en la corriente a tratar. En la Figura 3.7 se identifican las corrientes que intervienen en la separación por membranas.

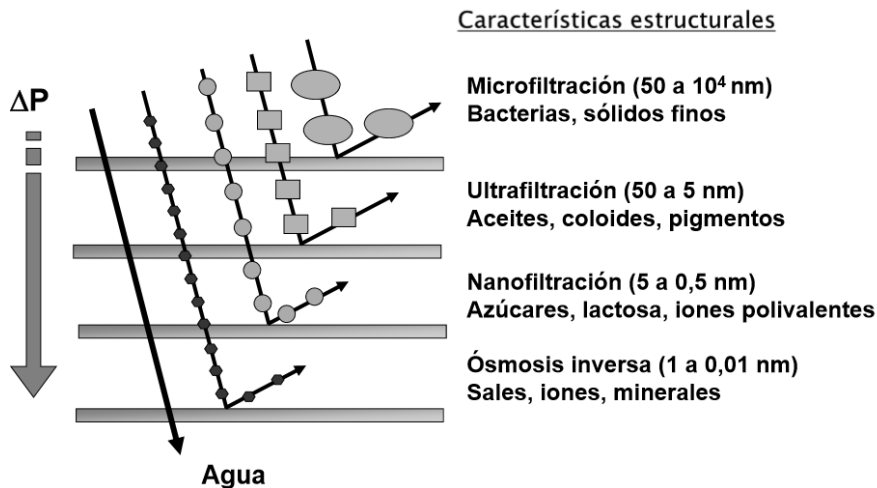


*Figura 3.7: Representación proceso separación por membranas*

*Fuente: Apuntes del Master*

Como se aprecia, la corriente a tratar o alimento se divide en dos corrientes que poseen distinta composición, una corriente denominada permeado que contiene las sustancias que han pasado a través de la membrana y otra corriente denominada rechazo o concentrado que contiene las sustancias que has sido retenido por la membrana.

El transporte a través de la membrana se debe a la acción de una fuerza impulsora que actúa sobre el lado del alimento. Los procesos de membrana más utilizados son aquellos en los que la fuerza impulsora es un gradiente de presión a través de la membrana. Estos procesos son los ya mencionados anteriormente, en la Figura 3.8 se visualizan las diferentes sustancias que separan estos procesos de membrana.



*Figura 3.8. Tipos de procesos de membranas para los que la fuerza impulsora es un gradiente de presión Fuente: Apuntes del Master*

Se presenta a continuación, una breve descripción de estos 4 procesos de membranas.

Microfiltración (MF): este proceso de membrana permite separar partículas relativamente grandes mediante membranas porosas, reteniendo partículas de un tamaño desde 0,05 a 10 micras, operando a presiones entre 0,5 y 2 bar, basándose en el mecanismo de exclusión molecular para el transporte de las partículas. Las membranas pueden ser fabricadas con una gran variedad de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos

Este proceso es ampliamente empleado en la clarificación de zumos, vinos y bebidas, en la esterilización de fármacos, en la concentración de células, así como en el pretratamiento de otros procesos posteriores, como la NF y OI, y en el tratamiento de aguas residuales, como proceso alternativo a los filtros prensa, decantadores, etc

Ultrafiltración (UF): este proceso de membrana permite separar macromoléculas pequeñas entre 1 y 100 nm, operando a presiones entre 0,5 y 5 bar. Las membranas son microporosas y pueden tener origen orgánico e inorgánico. Al igual que el proceso anterior, la UF utiliza como principal principio de separación el mecanismo de exclusión por tamaño.

Se recomienda para cuando se requiera concentrar y separar macromoléculas., Sus principales aplicaciones se centran en la concentración y purificación de corrientes asociadas a diversas industrias (lácteas, alimentos, textiles, metalúrgica, automóviles) y en el tratamiento de aguas residuales y efluentes industriales.



Nanofiltración (NF): este proceso de membrana se enmarca entre la UF y la OI, con un tamaño de poro alrededor de 1 nm. El principio que rige la separación está basado en la exclusión molecular y en el mecanismo de disolución-difusión. Una de sus grandes ventajas es que requiere menores presiones de operación que la OI, y se obtienen mayores rechazos de compuestos orgánicos que en UF.

Su aplicación principal es la separación de iones multivalentes y de componentes orgánicos de bajo peso molecular (200 – 1.000 g/mol), por lo que es ampliamente utilizada en la industria alimentaria y purificación de aguas.

Osmosis inversa (OI): este proceso de membrana prácticamente permite solo el paso del agua y la separación se debe principalmente 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, reteniendo iones monovalentes. Su presión de operación es mucho más elevada a comparación de los procesos ya mencionados, encontrándose entre los 10 a 70 bar.

Su aplicación principal es la purificación de disolventes o concentración del soluto, por lo que su área de utilización es para el tratamiento de aguas residuales, como también está presente en la industria alimentaria y la industria farmacéutica.

A continuación, se presenta un listado con algunas ventajas de los procesos de membranas ya mencionados:

- Bajo coste energético
- Condiciones suaves de operación con respecto a la temperatura por lo que se pueden separar compuestos sensibles a la temperatura
- Posibilidad de operar en continuo
- Gran adaptabilidad a diversas aplicaciones, debido a que existen variadas membranas con propiedades muy diferentes
- No se incorporan productos químicos externos a la disolución a tratar
- Son instalaciones compactas y automatizables con posibilidad de cambio de escala
- Al ser los equipos modulares, facilidad de montaje, desmontaje y operación
- Tiene la posibilidad de ser combinado con otros procesos (procesos híbridos).

### 3.5.2 Ultrafiltración

El principio de la UF es la separación física, donde es el tamaño de poro de la membrana lo que determina hasta qué punto son eliminados los sólidos disueltos, la turbidez y los microorganismos. Las sustancias de mayor tamaño que los poros de la membrana son retenidas totalmente. Las sustancias que son más pequeñas que los poros de la membrana son retenidas parcialmente, dependiendo de la formación de torta en la superficie de la membrana.

Las membranas de UF son de tipo asimétrico y están formadas por una capa activa muy delgada (entre 0,1 – 1  $\mu\text{m}$ ), constituida por poros pequeños. Esta capa activa está soportada sobre una subestructura porosa que posee mayor espesor y porosidad, siendo la que proporciona la resistencia mecánica a la membrana. Esta estructura asimétrica permite que este proceso presente una elevada permeabilidad.

Para la UF, el gradiente de concentración causado por la acumulación de sustancias de alto peso molecular, en el líquido adyacente a la membrana, es despreciable. En ausencia de fenómenos de incrustación superficial el flujo de permeado  $J$ , se rige por la ley de Darcy, la cual será mencionada en el apartado 3.7.2.

Uno de los mayores obstáculos que dificulta la aplicación de este proceso es el fenómeno de descenso de la densidad de flujo de permeado con el tiempo debido al ensuciamiento. El ensuciamiento, al disminuir la velocidad de producción de permeado, incrementa la complejidad de las operaciones con membranas, dado que el sistema ha de ser detenido frecuentemente para someterlo a operaciones de limpieza que reestablezcan la densidad de flujo de permeado. El ensuciamiento de membranas de ultrafiltración se debe a varios mecanismos que pueden actuar juntos o separados, los cuales se mencionaran más adelante.

Esta tecnología puede ser aplicada en diferentes ámbitos de depuración aguas residuales urbanas o industriales, incluso puede ser muy útil como potabilización de aguas menos cargadas. Entre sus aplicaciones se encuentra el tratamiento previo del agua de alimentación de proceso de NF y OI, ya que con este proceso se pretende cuidar las membranas de los procesos posteriores, prolongando la vida útil de estas membranas y reduciendo los costes operativos.

### 3.5.3 Nanofiltración

El proceso de NF es una técnica relativamente reciente, teniendo su origen en la década de los 70 del siglo XX y teniendo su primera aplicación industrial a mitad de los años 80. En sus inicios se clasificó en el campo de la OI, ya que simplemente eran consideradas membranas de selectividad inferior a las membranas de OI, presentando fugas de retención de iones y por lo tanto al principio tuvieron un interés limitado.

Las membranas de NF poseen tamaño de poros típicamente de 1 nm, que corresponde al umbral de corte molecular (MWCO) de 300-500 Da y su presión de operación oscila entre 5-15 bar.

Una de las características distintivas de las membranas de NF con respecto a las membranas de OI son los bajos rechazos de iones monovalentes, manteniendo un alto rechazo de iones divalentes y flujos más altos en comparación a las membranas de OI, debido a su ligera carga superficial. Estas propiedades han permitido que las membranas de NF puedan ser utilizadas en diversas aplicaciones en muchas áreas, especialmente para potabilización de agua y tratamiento de aguas residuales, así como en las industrias farmacéutica, biotecnológica y alimentaria. En la Tabla 3.3, se puede apreciar las distintas aplicaciones en las cuales se utiliza este proceso.

**Tabla 3.3.** Principales aplicaciones del proceso de nanofiltración

<b>Industria</b>	<b>Aplicación</b>
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

Química	Reutilización de agua 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

Este proceso de membrana toma en cuenta a la vez los fenómenos de difusión para describir el flujo de disolvente y de soluto e interviene el mecanismo de Donnan en la retención de solutos eléctricamente cargados (AWWA, 1998).

Fenómeno de difusión: 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. Este mecanismo de transporte a través de membranas implica tres pasos:

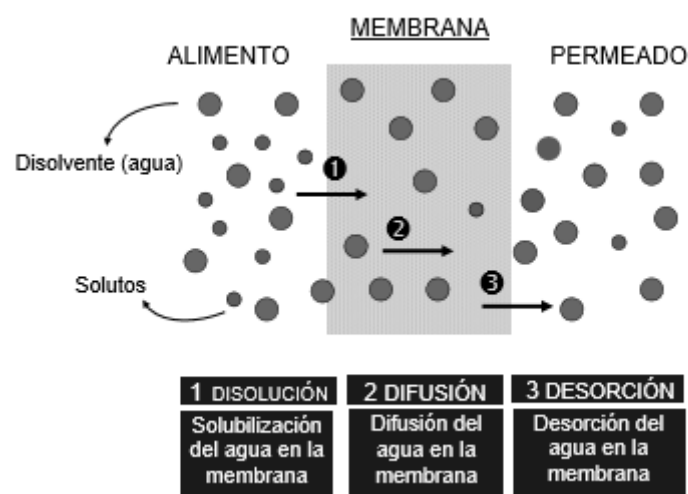


Figura 3.9: transporte a través de membrana

Fuente: (Cuartas-Uribe B.E., 2005)

Como se puede apreciar en la figura 3.9, algunos componentes determinados de la corriente alimento se disuelven en la membrana, debido a su afinidad química hacia el material del cual está compuesta la membrana, para luego difundir, por acción de la fuerza impulsora, a través de la matriz de la membrana (Nunes, S.P. y Peinemann, K. V., 2006).

En general los procesos de adsorción y desorción no influyen en la tasa general de transporte de las moléculas a través de la membrana, por lo tanto, en el proceso, la velocidad de permeado está limitada sólo a la difusión de las sustancias a través de la membrana, sin contar cuando se implican reacciones químicas o en la difusión de gases a través de los metales, donde las velocidades de adsorción-desorción son lentas y por lo tanto tienen gran influencia (Fierro D., et al., 2012)

Mecanismo de exclusión de Donnan: este mecanismo tiene un importante efecto sobre el mecanismo de transporte cuando la membrana presenta cargas en su superficie, ya que describe los equilibrios y las posibles interacciones entre la membrana, una especie cargada y la interfase de la membrana cargada.

La carga de la membrana se origina a partir de la disociación de grupos ionizables en la superficie de la membrana y desde dentro del poro de la estructura de la membrana. Estos grupos pueden ser de origen ácido o básico, dependiendo del material de fabricación de la membrana. Esto le infiere carga a la membrana, por lo que las partículas con carga opuesta a la de la membrana serán atraídas, mientras que las de igual carga se repelerán.

El proceso de NF es capaz de generar permeado de alta calidad y posee una excelente capacidad de eliminación de contaminantes, además la disminución de precios de las membranas de NF, el menor consumo de energía y una mayor vida útil de estas en comparación con las membranas de OI está haciendo que sean más utilizadas y estudiadas.

En cuanto a las aplicaciones de la NF, éstas son variadas pero las más destacadas son las siguientes:

- Desalinización de productos lácteos.
- Recuperación de proteínas hidrolizadas.
- Concentración de azúcares.
- Purificación de tinturas y pigmentos solubles.
- Purificación de agua: ablandamiento,

- Decoloración y eliminación de microcontaminantes.
- Eliminación de pesticidas de las aguas subterráneas.
- Eliminación de metales pesados de las aguas residuales.
- Reciclaje de aguas residuales en lavanderías.
- Eliminación de nitratos

### 3.5.4 Parámetros característicos de los procesos de membranas

Como en todo proceso de membrana, en UF y NF, intervienen tres corrientes El principal objetivo es impedir el paso de los componentes que se desean eliminar (selectividad), mientras que el resto de componentes deben atravesar la membrana con un flujo de permeado adecuado (rendimiento).

La fuerza impulsora para el transporte del permeado es la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana, denominada presión transmembranal (PTM), que se define como:

$$PTM = \frac{P_A + P_R}{2} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $P_A$  es la presión del agua de alimento y  $P_R$  la presión del rechazo, siempre y cuando el permeado este a presión atmosférica.

El transporte de disolvente en procesos NF se efectúa a través de membranas porosas. Por tanto, dicho transporte sigue los principios básicos que describe la ley de Darcy:

$$J = L_p \cdot (\Delta P + \Delta \pi) = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_t} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde  $J$  es la densidad de flujo de permeado,  $\Delta P$  la presión transmembranal ( $\Delta P$  o PTM),  $\Delta \pi$  la presión osmótica,  $\mu$  la viscosidad del permeado,  $R_t$  la resistencia hidráulica total de la membrana y el parámetro  $L_p$  de la ecuación el coeficiente de permeabilidad de la membrana. Esta densidad de flujo de permeado se expresa como volumen de permeado por unidad de superficie de membrana activa por tiempo como se indica en la Ec. 3.

$$J = \frac{\text{Volumen de permeado}}{\text{Área de membrana} \cdot \text{tiempo}} \quad \text{Ec.3}$$

El coeficiente de rechazo  $R$ , determina la capacidad de la membrana para retener un determinado compuesto  $i$ , mediante la siguiente expresión:

$$R_i = \frac{C_{i,A} - C_{i,P}}{C_{i,A}} = 1 - \frac{C_{i,P}}{C_{i,A}} \quad \text{Ec. 4}$$

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. Este coeficiente se puede presentar en porcentaje o tanto por uno.

El factor de conversión o índice de recuperación  $\eta$ , se define como un rendimiento mediante la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{Q_P}{Q_A} \quad \text{Ec. 5}$$

La corriente deseada de la separación puede ser tanto, el permeado como es el caso del proceso de purificación de agua o el rechazo. En el caso de extracción de proteínas del lactosuero o concentración de zumos.

Finalmente se encuentra el Factor de reducción de volumen FRV y el Factor de concentración FC, el primero designa la reducción de volumen o de masa que se consigue en el concentrado. El factor de reducción de volumen se diferencia según se trate de un proceso en continuo o por lotes, sus expresiones se presentan a continuación:

$$FRV_{cont} = \frac{Q_A}{Q_R} \quad FRV_{lotes} = \frac{V_A}{V_R} \quad \text{Ec. 6}$$

Mientras que el FC determina el nivel de concentración que se alcanza en la corriente de rechazo, definida como:

$$FC = \frac{C_{i,R}}{C_{i,A}} \quad \text{Ec. 7}$$

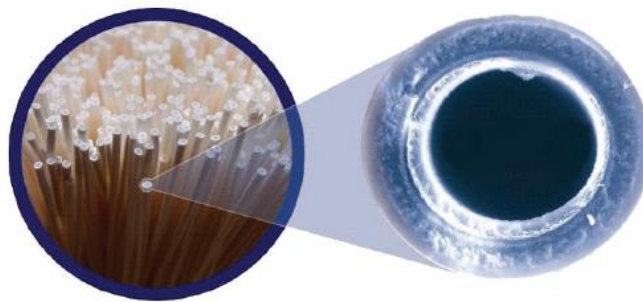
Donde  $C_{i,R}$  es la concentración del componente  $i$  en el rechazo y  $C_{i,A}$  la concentración del componente  $i$  en el alimento.

Si el componente considerado es totalmente retenido por la membrana, el FC será igual al FRV.

### 3.5.5 Tipos de configuración de membranas

Las membranas pueden fabricarse en forma de láminas planas, tubulares o del tipo denominado fibra hueca (“hollow fiber”).

Membranas de fibras huecas: son estructuras tubulares con 0,1-1.0 mm de diámetro externo y 50 mm de diámetro interno, dimensiones que son un orden de magnitud inferior a las denominadas membranas tubulares. La mayoría de ellas son de tipo anisótropo, donde la estructura responsable de la separación se dispone en la superficie externa o interna de la fibra. (Figura 3.10)



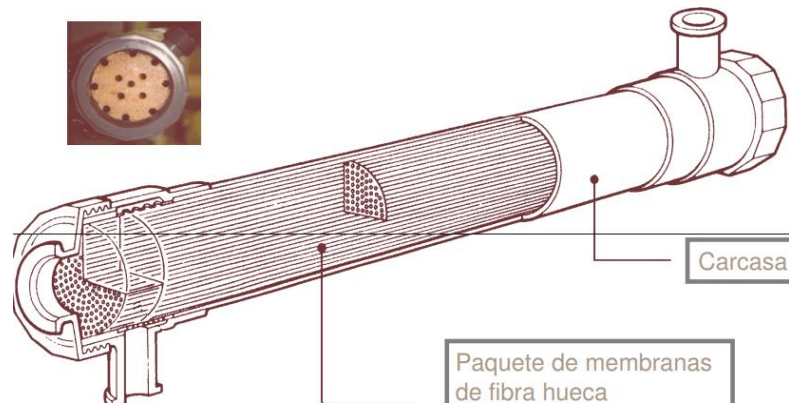
*Figura 3.10: Membranas de fibra hueca*

Fuente: (Aguas del mare Nostrum, 2010)

Las fibras huecas se disponen en módulos compactos con mayor superficie filtrante que los módulos de láminas planas y de membranas tubulares, permitiendo separaciones más eficientes.

Estos módulos (Figura 3.11) pueden llegar a tener una estructura semejante a los intercambiadores de calor multitubulares, de 70 cm de longitud y 8 cm de diámetro donde se alojan entre unas 500 a 2000 membranas del tipo fibra hueca.





*Figura 3.11: Módulo de fibra hueca*

Fuente: (Aguas del mare Nostrum, 2010)

El desarrollo de materiales para la fabricación de membranas que permitan separaciones eficientes y su disposición en configuraciones o módulos de fácil instalación y sustitución que puedan agruparse para lograr conseguir superficies filtrantes de elevados valores de  $m^2$ , ocupando volúmenes aceptables, han sido los hechos que han condicionado la utilización de estas membranas a escala industrial.

Membranas planas:

Pueden ir en módulos donde la membrana sigue configurada en un formato plano o en módulos de membranas enrolladas en espiral, siendo este último una estructura compleja donde monta una membrana plana con un separador interno de las paredes de la membrana, para luego enrollar en espiral alrededor del tubo colector de permeado, como se indica en la figura 3.12.

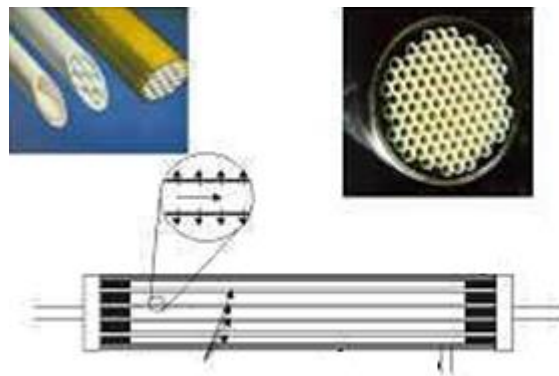


*Figura 3.12: configuración en espiral de membranas planas*

Fuente: (Panachlor, 2014)

Membranas tubulares: están constituidas por un soporte poroso de papel o fibra de vidrio sobre el que se deposita la superficie filtrante. También se construyen en materiales cerámicos. Estas membranas no son membranas autosuficientes, están situadas dentro de un tubo, hechas de un tipo especial de material. Este material es la capa que sostiene a la membrana.

Las membranas tubulares tienen un diámetro de 5 a 15 mm. Debido al tamaño de la superficie de la membrana, no es probable que las membranas tubulares se obstruyan. Un inconveniente de las membranas tubulares es que la densidad del empaquetamiento es baja, lo que resulta en un mayor precio por módulo. (Figura 3.13)



*Figura 3.13: Configuración membrana tubular*

Fuente: (Lenntech)

Los módulos tubulares suelen tener longitudes de 13 cm – 20 cm, con 4 – 6 membranas de 0.5 cm – 1 cm de diámetro, dispuestas en su interior. La velocidad de circulación de la alimentación por el interior de las membranas es de 2 m/s – 6 m/s, lo que se traduce en pérdidas de carga de 14 – 21 kPa por módulo. El consumo de energía de las plantas que utilizan este tipo de módulos es del orden de 0,8 – 2.5 kWh/100 L permeado.

### **3.5.6 Disminución del 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 paso del tiempo debido a diversos factores, como son la polarización por concentración y el ensuciamiento de las membranas.

Polarización por concentración: El ensuciamiento por formación de capa gel (o capa límite) es un fenómeno asociado a la polarización por concentración. En general estos fenómenos ocurren sobre la membrana durante su tiempo de funcionamiento, lo que altera el flujo continuo de permeado que atraviesa la membrana.

El fenómeno de polarización por concentración se debe a la acumulación de moléculas sobre de la capa límite de la membrana. Este fenómeno proporciona una resistencia adicional al flujo a través de la membrana y, por lo tanto, aumenta los costes de operación. También afecta negativamente a la calidad de la corriente de permeado al haber mayor concentración de soluto en la superficie de la membrana.

La concentración de la capa gel depende de la concentración de partículas en el alimento, siendo constante para unas determinadas condiciones de operación. 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 la Figura 3.14 se encuentra una representación esquemática de los fenómenos de polarización por concentración, El flujo difusivo de componente  $i$ , generado por el 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, donde  $C_{im}$  corresponde a la concentración de las moléculas sobre la membrana, siendo más alta que la concentración en el alimento.

Una polarización de la concentración elevada aumenta la presión osmótica en el lado de la alimentación, lo que también contribuye a la disminución del flujo de permeado. Además, si la concentración  $C_{im}$  es elevada se favorecerá la difusión del componente  $i$  a través de la membrana, lo que se produciría una disminución del coeficiente de rechazo.

Este fenómeno depende de las condiciones de operación y no del tiempo de utilización de la membrana. La manera más sencilla de evitar la polarización es aumentando la velocidad tangencial de paso de la alimentación, de tal forma que las turbulencias generadas arrastren a las sustancias depositadas en la superficie de la membrana (Zuriaga-Agustí, 2010).

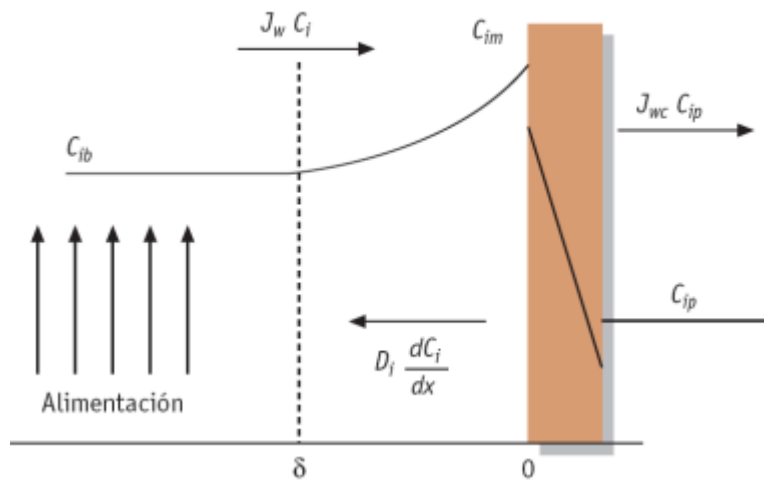


Figura 3.14. Proceso de polarización por concentración

Fuente: (Zuriaga-Agustí, 2010)

En la figura 3.15 se muestra una curva de la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo, donde se distinguen 3 zonas. La zona I corresponde con un rápido descenso inicial de la densidad de flujo de permeado. La zona II representa un descenso gradual que se prolonga durante un tiempo significativamente más prolongado que la zona I. Finalmente, la zona III corresponde a la densidad de flujo de permeado estacionaria.

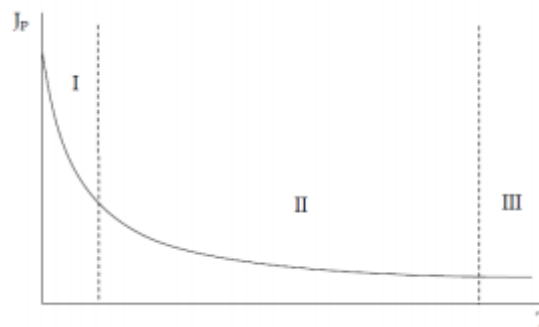


Figura 3.15: Representación esquemática de las tres etapas de descenso de la densidad de flujo de permeado con el tiempo Fuente: (Romer-González J.F., 2010)

El rápido descenso inicial de la densidad de flujo de permeado se debe al taponamiento repentino de los poros de la membrana, lo que provoca un descenso de la densidad de flujo de permeado (J).

La formación de la capa gel en la superficie de la membrana sucede con después de la obstrucción de los poros, siendo un proceso más lento que el anterior. La resistencia entregada por la capa, aumenta mediante aumenta su espesor.

La densidad de flujo de permeado estacionaria se alcanza cuando el espesor de la capa gel ha alcanzado su espesor máximo. Este espesor viene determinado por los parámetros de operación y aumenta con la PTM aplicada.

Ensuciamiento: El fenómeno de ensuciamiento (o “fouling”), está determinado por las interacciones que se producen entre las moléculas que causan el ensuciamiento y la superficie de la membrana. Las características del efluente a tratar, el tipo de membrana utilizada y su configuración y las condiciones de operación de los procesos de membrana, tales como la presión transmembranal (PTM) y la velocidad tangencial influyen sobre esta interacción (Wang, C., et al., 2012).

Dependiendo el mecanismo de ensuciamiento que presente la membrana, el ensuciamiento se puede presentar de las siguientes diversas formas:

Ensuciamiento por adsorción: interacción específica entre la membrana y los solutos. Se puede producir en la superficie de la membrana o en los poros.

Ensuciamiento por bloqueo de poros: los solutos bloquean y obstruyen los poros de la membrana, dependiendo del tamaño de las partículas estos poros serán parcial o totalmente bloqueados.

Ensuciamiento por formación de torta: es el resultado de todos los ensuciamientos ya mencionados, la deposición de partículas solididad insolubles sobre la superficie de la membrana hace que crezca una capa, produciendo un taponamiento reversible e irreversible de los poros de la membrana. Por lo general esta capa está causada por partículas de mayor tamaño que los poros de la membrana.

Cuando se presenta un ensuciamiento reversible en la membrana, la capacidad de recuperar la permeabilidad es fácil mediante un aclarado con agua. Por otro lado, cuando se presenta un ensuciamiento del tipo irreversible, la recuperación de la permeabilidad de la membrana es más complicada, ya que se necesitaría de una limpieza química, cuyo uso reiterado podría afectar las características físicas y químicas de la membrana (Gallego-Ocampo, 2011)

Hay que tener en cuenta que, aunque se han realizado diversos estudios sobre los mecanismos de ensuciamiento, aun así, sigue siendo difícil de predecir el mecanismo que se genera en una operación de membrana. El mecanismo de ensuciamiento puede cambiar de uno a otro proceso de membrana.

### **3.5.7 Limpieza de membranas**

Cuando se producen cambios en los parámetros de operación, ya sea en la presión transmembranal para mantener el mismo caudal de permeado o en la densidad de flujo de permeado en el paso de sales, se debe programar cuanto antes una limpieza con el fin de recuperar la situación original.

Al encontrarse variaciones en torno al 10% a 15 % del valor de estos parámetros operacionales, ya se debiera realizarse una limpieza. Si no se realizara, podrían alcanzarse grados irreversibles de ensuciamiento o daños en la estructura de la membrana.

La limpieza óptima, será la que cause el menor daño a la membrana y consiga la eficacia máxima de limpieza, la cual dependerá de la elección del agente de limpieza, ya que es función del material de la membrana, así como del tipo de sustancias depositadas sobre la misma las cuales generan el ensuciamiento (Al-Amoudi A. y Lovitt R., 2007).

Existen técnicas de limpieza muy efectivas que deben aplicarse cuando se presentan problemas de precipitaciones y/o ensuciamientos para reestablecer las condiciones de flujo iniciales. Los métodos de limpieza de membranas se clasifican en métodos físicos y químicos, en función de la utilización o no de productos químicos.

Métodos químicos de limpieza: son los métodos más utilizados a nivel industrial por su elevada eficiencia con respecto a los métodos de limpieza físicos. Los métodos químicos como dice su nombre se basan en la acción específica de un determinado reactivo químico sobre las moléculas de suciedad presente en la superficie de la membrana y las adsorbidas por la membrana.

Este tipo de métodos resulta a veces eficaz contra la eliminación del ensuciamiento irreversible ocasionado. Para la limpieza por este método se utilizan agentes químicos como ácidos, álcalis, surfactantes, desinfectantes o combinaciones de ellos, causando reacciones de hidrólisis, peptización, saponificación y solubilización.

Métodos físicos de limpieza: estos métodos se basan en la aplicación de esfuerzos mecánicos para eliminar las partículas de suciedad en la superficie de la membrana (ensuciamiento reversible). La ventaja principal de estos métodos reside en que no se utilizan reactivos químicos con lo que el impacto sobre el medio ambiente de los efluentes generados en el proceso de limpieza es menor. Esto también implica una degradación menor de las membranas, aunque su eficacia de limpieza es menor. Son métodos más rápidos que los procedimientos químicos.

Los principales métodos físicos son:

-Contralavado o “backflushing”, revertiendo el flujo, es decir aplicando presión por el lado del permeado.

-Aireación: mediante la introducción periódica de aire en el mismo sentido de flujo de alimento, permitiendo el debilitamiento de la capa de suciedad situada sobre la membrana.

-Promotores de turbulencia: para mejorar las condiciones hidrodinámicas en las cercanías de la superficie de la membrana, lo que permite favorecer el fenómeno de transferencia de masa y por ende se reduce el fenómeno de polarización por concentración.

-Ultrasonidos: los cuales se fundamentan en el fenómeno de cavitación, por el cual las burbujas de aire formadas colapsan emitiendo energía, lo que permite la limpieza de la membrana. La eficacia de este método depende de la potencia y frecuencia de los ultrasonidos.

## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 4.1 Proceso propuesto

Mediante la revisión bibliográfica de los procesos para la recuperación de los compuestos fenólicos de la salmuera residual de fermentación provenientes tanto de la producción de aceituna de mesa como de la producción de aceite de oliva; se ha propuesto una configuración de dos procesos de membranas, la ultrafiltración y la nanofiltración.

En la figura 4.1 se presenta el diagrama de flujo del proceso propuesto, identificando las corrientes y los procesos.

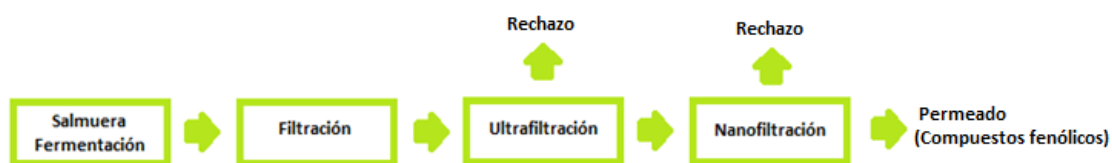


Figura 4.1. Diagrama proceso propuesto

Filtración: 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 sólidos de mayor tamaño, que acompañan a dichos efluentes, como son residuos de pulpa de aceitunas y restos de huesos.

Ultrafiltración: en esta etapa 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.

Nanofiltración: en esta etapa se trataba este permeado obtenido en la etapa anterior 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 del agua residual.



### **4.1.1 Agua residual utilizada**

El agua residual utilizada corresponde a la salmuera procedente del proceso de fermentación de aceitunas de mesa estilo español, suministradas por una industria de envasado de aceitunas de mesa ubicada en la Comunidad Valenciana.

Principalmente estas aguas residuales se caracterizan por tener una tonalidad amarillenta, en sobrenadante, que corresponde principalmente a restos de la aceituna y grasa, y una tonalidad entre amarillo oscuro y café claro en el líquido, como se observa en la figura 4.2



*Figura 4.2. Muestras de agua residual de salmuera procedentes del proceso de fermentación de aceitunas de mesa estilo español*

Posee una alta conductividad, un carácter ácido (con un pH alrededor a 4) y una elevada carga orgánica, tanto en suspensión como disuelta.

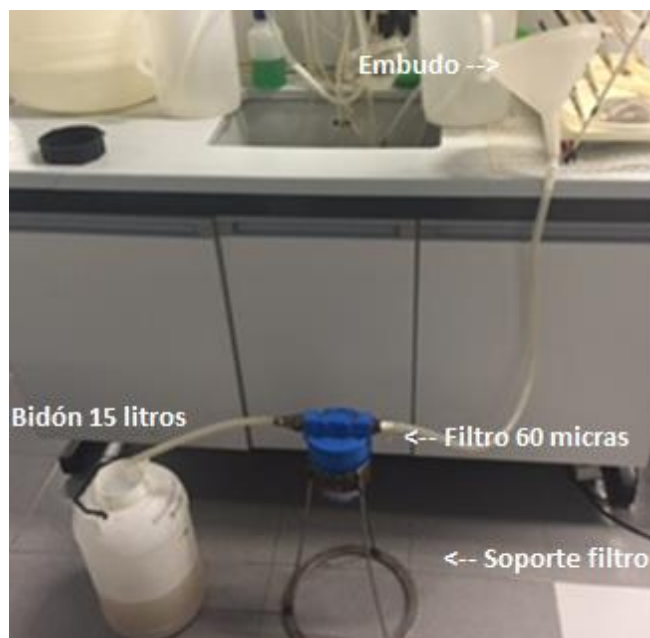
## **4.2 Equipos y montaje experimental**

El desarrollo experimental que se presenta, se realizó en el laboratorio de medio ambiente perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universitat Politècnica de València (España).

### **4.2.1 Equipo de filtración**

Como se mencionó en el apartado 4.1, el objetivo de la filtración es eliminar las partículas de gran tamaño presentes en el agua residual de la salmuera de fermentación para proteger las membranas del proceso de ultrafiltración y prolongar su vida útil. Estas

partículas son mayoritariamente restos de piel, pulpa y hueso de aceituna. La unidad de filtración utilizada es muy sencilla y se presenta en la Figura 4.3.



*Figura 4.3. Equipo de filtración utilizado*

Como se observa en la figura, la unidad de filtración consta de un filtro de carcasa de 60 micras con cabezal y tuerca de polipropileno y vaso transparente de estireno acrilonitrilo (BWF, Alemania), el bombeo se realizó mediante diferencia de altura, recogiendo el filtrado en un bidón de 15 litros.

#### **4.2.2. Planta piloto de ultrafiltración**

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, se persigue reducir el ensuciamiento de la membrana de nanofiltración. La corriente deseada en este proceso es el permeado.

En la Figura 4.4 se presenta el diagrama de flujo de la planta piloto de nanofiltración utilizada en los ensayos con membranas.

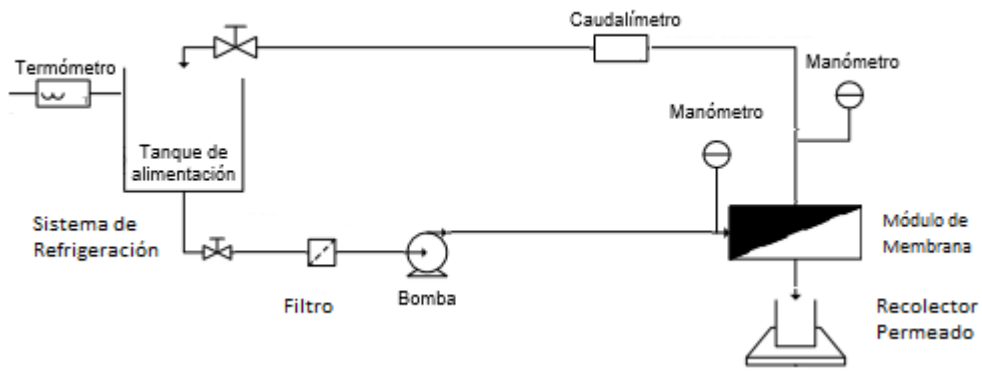


Figura 4.4. Diagrama de flujo de la planta piloto de ultrafiltración

En la Figura 4.5 se aprecia una fotografía de la planta piloto tal como se encuentra dispuesta en el laboratorio.

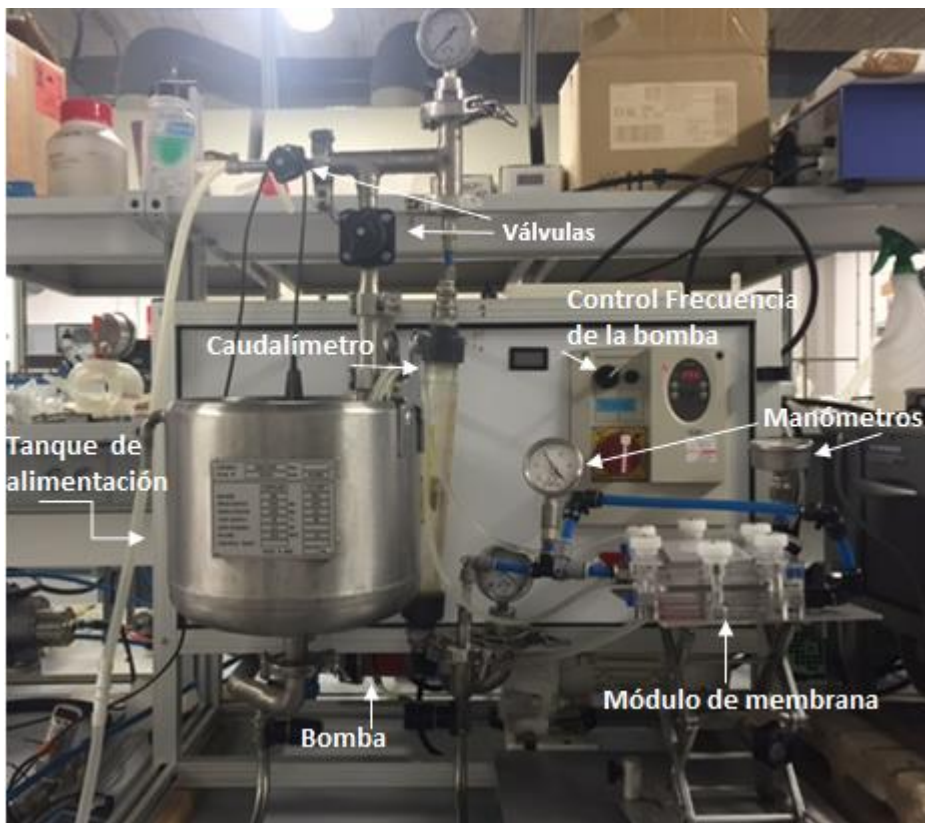
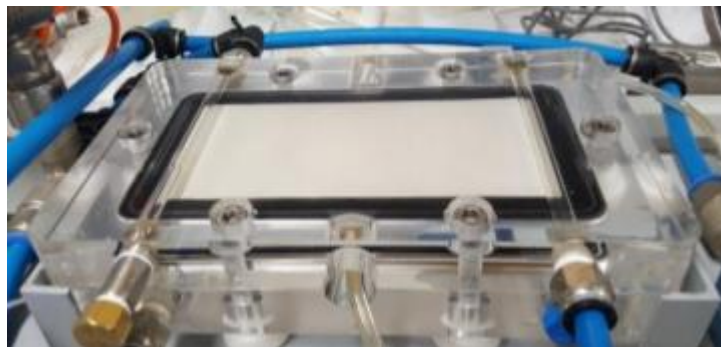


Figura 4.5. Planta piloto de ultrafiltración

Como se aprecia en las Figuras 4.4 y 4.5, la planta piloto está constituida por un tanque de alimentación con capacidad aproximada de 9 litros donde se coloca el alimento.

La planta posee un panel donde se regula la frecuencia de la bomba y junto a una válvula en la línea del rechazo, a la salida del tanque, se regula el caudal de operación.

Una vez puesta en marcha la planta, la alimentación pasa por un filtro de seguridad (filtro de cartucho de 1 pulgada de diámetro), que retiene las partículas de mayor tamaño como medida preventiva a continuación, el fluido entra en la bomba de impulsión, la cual proporciona la presión de operación que requiere el sistema (la bomba está protegida por una válvula de seguridad para evitar sobrepresiones). El fluido continúa hacia el módulo de membrana, pasando por un manómetro. Al salir, el rechazo pasa a ser el alimento de la segunda membrana presente en el módulo. Finalmente, el rechazo de la segunda membrana pasa por un manómetro el cual registra la presión de salida y luego retorna al tanque de alimentación. Por otra parte, el permeado de obtenido de ambas membranas es recolectado y refrigerado para su futuro uso.



*Figura 4.6. Módulo Rayflow de filtración con dos membranas*

El módulo de membrana de filtración plano, Rayflow de ORELIS se presenta en la figura 4.6. Este módulo abarca dos membranas (Figura 4.6), con una superficie activa de cada membrana de  $0.001 \text{ m}^2$ . A continuación, se presenta una tabla con las características de las membranas de UF empleadas.

**Tabla 4.1** Características membrana de ultrafiltración

Membrana	Geometría	Material	MWCO (kDa)	Flujo de permeado ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ )
UP005	Plana	Polietersulfona	5	>30

MWCO: umbral de corte molecular, determinado a 3 bares y 20°C

La Figura 4.7 muestra una fotografía de las membranas de UF empleadas, son dos recortes similares de la membrana porosa, la finalidad de utilizar dos membranas es netamente para agilizar el pretratamiento.



*Figura 4.7. Membranas de ultrafiltración UP005*

Durante los ensayos se estudia la evolución del flujo de permeado con el tiempo, midiéndolo a partir de la medida del tiempo necesario para llenar un volumen determinado en una probeta. El permeado era recogido en un recipiente separado para su paso posterior por la NF.

#### **4.2.3 Plantas de laboratorio empleadas en el ensayo de nanofiltración**

En esta etapa se pretende obtener una corriente lo más enriquecida posible en compuestos fenólicos, por lo que se busca separar lo máximo posible los compuestos

fenólicos del resto de materia orgánica contenida en el permeado de la ultrafiltración, que es el alimento de esta etapa.

Se ensayaron dos membranas de configuración diferente; una membrana de fibra hueca, la cual se denominará como M1 y otra membrana plana, la cual será M2. Al ser membranas presentadas en módulos diferentes, se utilizaron dos plantas de nanofiltración diferentes.

#### 4.2.3.1 Planta de laboratorio NF 1

La primera fue la utilizada con la membrana M1. La Figura 4.8 muestra el diagrama de flujo, siendo la Figura 4.9 una fotografía de la planta.

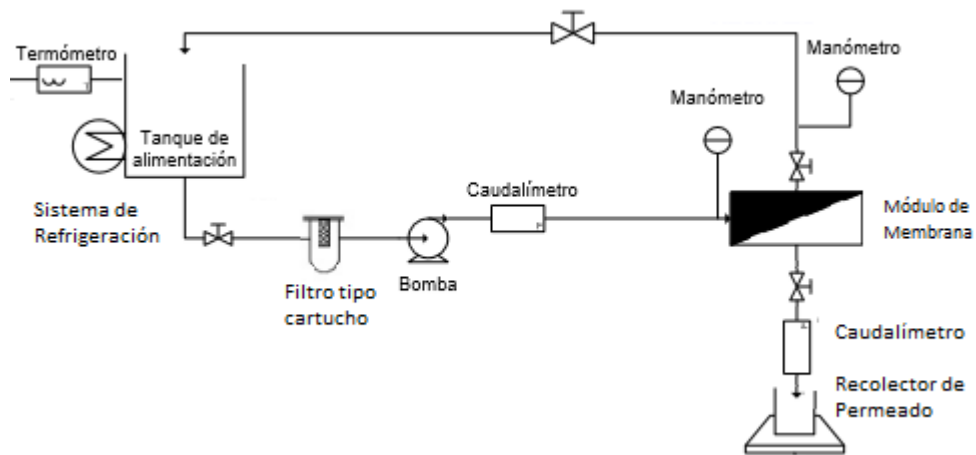
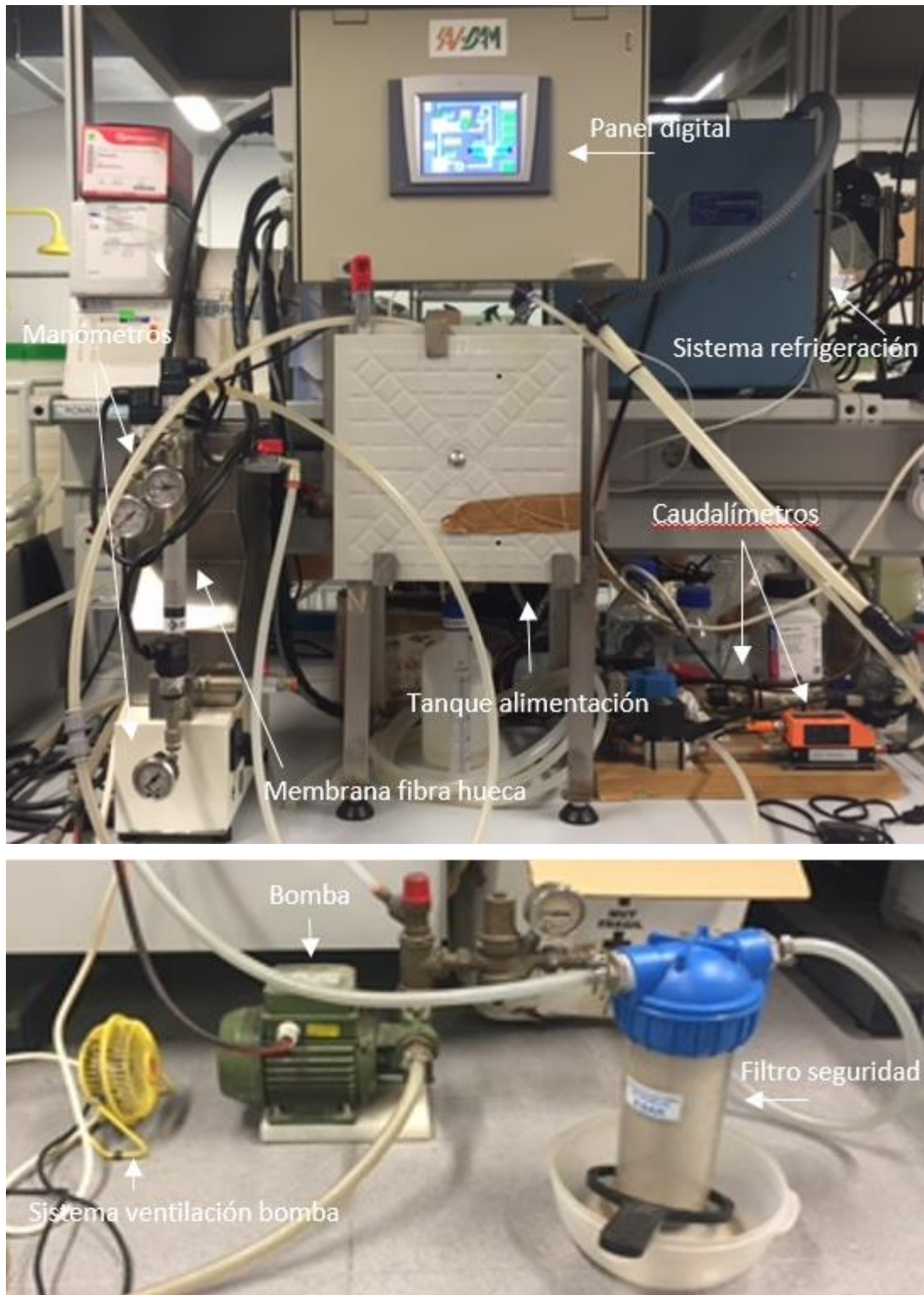


Figura 4.8 Diagrama de flujo planta piloto nanofiltración NF1





*Figura 4.9. Planta piloto de nanofiltración NF1.*

Realmente se trata de una planta de UF, denominándose en este Trabajo Fin de Máster como de NF por las características de la membrana ensayada.

El montaje dispone de un depósito de alimentación de unos 7 litros aproximadamente, un serpentín de un equipo de refrigeración, un filtro de seguridad y una bomba de desplazamiento positivo que opera a un máximo 2,5 bar, dos caudalímetros digitales, dos manómetros, un panel de control que señala los parámetros de operación donde figuran las presiones, una válvula de compuerta manual para regular el caudal de rechazo y un sensor de temperatura.

La superficie activa total de membrana para este módulo es de 0.07 m<sup>2</sup>. En esta planta, la membrana ensayada fue la M1 cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 4.2. Cabe señalar que el modulo utilizado fue uno para planta piloto.

**Tabla 4.2.** Especificaciones de la membrana 1

Membrana	Geometría	Composición capa activa	MWCO (Da)	Presión máxima de operación (bar)	Permeabilidad (L·h <sup>-1</sup> ·m <sup>2</sup> ·bar <sup>-1</sup> )
M1	Fibra hueca	polietersulfona	1000	6	10

- Determinado según el fabricante para un área de 40 m<sup>2</sup>.

Esta membrana se encuentra en el límite de UF/NF por tener un MWCO de 1000 Da, por lo que tiene características de una membrana de UF densa o de una membrana de NF abierta, se destaca en otros trabajos su alta retención de materia orgánica natural (NOM), formada a partir de plantas y animales, con reducción limitada de sales.

Si bien este tipo de membranas es muy adecuada para la producción de agua potable a partir de aguas superficiales, también se le atribuye aplicaciones en efluentes de tratamiento de aguas residuales industriales, como por ejemplo los efluentes textiles, por lo que su comportamiento frente a la salmuera de fermentación resultara interesante.

Como se ha comentado, esta planta presenta un panel digital, donde se presenta el diagrama de la planta y los parámetros de operación, tales como presiones (de entrada,



salida y transmembranal), temperatura y caudal de permeado, si bien los parámetros solo se pueden controlar de manera manual (Figura 4.10).

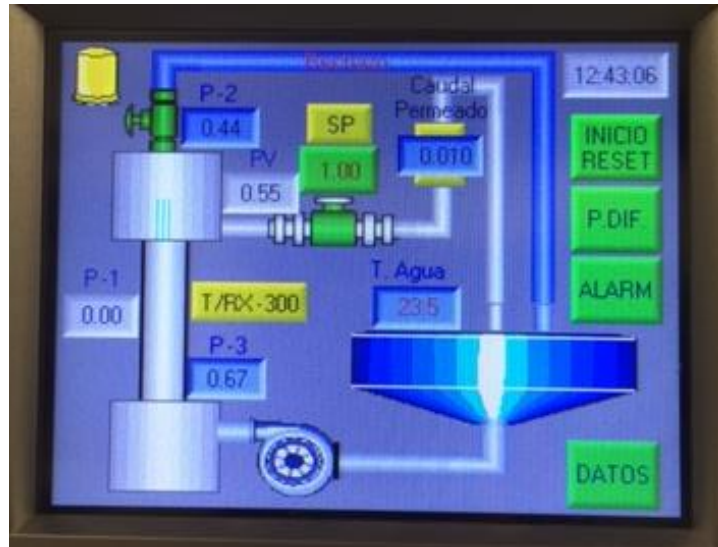


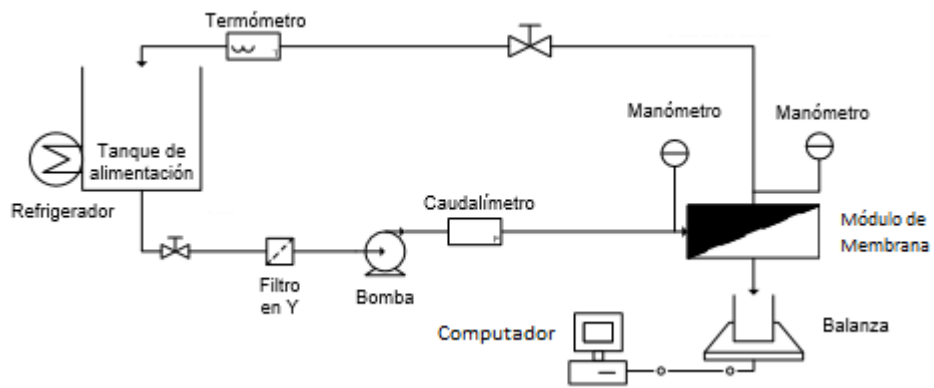
Figura 4.10. Panel digital planta piloto NF1

Al igual que en la planta de ultrafiltración, los caudales de permeado fueron medidos mediante un cronómetro registrando el tiempo de llenado de un volumen previamente determinado.

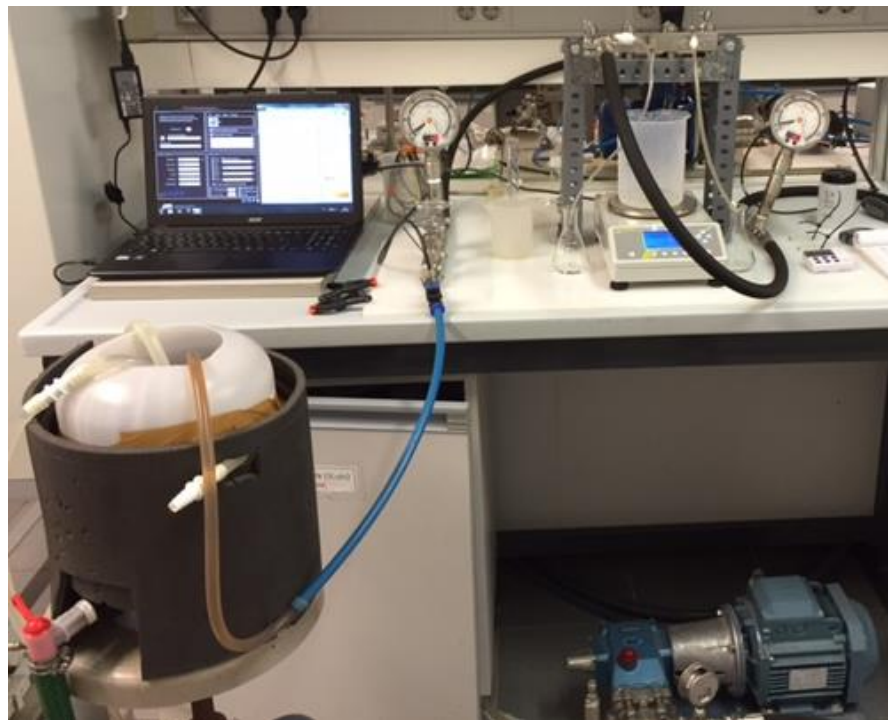
#### 4.2.3.2 Planta de laboratorio NF 2

En la Figura 4.11 se muestra el esquema de la planta de NF 2 y la figura 4.12 muestra una fotografía de la planta, la cual tiene un mayor nivel de automatización, pudiéndose regular la velocidad de filtración tangencial y la temperatura (Figura 4.13).

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, un filtro de seguridad (Y), una bomba de desplazamiento, un caudalímetro digital, dos manómetros digitales, uno a la entrada del módulo de membrana y otro a la salida, una válvula de aguja manual de acero inoxidable y un termopar



*Figura 4.11. Diagrama de flujo planta piloto NF2*



*Figura 4.12. Fotografía Planta piloto NF2*



Figura 4.13. Panel de control digital planta nanofiltracion 2

La planta está equipada con un módulo especialmente diseñado, que permite albergar una membrana plana con una superficie activa de XXXX y que soporta presiones superiores a 20 bares (Figura 4.14).

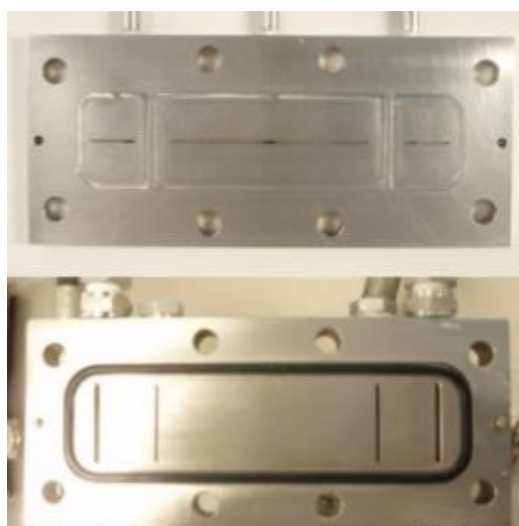


Figura 4.14. Módulo de membrana plana de nanofiltración

Las características de las membranas se recogen en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3** Especificaciones de la membrana M2

Membrana	Geometría	Composición capa activa	Paso max sal (%)	Permeabilidad ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ )
M2	Plana	Poliamida	54.8	8,6

La adquisición de datos, para registrar el caudal de permeado, se realiza de forma diferente a las otras plantas. En este caso se recogió el permeado 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.

### 4.3 Procedimientos analíticos

En este apartado se recoge el procedimiento seguido para determinar los parámetros analizados en el alimento, rechazo y permeado de los procesos de UF y de NF.

#### 4.3.1 pH y conductividad

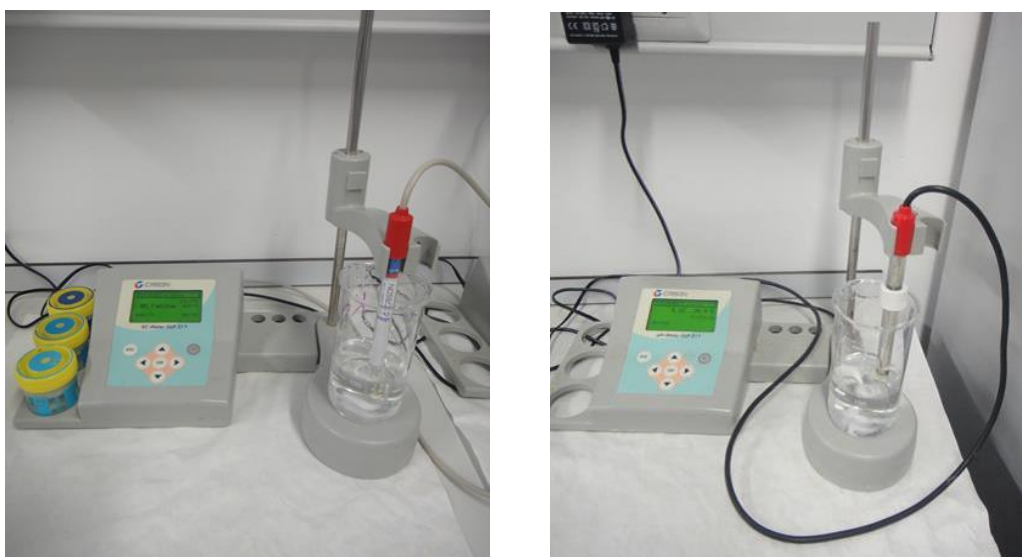
La medida de estos parámetros es una determinación importante a fin de poder caracterizar las muestras. El pH permite conocer en qué condiciones llegan las muestras, para así poder controlar su posible estado de degradación, ya que como se mencionó anteriormente la salmuera de fermentación presenta un pH ácido próximo a 4, por lo que un aumento del pH de las muestras es síntoma de su degradación

La medición de la conductividad y del pH se realizó mediante el uso de los equipos de medición de pH GLP 21<sup>+</sup> y de conductividad GLP 31<sup>+</sup>, ambos de Crison, las especificaciones se presentan en la Tabla 4.4

**Tabla 4.4** Especificación pHmetro y conductímetro

Equipo	Escalas	Error de medida (± dígito)	Reproducibilidad (± 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%

En la Figura 12 se muestra la imagen de los equipos utilizados para realizar las medidas de pH y conductividad.



*Figura 4.15. Conductímetro y pHmetro*

El procedimiento es sencillo. Previamente, para una correcta utilización de ambos equipos es necesario realizar una calibración de los mismos. El pHmetro con disoluciones tampón comerciales de pH 4,01; 7,00 y 9,21 y el conductímetro mediante disoluciones tampón comerciales de  $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $12,88 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  y  $111,8 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Se debe limpiar siempre la sonda con agua osmotizada previo a cada medida. A la hora de proceder a la medición de las muestras, éstas se agitan y se introducen en un vaso de precipitados con un volumen suficiente para que las sondas queden sumergidas.

#### **4.3.2. Determinación de sólidos en suspensión totales**

La determinación de sólidos en suspensión totales se realizó para determinar la efectividad de los procesos aplicados para su eliminación.

Para estos ensayos se utilizó un sistema de filtración a vacío provisto de una bomba de vacío de membrana, una trampa de vacío para evitar que la humedad llegue a la bomba y un colector de acero inoxidable con tres soportes de filtro equipados cada uno con un embudo de 150 mL y una frita de acero inoxidable.

El procedimiento comienza pesando los filtros en la balanza de precisión y se colocaron en el sistema de filtración, luego se proceden a agitar las muestras y se toma un volumen de 50 mL mediante una pipeta. Una vez filtrada la muestra, se procede a sacar los filtros cuidadosamente y se llevan sobre un vidrio reloj (previamente pesado) a una estufa de secado a 105 °C aproximadamente por 2 horas. Luego se lleva a un desecador hasta que se enfríe a temperatura ambiente. Finalmente, se procede a pesar los filtros sobre los vidrios reloj (ver Figura 4.16.)



*Figura 4.16 Montaje del equipo de filtración a vacío.*

Se procede a calcular los sólidos en suspensión totales mediante la siguiente ecuación

$$SST = \frac{1000 \cdot (P_1 - P_0)}{V} \quad \text{Ec.8}$$

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) y V es el volumen de muestra filtrado (mL).

#### **4.3.3. 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.

Las medidas se realizaron con un turbidímetro modelo D-112 de DINKO, con lámpara de tungsteno y espectro ajustado a un rango de longitud de onda entre 400 – 600 nm.

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, antes de realizar las medidas, se efectúan dos enjuagues del vial con la muestra a medir, luego se proceden a medir las muestras, una vez que están bien homogeneizadas. La medida de la turbidez se obtiene directamente de la escala de medida del equipo y se expresa en NTU (Nephelometric Turbidity Units).

#### **4.3.4. Determinación del color**

Para determinar el color de las diferentes muestras se usó un espectrofotómetro DR 6000 de la marca Hach Lange (ver figura 4.17). Las muestras se introdujeron en cubetas rectangulares de poliestireno transparente, para un volumen de muestra de 1,6 mL y con un paso de luz de 1 cm.



*Figura 4.17 Espectrofotómetro DR 6000 de la marca Hach Lange*

En este caso se utilizó 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, A. y Brenes, M., 2001).

Este método consiste en determinar el color como la diferencia de absorbancias a 440 y 700 nm, como lo señala la siguiente ecuación:

$$Color = A_{\lambda 440} - A_{\lambda 700} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde  $A_{\lambda 440}$  es la absorbancia a la longitud de onda de 440 nm y  $A_{\lambda 700}$  es la absorbancia a la longitud de onda de 700 nm.

#### **4.3.5. 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. 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

Nota: En este método, los iones cloruro a concentraciones muy elevadas pueden producir interferencia en la medida, por lo que hay que conocer previamente su concentración de cloruros antes de determinar la DQO.

El análisis de la DQO se ha realizado utilizando los Kits comerciales de la marca Merck (ver Figura 4.18), mediante las instrucciones establecidas por el fabricante para cada kit, por lo que el volumen de muestra puede variar dependiendo el rango del kit. En este caso se utilizaron dos rangos de medida uno hasta 1500 mg DQO·L<sup>-1</sup> y otra hasta 10000 mg DQO·L<sup>-1</sup>. Para el primero se necesita 3 mL de muestra, mientras que para el otro solo basta con 1 mL.

Primero se procede a agitar la muestra hasta que esté bien homogenizada, luego se agrega el volumen de muestra necesario sobre la cubeta, se cierra y se procede a agitar durante unos minutos, luego se lleva a un termorreactor a 148°C por 2 horas. Pasadas las horas, se saca el kit del termorreactor y se deja enfriar a temperatura ambiente durante unos 10 minutos, luego se procede a agitar y se deja por unos 30 minutos más antes de proceder a realizar la lectura.



#### **4.3.6. 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). Para esta medida se utilizó el kit comercial LCK311, cubeta test para cloruro, de 1 a 1000 mg·L<sup>-1</sup> de Hach Lange.

Este procedimiento es más corto, para una concentración comprendida entre 70 – 1000 mg·L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>, el cual es nuestro caso, se pipetea 0,1 mL de muestra en la cubeta, se cierra y se voltea y se deja reposar por 3 minutos. Transcurrido el tiempo, se introduce en el espectrofotómetro DR 6000 para leer la medida, el cual proporciona directamente la concentración de iones cloruro.

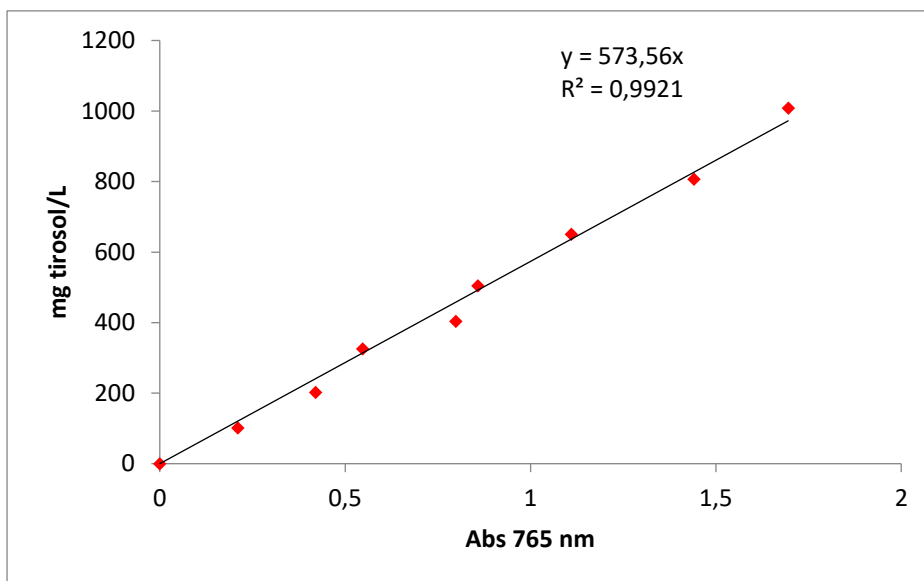
#### **4.3.7. Determinación de compuestos fenólicos totales**

En nuestro caso el conocimiento de la concentración de compuestos fenólicos en todas las corrientes de los procesos resulta muy importante, ya que permite evaluar de una forma rápida la eficacia de separación de los distintos procesos estudiados.

Para determinar la concentración total de compuestos fenólicos se utilizó un método, el cual 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. En este caso a 765 nm la medida de la absorbancia es proporcional a la concentración de compuestos fenólicos (Singleton, V.L., et al., 1965)

Se siguió el siguiente procedimiento para la medición de los compuestos fenólicos totales: En un matraz aforado de 25 mL se introducen 0,2 mL de la muestra a analizar más 6.8 mL de agua destilada y 0,5 mL del reactivo de Folin. Siempre se debe preparar un blanco, el cual se prepara igual, pero sin añadir muestra, luego se lleva a agitación por 3 minutos en un, a continuación, se añade 1 mL de carbonato de sodio al 20% (p/p) para finalmente dejar en reposo durante una hora en un sitio oscuro. Una vez transcurrido el tiempo se mide la absorbancia de cada disolución a una longitud de onda de 765 nm en el espectrofotómetro.

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. se consideró el rango de concentraciones de 0 a 1200 mg·L<sup>-1</sup>, donde se obtuvo una relación lineal entre la concentración de compuestos fenólicos y la absorbancia, con un R<sup>2</sup> de 0,9921 (Figura 4.18). 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 4.18. 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<sup>-1</sup>*

Los resultados de las muestras se expresan en mg Tirosol equivalente por litro (mg·L<sup>-1</sup> Tirosol eq) y en el caso en los que la concentración de compuestos fenólicos en las muestras fuese superior a 1200 mg·L<sup>-1</sup> Tirosol eq se debería proceder a diluir las muestras las veces que sea necesario.

#### 4.4 Metodología experimental

A continuación, se presenta el diagrama de flujo de la metodología experimental utilizado para el desarrollo de este trabajo.



*Figura 5.1. Esquema de la metodología experimental seguida*

En la primera etapa se realiza la caracterización del agua residual recién llegada al laboratorio, para obtener en primera instancia las características reales del efluente.

En la segunda etapa una vez realizada la filtración a 60 micras, se vuelve a caracterizar el agua, para obtener los resultados del pretratamiento.

En la segunda etapa, se realiza una ultrafiltración con parámetros fijos, obtenidos en análisis previos del equipo de investigación, donde se utilizaron las mejores condiciones de trabajo para este tipo de agua.

En la tercera etapa se procede a variar las condiciones de operación (presión y velocidad tangencial) en modo recirculación, para obtener los mejores parámetros de operación para cada membrana. Finalmente se analizan todos los permeados y aguas alimentos obtenidos en cada ensayo.

Nota: Inicialmente se pretendía que ambas plantas de NF utilizaran el permeado del proceso de UF como alimento, pero durante el desarrollo experimental, se decidió realizar unos ensayos con salmuera filtrada como agua alimento utilizando la planta NF1, más adelante se detallara el procedimiento.

#### **4.4.1. Etapa 1. Caracterización salmuera fermentación**

Al recibir las muestras se procedió a conservarlas inmediatamente en una nevera a 5 °C, para prevenir o atrasar su descomposición. La caracterización se realizó midiendo pH, conductividad, color, turbidez, sólidos en suspensión totales, DQO, iones Cl<sup>-</sup> y la concentración de compuestos fenólicos.

#### **4.4.2. Etapa 2. Filtración salmuera**

Como se mencionó anteriormente, para prevenir su degradación fue refrigerado de manera inmediata, pero esto no detiene la descomposición de la materia orgánica presente en la muestra, por lo que este proceso de filtración, aparte de ser un pretratamiento preventivo para el cuidado de las membranas, también cumple la función de quitar la materia orgánica de mayor tamaño presente en la muestra, ayudando a prevenir su degradación.

#### **4.4.3. Etapa 3. Proceso de ultrafiltración:**

En esta etapa, y para todas las de procesos de membranas, es necesario acondicionar previamente las membranas antes de su utilización. Lo primero en este caso es seleccionar el área de membrana que se desea utilizar, ya que el formato inicial de la membrana es mucho más grande (formato A4). Se cortan dos membranas de dimensiones necesarias para encajar en el módulo y se dejan en agua osmotizada en remojo, por 24 horas.

Transcurrido este tiempo se procede a pasar a la etapa de compactación de la membrana. Esta operación consistió en montar la membrana en el módulo y a una presión de determinada poner a trabajar la planta con agua osmotizada como alimento (la presión debe ser igual o superior a la que se van a realizar el proceso de ultrafiltración). Este procedimiento es necesario para descartar que la reducción de flujo durante los ensayos se deba a la compactación de la membrana.

Las condiciones de operación para compactar las membranas de UF fueron una PTM de 3 bares, una VFT de 2.2 m·s<sup>-1</sup> a 25 °C. La duración de la compactación se realizó durante 2 horas.

Una vez terminada la compactación de las membranas se procedió a ultrafiltrar el agua residual a  $300 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  y a una presión transmembranal de 3 bar, condiciones ideales obtenidas previo estudio en el laboratorio. Durante transcurre la ultrafiltración, el rechazo es recirculado al estanque de alimentación, mientras que el permeado de ambas membranas es recolectado. Finalizado el proceso de ultrafiltración, el permeado es analizado y se procede a pasar a la planta de nanofiltración.

#### **4.4.4 Etapa 4. Proceso de nanofiltración**

Lo primero, al igual que para el proceso de ultrafiltración, es seleccionar el área de membrana a utilizar, luego se procede a realizar la compactación de la membrana con agua ozmotizada.

Una vez compactada la membrana se procedió caracterizarla, mediante la determinación de su permeabilidad hidráulica. La permeabilidad hidráulica viene definida como la relación entre el flujo de permeado y la presión transmembrana, a través de la Ley de Darcy (Ec 2). Para ello, se procedió a medir el caudal de permeado a presiones de operación distintas (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 bar) a temperatura ambiente, para luego calcular su densidad de flujo de permeado y obtener el coeficiente de permeabilidad de la membrana (antes de cada medición se estabilizo la planta a cada presión por 1 hora).

Para prevenir el deterioro de la membrana y debido a la gran recuperación de esta después del aclarado con agua, se determinó no utilizar limpieza con algún químico. Se considera que la membrana está limpia para el siguiente ensayo si el porcentaje de recuperación del flujo de permeado en las mismas condiciones iniciales, resulta ser superior a un 95% respecto de la membrana nueva.

##### **4.4.4.1 Ensayos de NF en la planta 1**

Para la planta de nanofiltración 1, la membrana M1 de fibra hueca viene lista para ser instalada en la planta. La compactación se realizó a 2 bar por 2 horas a una velocidad tangencial de  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$ . Enseguida se realiza la caracterización de la membrana, la cual se realizó a 3 presiones (1 - 1,5 - 2 bar).

Luego se retira el agua ozmotizada después de caracterizar la membrana y se llena con la salmuera de fermentación, se enciende la planta y se procede a fijar la presión y la velocidad tangencial necesaria para cada ensayo. Luego se estabiliza la presión durante 1 hora y se procede a medir la densidad de flujo de permeado y se recolecta un volumen de permeado, para luego ser caracterizado. Durante estos ensayos se trabajó a recirculación completa es decir se recircula permeado y rechazo al tanque de alimento. En todos los ensayos se procedió a tomar una muestra de agua de alimento y permeado, las que fueron analizadas. A continuación, se presenta una tabla con los ensayos realizados. Todos a 25°C.

**Tabla 4.5** Ensayos realizados mediante proceso de NF 1.

VFT (m/s)	PTM (bar)		
	1	1.5	2.0
0,5	E1	E2	E3
1.0	E4	E5	E6
1,5	E7	E8	E9

Terminado los ensayos se procede a aclarar con agua de red por una hora, para luego llenar el sistema con agua osmotizada y volver a medir la permeabilidad de la membrana, y así obtener el grado de ensuciamiento de la membrana.

#### 4.4.4.2 Ensayos de NF en la planta 2

En este caso al igual que con la etapa 3 de UF, se trabajó con una membrana de configuración plana, por lo que se procedió a cortar un trozo de membrana de dimensiones necesarias para encajar en el módulo (formato A4), se remojo durante 24 horas en agua osmotizada y se realizó su compactación durante 2 horas a 15 bar y una velocidad tangencial de 0,5 m·s<sup>-1</sup>. Terminada la compactación se realizó la caracterización de la membrana a 5, 10 y 15 bar de presión. Los parámetros de los ensayos se presentan en la tabla 4.6. Todos realizados a 25°C.

**Tabla 4.6** Ensayos realizados mediante proceso de NF 2.

<b>VFT (m/s)</b>	<b>PTM (bar)</b>		
	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>
<b>0,5</b>	E1	E2	E3
<b>0,75</b>	E4	E5	E6
<b>1,0</b>	E7	E8	E9

Al igual que en el proceso de NF 1, terminado los ensayos se procede a aclarar con agua de red por una hora, para luego llenar el sistema con agua osmotizada y volver a medir la permeabilidad de la membrana, y así obtener el grado de ensuciamiento esta.

#### **4.4.4.3 Ensayos de NF con concentración de la alimentación**

En función de los resultados obtenidos, se seleccionó la membrana y las condiciones óptimas de operación para estudiar 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.

Debido a que este proceso dispone de un largo periodo de tiempo para su concentración significativa, se agregó un nuevo pretratamiento antes de la etapa 4 de NF.

Se determinó concentrar la salmuera de fermentación ya ultrafiltrada mediante un sistema de osmosis directa.

Este proceso se caracteriza por permitir concentrar disoluciones como para diluir otras, permitiéndolo de forma simultánea. Esta técnica opera sin presión, siendo la fuerza impulsora la diferencia de presiones osmóticas entre ambos lados de la membrana.



*Figura 5.2 Sistema de Osmosis directa utilizado.*

La membrana utilizada en este proceso fue la Aquaporin INSIDE, del fabricante Aquaporin. Esta membrana imita la naturaleza y está basada en los aquaporines naturales existentes en la pared celular. La capa activa es de polietersulfona. Cabe destacar que este tipo de membranas esta aun en vías de desarrollo.

Se concentraron 4.5 litros de la salmuera residual utilizando como solución de arrastre 2 litros de Cloruro sódico  $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Con un área de membrana de  $0,0042 \text{ m}^2$ . Este proceso se mantuvo en continuo por 96 horas seguidas.

#### **4.4.4.4 Ensayos de NF en planta 1 sin UF previa**

Como se mencionó en el apartado 4.4, durante la marcha se decidió realizar unos ensayos sin utilizar el procedo de UF como pretratamiento utilizando la M1 de fibra hueca. En estos ensayos se utilizó agua fresca con características similares a la utilizada en los ensayos iniciales.

Al igual que los ensayos anteriores se realizó un pretratamiento, el cual consto del mismo filtro de 60 micras, para luego llevar el agua residual a la planta 1 de NF. Como se mencionó en el apartado 4.2.3.1, y se visualiza en la figura 4.9, esta planta posee un filtro de seguridad para la bomba y la membrana de 5 micras. En estos ensayos, este filtro



se comportó como una MF para el agua residual, ya que el diámetro de poro era menor al utilizado como pretratamiento. La tabla 4.7 muestra los ensayos realizados.

**Tabla 4.7** Ensayos realizados mediante proceso de NF 1 sin UF.

<b>Velocidad de flujo de permeado (m/s)</b>	<b>Presión Transmembranal (bar)</b>		
	<b>1,0</b>	<b>1,5</b>	<b>2,0</b>
<b>0,5</b>	E1	E2	E3
<b>1,0</b>	E4	E5	E6
<b>1,5</b>	E7	E8	E9

Finalmente, se procede a realizar el mismo procedimiento de aclarado por 1 hora con agua de red, para luego realizar la permeabilidad de la membrana con agua ozmotizada.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Caracterización del agua residual

La caracterización del agua residual utilizada en los ensayos de UF + NF, se presenta en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1.** Caracterización de la salmuera residual utilizada como alimentación.

Parámetro	Valor promedio	Desviación estándar
Ph	4,45	0,01
Conductividad (mS·cm <sup>-1</sup> )	45,43	0,25
Color	0,44	0,04
Turbidez (NTU)	378,5	1,21
SST (mg·L <sup>-1</sup> )	734,2	9,5
DQO (mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup> )	10834	18,17
Cl <sup>-</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	21750	27,87
Compuestos Fenólicos (mg·L <sup>-1</sup> Tirosol eq)	916,36	13,43

\*Todos los parámetros fueron medidos en triplicado

Se puede observar que el agua residual proveniente del proceso de fermentación se caracteriza por una elevada concentración salina (mg Cl·L<sup>-1</sup>), una alta DQO y una considerable presencia de compuestos fenólicos. También se puede apreciar el carácter ácido de la muestra, característico de este tipo de agua residual, debido a la presencia de ácido láctico formado durante el proceso de fermentación de las aceitunas, mencionado anteriormente en el apartado 3.4.

El valor de la conductividad, en torno a 45 mS·cm<sup>-1</sup> en promedio, se adjudica prácticamente su totalidad a la presencia de iones Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>, teniendo en cuenta la elevada concentración de NaCl que se añade durante esta etapa de fermentación.

A partir de la determinación de compuestos fenólicos totales mediante el método de Folin-Ciocalteu (Singleton et al., 1965), descrita en apartado de metodología, se estima la concentración en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Tirosoles eq. Diversos autores han señalado que el hidroxitirosoles y el tirosoles son los principales compuestos fenólicos presentes en este tipo de aguas residuales (Fendri I., et al., 2013) (Ferrer-Polonio, et al., 2015), por otra parte, durante el proceso de fermentación, algunos de los compuestos fenólicos se transforman en tirosoles e hidroxitirosoles, ya que son compuestos más estables, mientras que otros se degradan completamente, por lo que se estima conveniente afirmar que estos son los compuestos fenólicos mayoritarios en la muestra.

La turbidez de la muestra y los SST presentan valores dentro del rango para este tipo de aguas residuales, pero estos últimos se presentan como un factor a tener en cuenta, ya que está compuesto por restos de pulpa, pieles y huesos de la aceituna que pueden dañar principalmente las membranas de UF, como también el equipo a utilizar.

Nota: Cabe destacar que esta agua residual fue utilizada solo para los ensayos que contemplaron al proceso de UF como pretratamiento. Las características de la muestra de agua residual empleada en los ensayos en los que se utilizó de forma directa la NF serán presentadas más adelante, cuando se presente dichos ensayos.

## **5.2 Pretratamiento de Filtración**

Este pretratamiento es necesario para el cuidado de las membranas y los equipos que serán utilizados, ya que como se mencionó en el apartado anterior y se observa en la tabla 5.1, el agua residual a utilizar posee altos valores de SST, lo que implicaría un ensuciamiento muy rápido de la membrana y/o posibles daños estructurales.

Cabe destacar que el filtro de  $60\ \mu\text{m}$  se obstruía rápidamente al filtrar por gravedad, saturándose principalmente con las partículas de mayor tamaño, siendo necesaria su limpieza con agua constantemente.

En la tabla 5.2 se muestran los porcentajes de eliminación de SST y turbidez al utilizar un filtro de  $60\ \mu\text{m}$ .

**Tabla 5.2** Eliminación de SST y turbidez de la salmuera residual del proceso de fermentación utilizando un filtro de 60  $\mu\text{m}$ .

Parámetro	Valor inicial	Valor final	% Eliminación
Turbidez	378,5	221,9	40,69 $\pm$ 1,28
SST	734,2	0,03	99,99 $\pm$ 2,13

Como se aprecia en la Tabla 5.2, el filtro no logra eliminar la turbidez. Para ello sería necesario un filtro más fino, pero eso podría suponer un coste innecesario, ya que el proceso de UF es capaz de retener estas pequeñas partículas, sin ser un gran factor de ensuciamiento para las membranas.

Por otra parte, prácticamente el 100% de los SST son retenidos por el filtro de 60  $\mu\text{m}$ , si bien, no se analizó los tamaños de partículas presente en la muestra antes y después del proceso de filtración, se infiere que el gran porcentaje de eliminación puede deberse a la ayuda de la alta carga contaminante sobre la filtración, ya que los restos vegetales de las aceitunas tienden a formar una torta sobre la superficie del filtro, ejerciendo una resistencia extra al paso de partículas y actuando como una segunda capa filtrante.

### 5.3 Pretratamiento de UF

#### 5.3.1 Compactación y permeabilidad al agua de la membrana de UF

La compactación de las membranas de UF se realizó a 3 bares de presión transmembranal (PTM) y una velocidad tangencial (VT) de 2,2  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Estas fueron seleccionadas por ser las condiciones ideales obtenidas por estudios previos en el laboratorio, con la misma planta y membrana (Carbonell-Alcaina, 2017). Cabe recordar que se decidió utilizar dos recortes idénticos de membrana (RM1 y RM2) en el módulo de UF para obtener en menos tiempo el permeado suficiente para realizar los ensayos de NF.

En la Figura 5.1 se aprecia que la densidad de flujo de permeado en el ensayo de compactación desciende ligeramente con el tiempo.

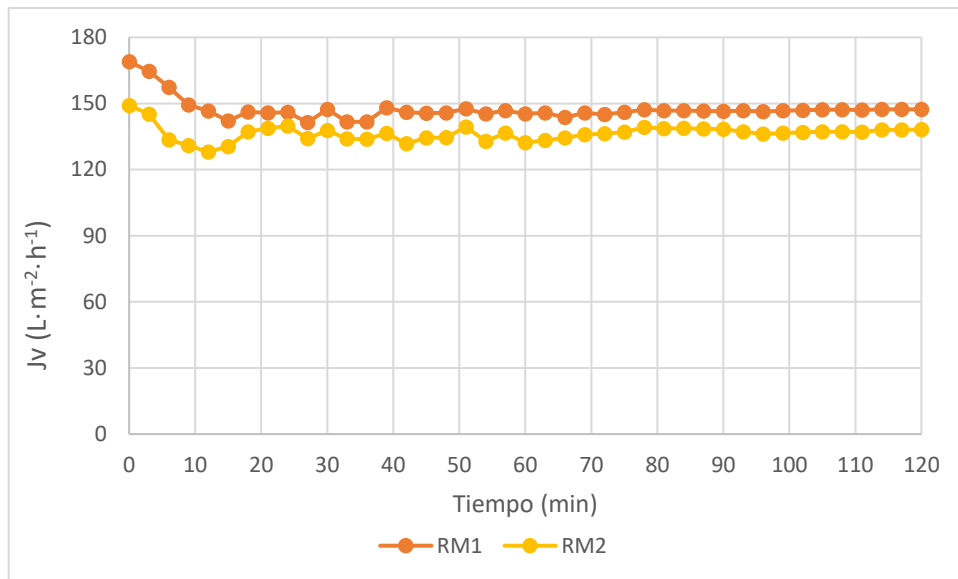


Figura 5.1. Compactación de las membranas de UF, evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a una presión fija de 3 bar y 25°C

La RM2 presenta un flujo levemente menor a la RM1, descendiendo desde 149 hasta 138 L/hm<sup>2</sup>, y de 169 hasta 147 L/hm<sup>2</sup>, respectivamente. Las membranas presentaron una buena compactación, ya que se alcanzaron valores estacionarios de densidad de flujo de permeado (Jv) transcurrido 60 minutos, siendo los valores de Jv en RM1 más estables.

En la Figura 5.2 se representa la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo obtenido a distintas presiones, utilizando agua osmotizada como alimentación, para los recortes de membranas utilizadas.

Las presiones utilizadas para obtener la permeabilidad de las membranas fueron 1,5; 2 y 3 bar. Se observa que esta vez no existió diferencia entre ambos recortes, ya que las dos presentaron valores muy estables.

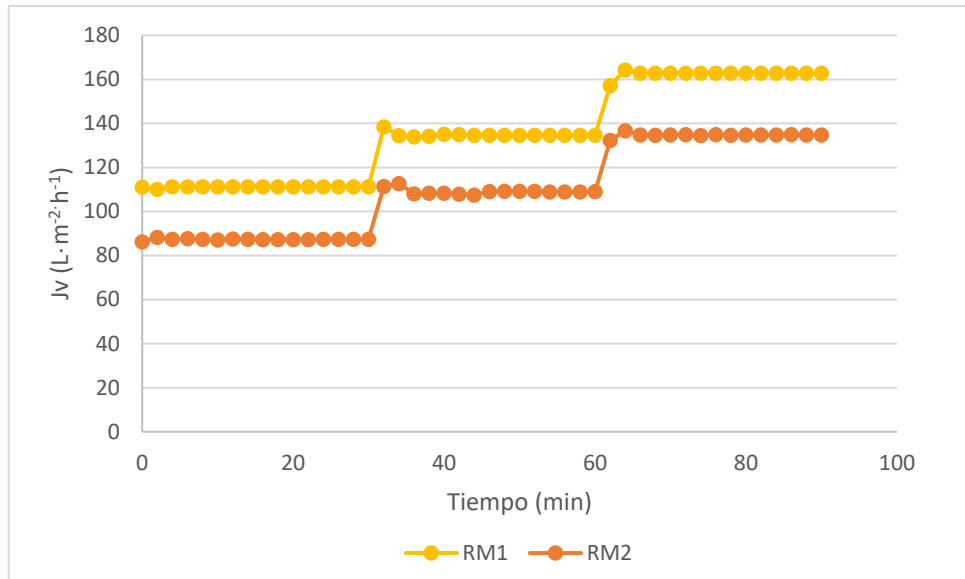


Figura 5.2. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a diferentes presiones y a 25°C

A partir de los valores de la densidad de flujo de permeado obtenidos en el estado estacionario para cada presión transmembranal utilizada, se obtiene la permeabilidad hidráulica para cada recorte de membrana, la cual se observa en la figura 5.3.

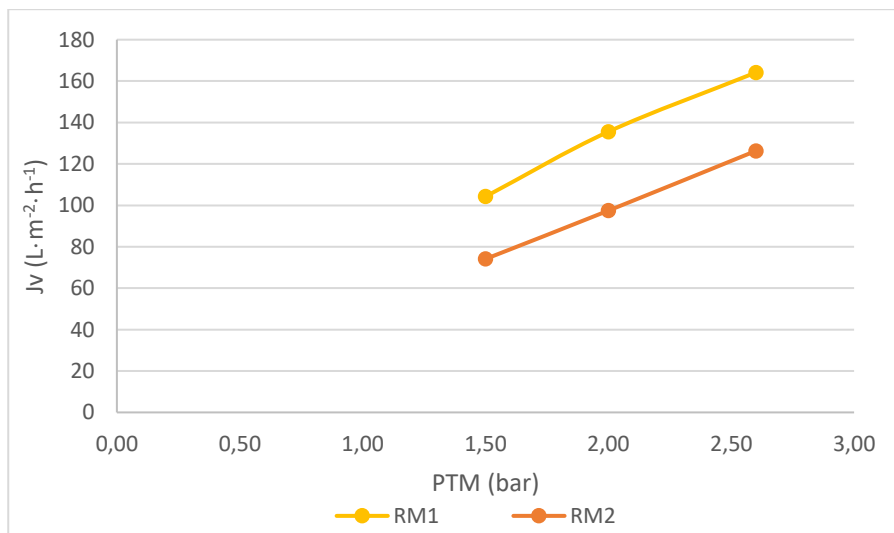


Figura 5.3. Permeabilidad hidráulica para cada una de los recortes de membrana a 25°C.

Para calcular el valor de la permeabilidad al agua se representa la densidad de flujo de permeado en función de la presión transmembranal, como se indicó previamente en el apartado 3.5.4. Ambas regresiones lineales tienen un coeficiente de regresión superior a 0,90, siendo un valor aceptable.

**Tabla 5.3.** Coeficiente de permeabilidad al agua ( $L_p$ ) para ambos recortes de membrana

Membrana	Coeficiente de regresión ( $R^2$ )	$L_p$ promedio ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ )	Desviación estándar
RM1	0,9474	65,65	4,86
RM2	0,9959	48,76	0,579

Como se observa en la tabla 5.3 ambos recortes de membrana cumplen con las especificaciones entregadas por el fabricante, que indica que la permeabilidad hidráulica ( $L_p$ ) debe ser superior a  $10 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ , en condiciones ambientales. Valores similares de permeabilidad han registrado en otros estudios y se encuentran en el rango típico de permeabilidades de membranas de UF (Luján-Facundo M.J., 2016) (Carbonell-Alcaina, 2017). Ambos recortes presentan una variabilidad baja, siendo la de M2 mucho menor que la de RM1. Se observa una diferencia en la permeabilidad de ambos recortes, esto podría explicarse, en parte, por el desprecio de la pérdida de carga en el módulo.

### 5.3.2 Densidad de flujo de permeado UF

La figura 5.4 muestra la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo de filtrado para los recortes de membrana.

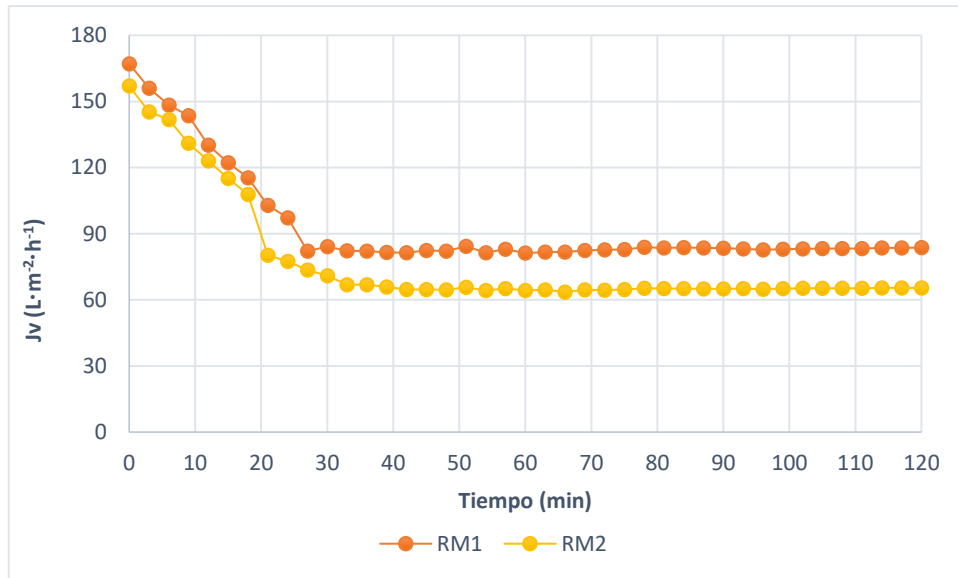


Figura 5.4 Evolución de la densidad de flujo de permeado de recortes de membrana UF con el tiempo a 3 bar, 25 °C y 2,2 ms<sup>-1</sup>.

Se observa que la densidad de flujo de permeado disminuye notablemente en los primeros 20 minutos, teniendo un descenso de casi 100 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. A continuación, en los siguientes 10 minutos se observa un descenso leve, para finalmente, a partir de los 30 minutos, alcanzar un estado estacionario para ambos recortes de membrana. Esta reducción en la densidad de flujo durante los primeros minutos puede deberse a la polarización por concentración, el cual es un fenómeno muy común en las operaciones con membrana, especialmente cuando se emplean solutos de bajo peso molecular o macromoléculas como proteínas, las cuales se acumulan gradualmente cerca de la superficie de la membrana y pueden causar la formación de una torta o bloquear los poros de la membrana (Nigam M.O., Bansal B., Chen X.D., 2008).

### 5.3.3 Recuperación de la permeabilidad de las membranas tras aclarado

Como se explicó en el apartado de metodología 4.4.4 solo se utilizó el aclarado de las membranas con agua de red como método de limpieza y posible recuperación de la



membrana. La figura 5.5 muestra el aspecto de los recortes de membranas utilizados durante el ensayo de UF.

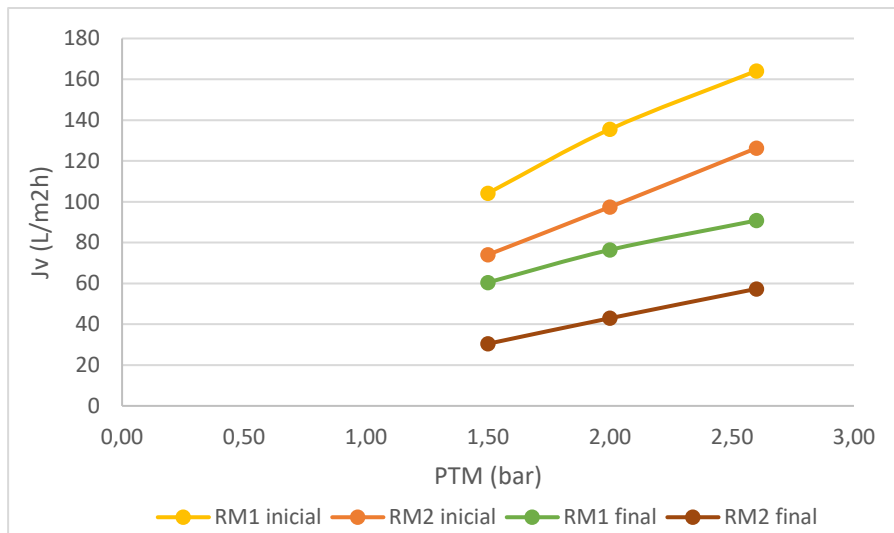


*Figura 5.5. Aspecto final recortes de membrana posterior a su utilización y aclarado.*

Como se ve en la figura 5.5, ambas membranas sufrieron un gran ensuciamiento, pero fue RM2 la que presenta el mayor ensuciamiento, este de carácter uniforme, a diferencia del ensuciamiento de RM1, que presentó una zona más limpia en el centro del recorte de membrana, el cual se cree pudo generarse al momento de la compactación, donde se pudieron generar irregularidades, ya sea por error humano en el montaje o por cambiar ligeramente de posición al momento de sellar el modulo, o irregularidades propias de la membrana, generando sectores con menor flujo. Como consecuencia, este recorte de membrana tendría menor área activa que la inicialmente esperada.

El mayor ensuciamiento de RM2 se debe principalmente a que su agua alimentación, al ser el rechazo de RM1, se presenta más concentrada al momento de enfrentarse con la capa activa, por lo que la generación de una torta o capa que permita el taponamiento de los poros se vería favorecida generando así, una mayor resistencia para el fluido.

En la figura 5.6 se aprecia la gráfica de la recuperación de las membranas después del aclarado con agua de red.



*Figura 5.6. Recuperación promedio de la permeabilidad hidráulica de los recortes de membrana después del aclarado con agua de red*

Como se observa en la Figura 5.6, los recortes de membrana no lograron una buena recuperación tras el aclarado con agua de red. La RM1 logro una recuperación del 57%, mientras que RM2 logro una recuperación del 48%. Esto concuerda al aspecto de las membranas, siendo la RM2 la que presenta físicamente mayor ensuciamiento irreversible.

La baja recuperación puede deberse principalmente a la adsorción de soluto en la superficie de la membrana y al bloqueo de poros, lo que provoca un ensuciamiento más severo de la membrana, necesitando una limpieza química para lograr una mayor recuperación. Otros estudios realizados con la misma membrana y agua residual como alimentación (Carbonell-Alcaina, 2017), informan de una recuperación del orden del 99%, bajo un protocolo de limpieza química con NaOH. Esto implica que, si bien los recortes de membrana no alcanzaron una alta recuperación tras el aclarado, este ensuciamiento no sería irreversible, por lo que la membrana podría ser apta para el tratamiento de estas aguas sin perder sus propiedades.

### **5.3.4 Caracterización del permeado.**

A continuación, se muestran el rechazo a los compuestos fenólicos, la DQO y la conductividad, así como los índices de eliminación a la turbidez y el color obtenidos en

los ensayos de UF. Los permeados de ambos recortes de membrana fueron recogidos en el mismo recipiente, por lo que solo se presenta la caracterización final del permeado total.

**Tabla 5.4.** Caracterización del permeado obtenido en UF y el porcentaje de eliminación de parámetros bajo este proceso

<b>Parámetro</b>	<b>Valor promedio</b>	<b>Desviación estándar</b>	<b>% eliminación con UF</b>
pH	4,6	0,02	-
Conductividad (mS·cm <sup>-1</sup> )	45,2	0,16	-
Color	0,163	0,01	62,96
Turbidez (NTU)	0,051	0,05	99,97
SST (mg·L <sup>-1</sup> )	0,012	0,24	60
DQO (mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup> )	8300	14,63	23,39
Cl <sup>-</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	20550	12,71	5,52
Compuestos Fenólicos (mg·L <sup>-1</sup> Tirosol eq)	906,79	9,03	1,04

Como se puede apreciar en la Tabla 5.4, el pH y la conductividad no presentan variación significativa, lo que concuerda con la teoría ya que como se mencionó en el apartado 5.1, la conductividad elevada de este tipo de aguas residuales es debida principalmente a las sales de NaCl y las membranas de UF apenas rechazan este tipo de sales debido a su bajo peso molecular. Si bien el color disminuyó un 63%, el permeado aún posee un tono amarillento, característico de este tipo de agua residual.

Por otro lado, la eliminación de la turbidez en el agua residual de fermentación es superior al 99%. Este hecho se puede adjudicar al tamaño de poro de los recortes de membranas ya que, al ser muy pequeño, impiden el paso de las moléculas y partículas

más grandes y así reducir significativamente la turbidez de las muestras mediante esta membrana.

Si bien los SST fueron eliminados en su mayor cantidad en el pretratamiento con el filtro de 60  $\mu\text{m}$ , mediante la UF llego a una eliminación casi completa o bien, son partículas tan pequeñas que no logran ser retenidas por los filtros de microfibra utilizados para determinar la presencia de estos SST, que poseen un diámetro de poro de alrededor 1,2  $\mu\text{m}$ .

La eliminación de la DQO fue de un 23%. Si bien es un valor bajo, fue considerablemente mayor al de los compuestos fenólicos que solo alcanzo un 1%. Esto significa que se logra el objetivo planteado, es decir, eliminar materia orgánica que pudiera ensuciar la membrana de NF sin eliminar compuestos valiosos (polifenoles), los cuales se recuperarían del permeado de la NF.

Por lo tanto, del estudio de la caracterización del permeado 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. Sin embargo, debido al corte molecular de la membrana, su rechazo a sales NaCl es despreciable al igual que el de los compuestos fenólicos. Sin embargo, el rechazo a la DQO fue del 23%, por lo que se consigue un enriquecimiento en el permeado de compuestos fenólicos y una disminución en la DQO.

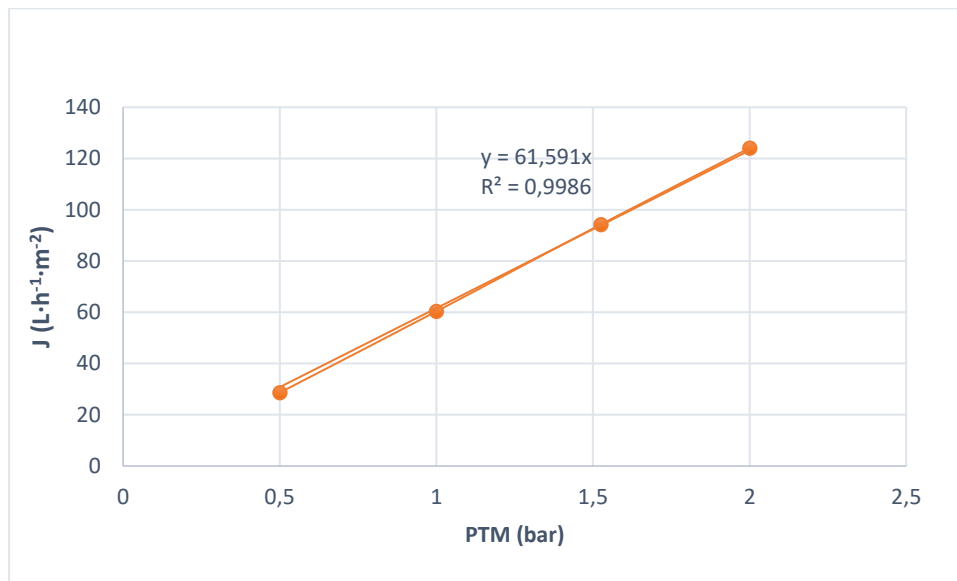
#### **5.4 Ensayos**

En este apartado se presentan los ensayos realizados con una membrana de fibra hueca denominada desde ahora M1, utilizando la planta NF1, y otra membrana plana M2 con la planta NF2. Para realizar el estudio del comportamiento de las membranas, se utilizó como alimentación el permeado total obtenido de la UF. Todos los ensayos están realizados bajo condiciones ambientales de temperatura (25°C).

## 5.4.1 Ensayo 1: planta NF 1

### 5.4.1.1 Caracterización de la membrana M1

Al igual que para el proceso de UF, la membrana fue caracterizada, determinando su permeabilidad hidráulica, utilizando agua osmotizada como alimento. La figura 5.7 muestra la variación de la densidad de flujo de permeado a diferentes presiones transmembranales.



*Figura 5.7. Permeabilidad hidráulica de M1*

Se observa que la permeabilidad hidráulica para M1 es de  $61,59 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ , la cual fue mayor a la especificada por el fabricante ( $10 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ). Como la membrana es nueva, solo se encontraron dos estudios de esta membrana, por lo que no existe información suficiente para encontrar una respuesta, ya que otros autores, presentaron una permeabilidad hidráulica similar a la especificada, para tratar aguas superficiales, la cual es su principal área de implementación (Keucken, et al ., 2016) (Keuchen A., et al., 2015)

#### 5.4.1.2 Estudio de la densidad de flujo de permeado

La densidad de flujo de permeado obtenido en los ensayos de NF a diferentes condiciones de presión y velocidad tangencial en los ensayos con el agua residual ultrafiltrada, se presenta en la tabla 5.5.

**Tabla 5.5** Valores de densidades de flujo de permeado de los ensayos con M1

		<b>Jv (L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>)</b>		
<b>VT (m·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>PTM (bar)</b>	<b>1,0</b>	<b>1,5</b>	<b>2,0</b>
<b>0,5</b>		41,33	71,32	76,52
<b>1,0</b>		49,46	71,54	79,4
<b>1,5</b>		49,37	72,41	80,70

VT: velocidad de flujo tangencial, PTM: presión transmembranal

Al observar los valores de densidades de flujo de permeado obtenidos se aprecia que estos son inferiores a los obtenidos en la caracterización de la membrana, bajo las mismas condiciones de PTM. Esta diferencia se debe principalmente al posible ensuciamiento de la membrana causado por la materia orgánica presente en la salmuera. Por otra parte, según estudios la presencia de altas cantidades de NaCl reduce la densidad de flujo de una manera notoria en los procesos de NF (Van der Bruggen B., et al., 2005) (Jiraratananon R., et al., 2000).

Por otro lado, se observa que para una misma PTM, la variación de la densidad de flujo de permeado con la VT es mínima, permaneciendo prácticamente estable. Esto fue observado también en otros trabajos, y se debe a que la densidad de flujo de permeado, prácticamente no se ve afectada por la variación en la VFT cuando la alimentación posea elevadas concentraciones de sales (Koyuncu I., et al., 2004).

El aumento de la PTM para una VT fija, genera un aumento brusco de la densidad de flujo de permeado al aumentar desde 1 a 1,5 bar. Sin embargo, el aumento a 2 bares proporcionó valores más similares, lo que puede deberse a que las condiciones de

operación están cerca de la zona de flujo crítico, ya que 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 D.J., et al., 2014)

En la Figura 5.8 se muestra la evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo a las diferentes PTMs y una VT de  $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

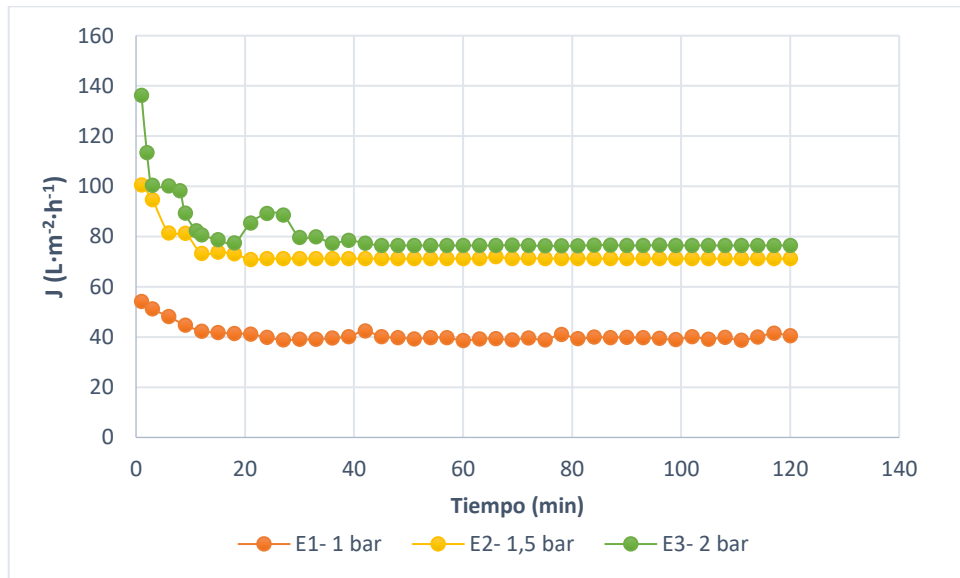


Figura 5.8. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para M1 a  $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  a diferentes presiones

Como se observa, en la figura los tres ensayos presentaron un descenso en la densidad de flujo de permeado en los primeros minutos, para luego mantener un estado prácticamente estacionario.

El ensayo E3 fue el que presentó mayor densidad de flujo de permeado inicial y a la vez el que presentó el mayor descenso en su valor en el transcurso de los primeros minutos. También presentó una subida pasados los 20 minutos, la cual podría ser responsabilidad de algunas partículas que se depositan en la superficie de la membrana y que luego vuelve a la disolución, ya que vuelve rápidamente al estacionario antes de los 40 minutos, para finalmente mantenerse estable.

E2 y E3 presentaron valores similares entre los  $70\text{-}75 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , mientras que E1 presentó valores más bajos cercano a los  $40 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ . Por otro lado, E1 no presentó un descenso tan marcado en los primeros minutos, para luego mantenerse estable, pero con pequeñas variaciones. Por tanto, como cabía esperar, el descenso de la densidad de flujo de permeado es mayor conforme aumenta la PTM. Esto puede deberse a que al aumentar la presión existe una mayor fuerza impulsora, por lo que el transporte de moléculas de soluto hacia la superficie de la membrana aumenta, generando así, una disminución en el flujo de permeado.

La figura 5.9 presenta la evolución de la densidad de flujo de permeado a una velocidad tangencial de  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

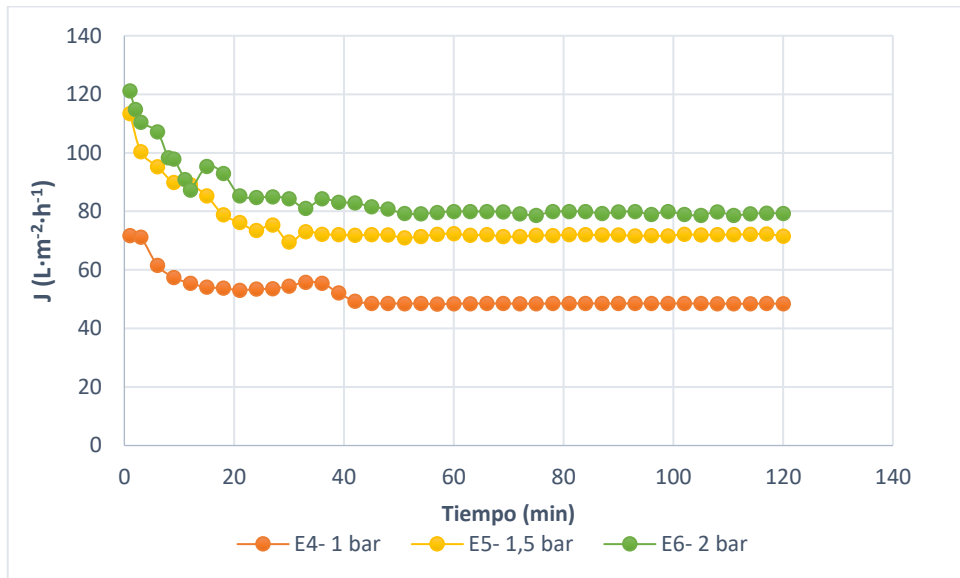


Figura 5.9. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para M1 a  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  a diferentes presiones

Se aprecia un comportamiento similar al obtenido a una VT de  $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Se genera un descenso en los primeros minutos de la densidad de flujo de permeado, pero en este caso, si bien E4 sigue manteniendo valores más bajos, fue precisamente E4 el último ensayo en lograr un estado estacionario, demorándose prácticamente 20 minutos más que el ensayo realizado a la misma presión a  $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , presentado en la Figura 5.7.



Las densidades de flujo de permeado de E5 y E6 al inicio son prácticamente similares, siendo en este caso el ensayo E5 a 1,5 bar el que presenta un mayor descenso en sus valores.

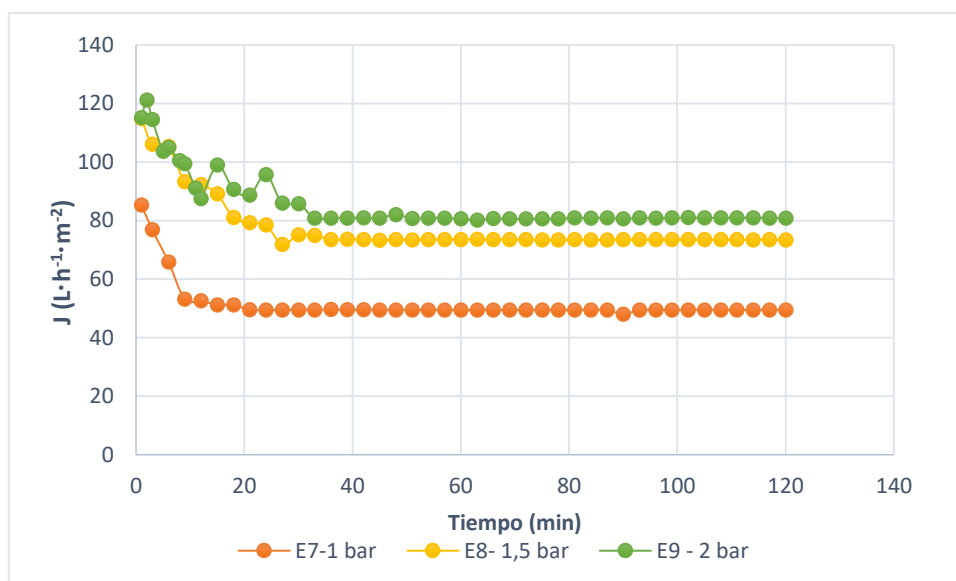


Figura 5.10. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para M1 a  $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  a diferentes presiones

Se observa en la figura 5.10 una tendencia similar a las presentadas en las figuras 5.8 y 5.9.

A modo de resumen, cabe comentar que se confirma una mayor influencia en de la PTM en la densidad de flujo de permeado frente a la VT., También se confirma que la caída de la densidad de flujo de permeado aumenta a medida que aumenta la PTM, sin presencia de cambios significativos en los valores al aumento de la presión de 1,5 a 2 bar a una velocidad tangencial fija. Los mayores valores de densidad de flujo de permeado se obtuvieron a  $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  y 1,5 bar.

### 5.4.1.3 Recuperación de la permeabilidad de la membrana M1

Como se explicó anteriormente en el apartado 4.4.4, la limpieza de la membrana se realizó en primer lugar mediante un aclarado con agua de red, sin productos químicos involucrados. Tras ello se volvió a medir la permeabilidad utilizando agua osmotizada como alimentación.

A continuación, se presenta una gráfica (Figura 5.11) con todos los ensayos realizados, observándose la recuperación de la densidad de flujo de permeado de la membrana tras los diferentes ensayos. La sigla Perm.0 corresponde a la permeabilidad de la membrana inicial, por la que correspondería al 100%, luego n, en Perm.n, corresponde al número del ensayo.

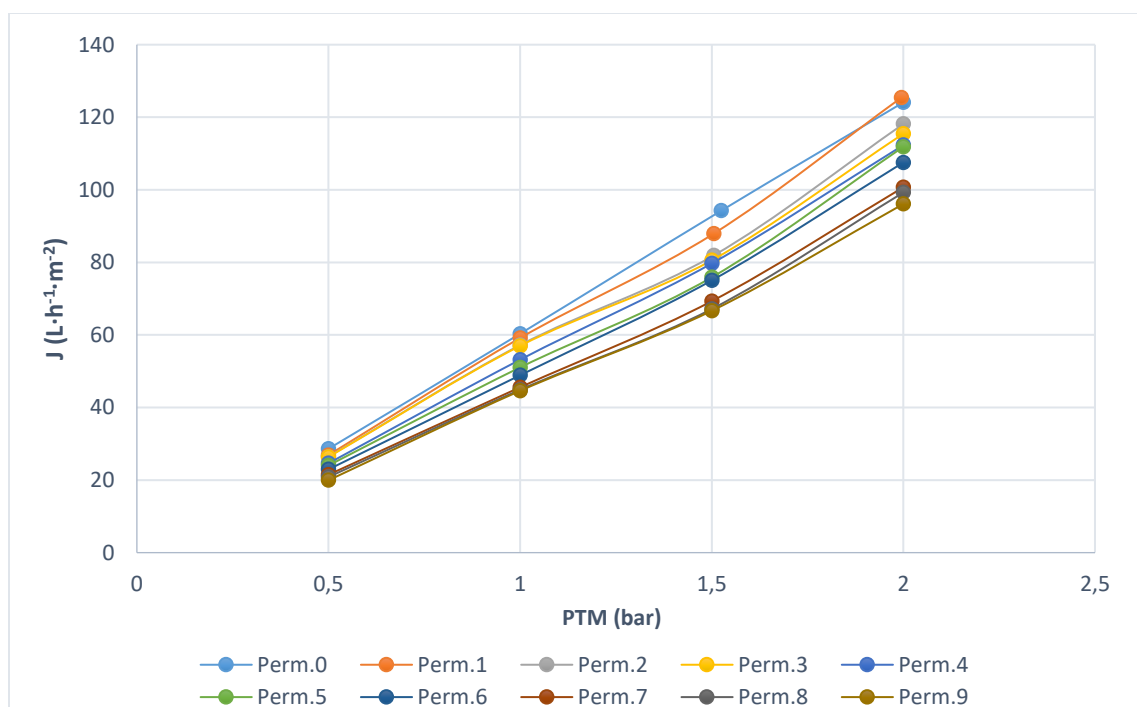


Figura 5.11. Recuperación de la membrana M1 tras cada ensayo y posterior aclarado

Se aprecia cómo la membrana tras cada ensayo aumenta ligeramente su ensuciamiento ya que la permeabilidad no logra recuperarse al 100%. Sin embargo, los valores de recuperación fueron muy elevados, por lo que no se recurrió a la limpieza química.

Se logra apreciar que la membrana sufre el mismo ensuciamiento tras cada ensayo, el cual podría deberse principalmente a la materia orgánica y las sales presentes en el agua de alimentación, por lo que sería susceptible a la generación de torta, ya que como se mencionó anteriormente, la presencia de sales afecta a los procesos de NF.

Se observa que el orden de los ensayos si influyo en el ensuciamiento de la membrana, ya que al aumentar la VT el porcentaje de recuperación disminuye, siendo

casi similar para las 3 PTM dentro de una misma VT, como se observa claramente en los últimos 3 ensayos realizados a  $1,5 \text{ ms}^{-1}$ .

**Tabla 5.6** Recuperación tras aclarado posterior a los ensayos

	Perm1	Perm.2	Perm.3	Perm.4	Perm.5	Perm.6	Perm.7	Perm.8	Perm.9
<b>Recuperación (%)</b>	97,8	96,0	97,1	95,7	97,1	96,6	94,2	94,2	94,1

Se debe señalar que los porcentajes de recuperación de la membrana tras cada ensayo son muy similares (Tabla 5.6), por lo que no se presenta una relación directa entre la velocidad tangencial o la presión y un mayor o menor ensuciamiento de la membrana. Tan solo se ve que influye el orden de los ensayos y no las condiciones operacionales, ya que son los últimos ensayos los que presentan menor porcentaje de recuperación. En el apartado 4.4.4 se señaló que superior o igual al 95% de recuperación de la membrana, se declararía recuperada. Existen 3 porcentajes de recuperación por debajo de este porcentaje, pero no se encuentran muy alejados del valor, por lo que se declara la membrana recuperada con el aclarado con agua de red.

La recuperación obtenida no tendría por qué ser definitiva, ya que, con un protocolo de limpieza química, se podría alcanzar una recuperación de permeabilidad de prácticamente el 100%. Dado que el material de membrana se basa en PES modificado, las propiedades de la membrana pueden caracterizarse como altamente resistentes a los productos químicos y al cloro (Keucken, A., et al., 2016). Sin embargo, una reiterada limpieza química supone siempre una disminución de la vida útil de la membrana, no siendo rentable por tanto realizar dicha limpieza para recuperar un porcentaje tan pequeño de la densidad de flujo de permeado inicial.

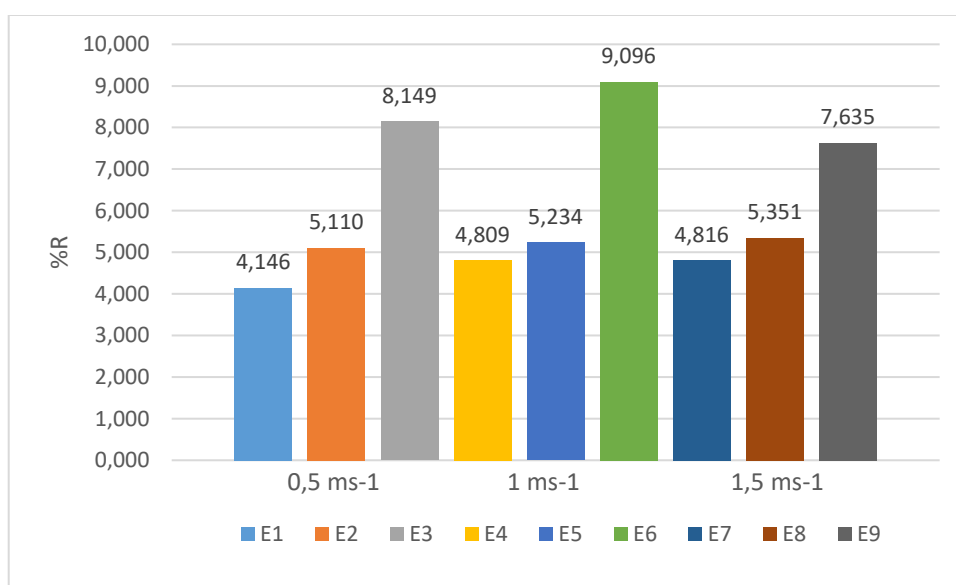
#### **5.4.1.4 Cálculos de rechazos de M1**

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización de cada permeado de M1 a las condiciones de operación previamente señaladas, enfocándose

principalmente en el rechazo a la DQO, compuestos fenólicos y  $\text{Cl}^-$  presentados por la membrana.

Cabe comentar que las muestras fueron refrigeradas a  $5^\circ\text{C}$ , por un periodo de 1 - 3 semanas. Una vez retiradas para ambientar y proceder a analizar, se apreció que la coloración de las muestras pasó de transparente rosa a un color anaranjado hasta llegar a café. Este cambio de coloración pudo deberse a la oxidación de algunos de los compuestos presentes en la muestra, como los compuestos fenólicos, lo que pudo repercutir a la hora de calcular los rechazos a los fenoles totales.

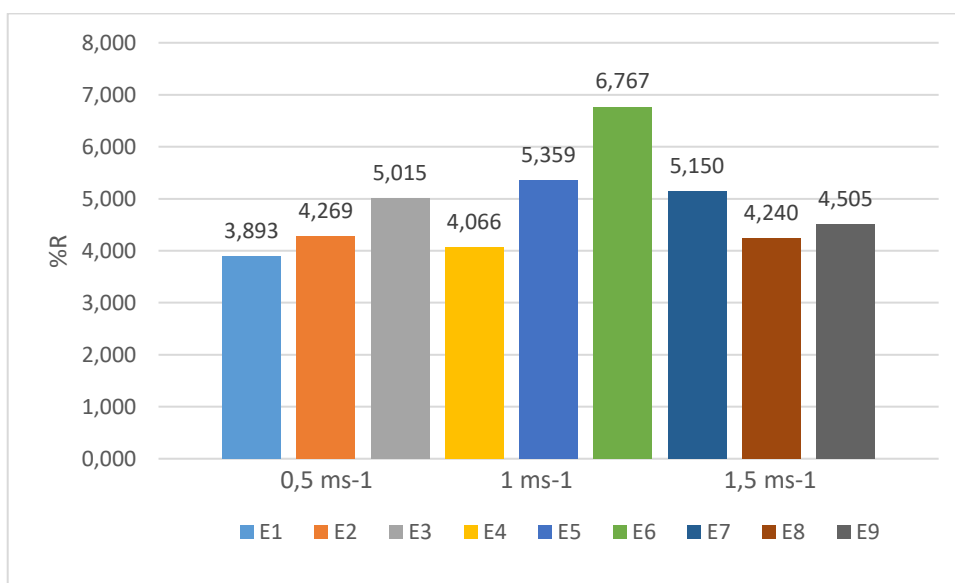
En el apartado de metodología 4.4.4.1 se presenta las condiciones de cada ensaño denominado con  $E_n$ , en las gráficas solo se señala la velocidad tangencial, aumentando hacia la derecha la presión.



*Figura 5.12 Rechazo a la DQO a las distintas condiciones de operación aplicadas para la membrana M1, alimentada por permeado proveniente del UF.*

La Figura 5.12 muestra el rechazo de DQO obtenido en los ensayos realizados. Se observa que los valores de rechazo obtenidos fueron muy bajos. Este hecho se debió a que la materia orgánica no fenólica presente en el agua de alimentación de la membrana presentó un tamaño molecular menor del esperado, no pudiéndose separar con la membrana de NF.

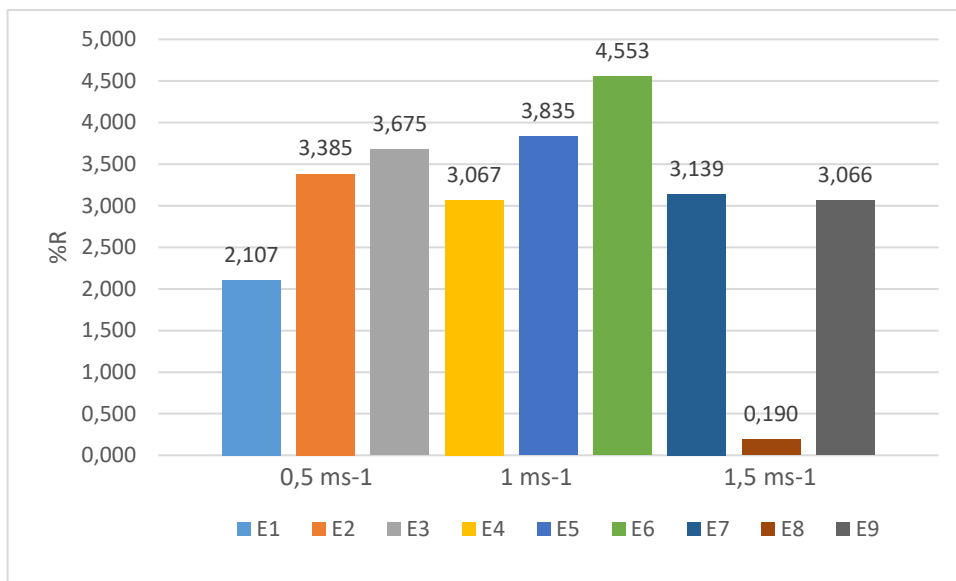
Se observa que este rechazo va aumentando a medida que aumente la PTM, como se esperaba, al aumentar la densidad de flujo de permeado. La influencia de la VT no es tan clara, observándose un ligero aumento de la densidad de flujo de permeado con la velocidad tangencial. Por tanto, se aprecia una menor influencia de la VT frente a la PTM, presentándose el mayor aumento en el rechazo a la DQO con el aumento de la PTM de 1,5 a 2 bar. El mayor porcentaje de rechazo se presentó a las condiciones operacionales de  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  y 1,5 bar



*Figura 5.13 Rechazo a los cloruros totales a las distintas condiciones de operación aplicadas para la membrana M1, alimentada por permeado proveniente del UF.*

El porcentaje de rechazo a los cloruros se presenta en la figura 5.13. Como se esperaba por las características de la membrana entregadas por el fabricante, M1 posee bajos rechazos a las sales, por lo que los valores obtenidos concuerdan con el fabricante.

Si bien se observa al igual que para el rechazo a la DQO, que la variación de este se ve más influenciado por la PTM que por la VT, no se observaron grandes variaciones, a excepción del ensayo E6. En los ensayos realizados a  $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  no se apreció la influencia de la PTM, ya que los valores fueron muy similares entre ellos y no aumentaron al aumento de la presión, siendo el ensayo a 1 bar el que presentó el valor más alto de densidad de flujo de permeado.



*Figura 5.14 Rechazo a los compuestos fenólicos a las distintas condiciones de operación para la membrana M1, alimentada por permeado proveniente del UF.*

Los rechazos a los compuestos fenólicos fueron menores a los rechazos de DQO y del mismo orden de magnitud que los de cloruros, presentados anteriormente. Si bien se aprecia que tanto la VT y la PTM influyen en los porcentajes de rechazo los compuestos fenólicos, se obtuvieron resultados incoherentes bajo las condiciones de VT de  $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , obteniéndose un porcentaje de rechazo a los 1,5 bar de 0,19%, lo que no concuerda con la tendencia seguida en los otros ensayos, en los cuales se obtuvieron los resultados esperados. Estos resultados anómalos pueden ser debidos a errores de tipo experimental, ya que hay que recordar que se está hablando en todo momento de valores de rechazo a los fenoles totales muy bajos, por lo que las diferencias entre los diferentes ensayos no fueron sustanciales.

Estos bajos valores de rechazo presentados se le atribuyen al umbral de corte molecular de la membrana ya que se encuentra justo en el intervalo UF/NF (1000Da), por lo que al alimentar la planta con un permeado proveniente de un proceso de UF, se minimizaron dichos rechazos.

Si bien los mayores valores de densidad de flujo de permeado se obtuvieron a  $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  y 1,5 bar, no presento los rechazos a la DQO y cloruros más altos, por lo que se decide elegir la mejor configuración con  $1 \text{ ms}^{-1}$  y 1,5 bar.

## 5.4.2 Ensayo 2: planta NF 2

### 5.4.2.1 Caracterización de la membrana M2

Al igual que para el Ensayo 1, la membrana fue caracterizada, determinando su permeabilidad hidráulica, utilizando agua osmotizada como alimento. La figura 5.15 muestra la variación de la densidad de flujo de permeado a diferentes presiones transmembranales.

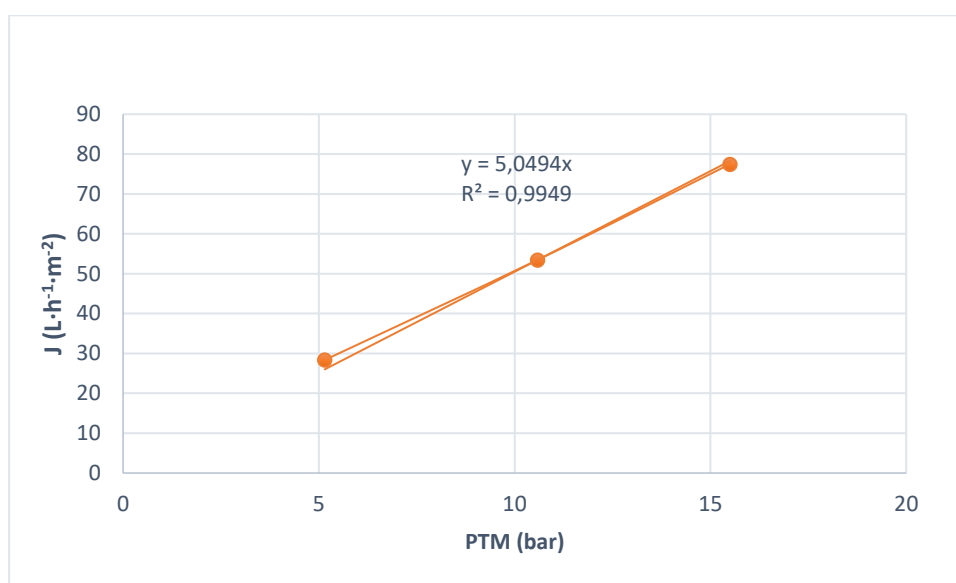


Figura 5.15. Permeabilidad hidráulica de M2

Como se puede apreciar en la figura 5.15, la permeabilidad hidráulica de la membrana corresponde a  $5,05 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ , si bien el valor se encuentra por debajo de la entregada por el fabricante ( $8,6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ), en otros estudios ya se habían obtenido resultados similares, informando sobre permeabilidades por debajo de la especificada (Kappel C., et al., 2014) (Nguyen N., et al., 2015). Se recuerda que las PTM seleccionadas para realizar la permeabilidad son diferentes ya que el corte molecular de la M2 es más bajo y el rango de presiones de trabajo recomendado por el fabricante es mucho mayor.

### 5.4.2.2 Estudio de la densidad de flujo de permeado

La densidad de flujo de permeado obtenido en los ensayos de NF a diferentes condiciones de presión y velocidad tangencial, se presenta en la tabla 5.7.

**Tabla 5.7** Valores de densidades de flujo de permeado de los ensayos con M2

		<b>Jv (L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>)</b>		
<b>PTM (bar)</b>		<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>
<b>VT(m·s<sup>-1</sup>)</b>				
<b>0,50</b>		9,02	28,66	30,02
<b>0,75</b>		10,53	26,08	33,54
<b>1,00</b>		9,79	25,37	33,03

VT: velocidad de flujo tangencial, PTM: presión transmembranal

Al analizar los resultados obtenidos se aprecian valores de densidad de flujo de permeado inferiores a los obtenidos con agua osmotizada al momento de la caracterización de la membrana. Nuevamente se le atribuye esto a la elevada concentración de sales presentes en la muestra, como fue analizado en los estudios de Van der Bruggen, donde se observó que en aguas residuales con colorantes la presencia de sales NaCl reduce considerablemente la densidad de flujo de permeado para ensayos de NF (Van der Bruggen B., et al., 2005).

También se puede observar que la densidad de flujo de permeado se ve poco afectada por la VT, lo que se atribuye una vez más a las altas concentraciones de NaCl presentes. Se observó una relación directa entre la densidad de flujo de permeado y la PTM considerable entre 5 y 10 bar, sin embargo, desde 10 a 15 no aumenta y se mantiene prácticamente constante.



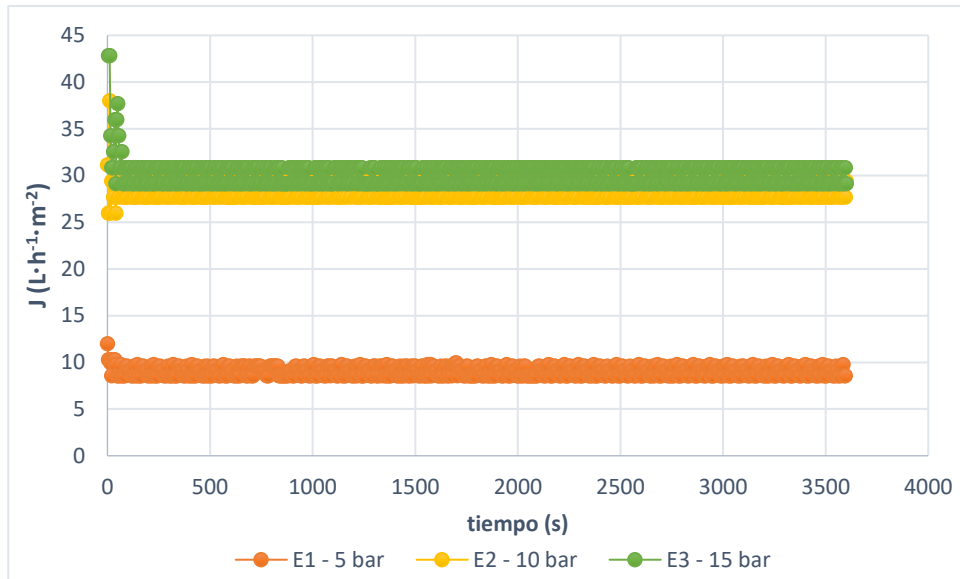


Figura 5.16. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para M2 a  $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  a diferentes presiones

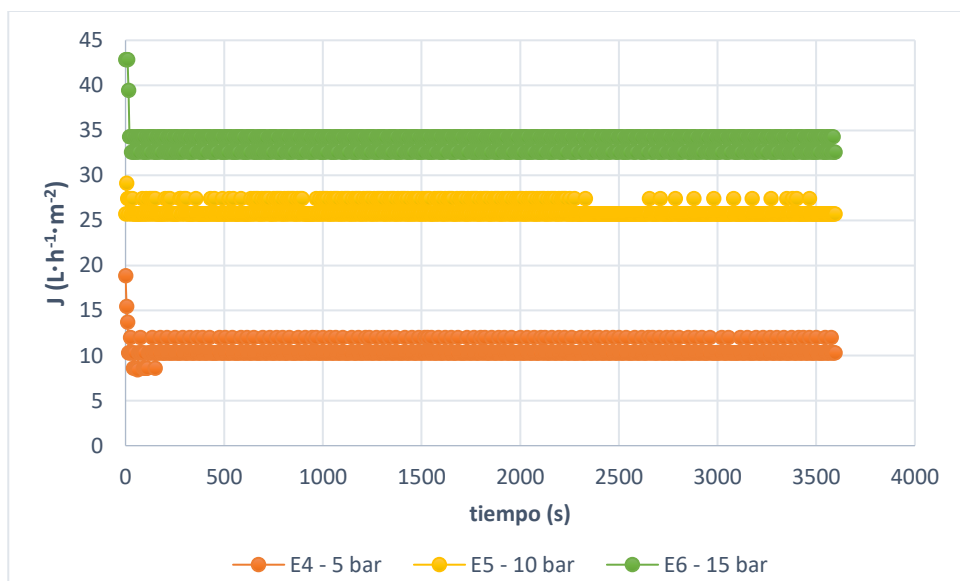


Figura 5.17. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para M2 a  $0,75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  a diferentes presiones

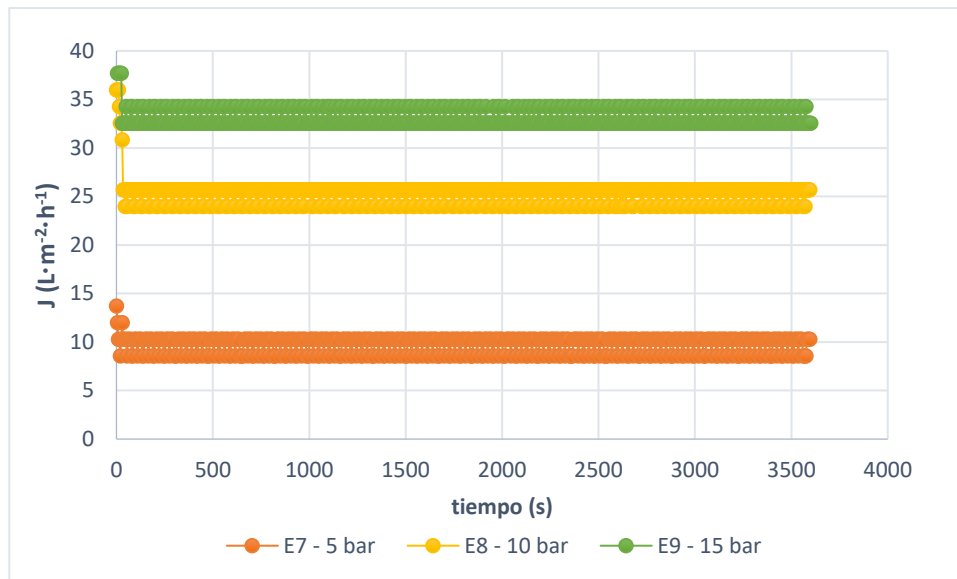


Figura 5.18. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para M2 a  $1,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  a diferentes presiones

Se aprecia en las figuras 5,16; 5,17 y 5,18 un comportamiento similar para la densidad de flujo de permeado. Todos los ensayos a 5 bar presentaron valores de densidad de flujo de permeado cercanos, alrededor de  $10 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , por debajo considerablemente de los otros dos ensayos (10 y 15 bar), los cuales presentaron valores similares entre ellos, doblando en valor de los realizados a 5 bar.

Los ensayos presentaron un rápido descenso en la densidad de flujo de permeado, el cual se estabilizó aproximadamente en 1 minuto de tiempo transcurrido. Esto se atribuyó tanto a la elevada concentración de DQO, que podría generar un taponamiento rápido de la membrana, o la elevada concentración de sales, que según Wiesner y Aptel genera un incremento de la hidrofiliidad de la superficie de la membrana, que reduciría la tendencia a una formación de torta, por lo que el ensuciamiento es atribuido a la adsorción, lo cual fue observado en estudios de NF realizados por Koyuncu (Koyuncu I., et al., 2004) (Wiesner M. y Aptel P., 1996).

La mayor densidad de flujo de permeado fue obtenida bajo las condiciones de 15 bar y  $0,75 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ .

### 5.4.2.3 Recuperación de la permeabilidad de la membrana M2

La recuperación de la membrana al igual que para M1, se midió con agua ozmotizada, luego de un aclarado con agua de red tras cada ensayo, midiendo posteriormente su permeabilidad.

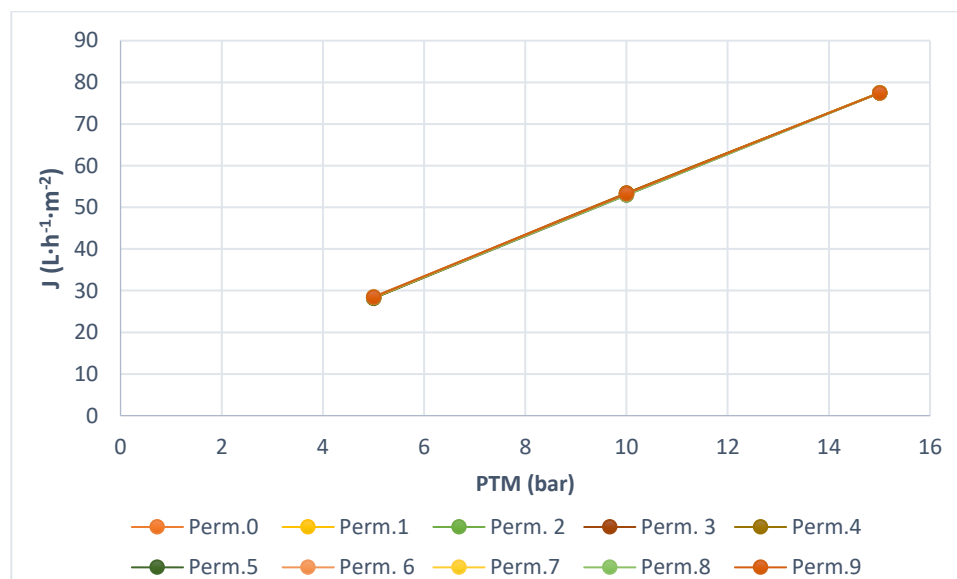
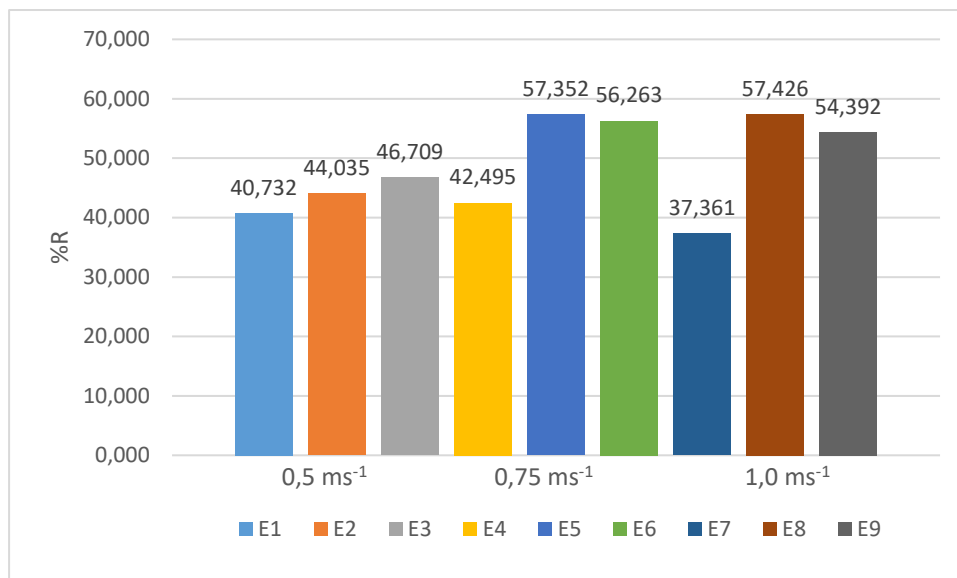


Figura 5.19. Recuperación de la membrana M2 tras cada ensayo y posterior aclarado

La figura 5.19 muestra la recuperación de la membrana M2 tras cada aclarado. Como se observa a primera vista la membrana logró ser recuperada en casi su totalidad (%recuperación 99,12% en promedio), esto implica que todo el ensuciamiento de la membrana es reversible.

### 5.4.2.4 Cálculo de rechazos de M2

En este apartado se presentan los resultados de los rechazos calculados tras la caracterización de cada permeado de M2 a las condiciones de operación previamente señalados, enfocándose principalmente en el rechazo a la DQO, compuestos fenólicos y Cl<sup>-</sup> presentados por la membrana. Los otros parámetros pueden verse en el Anexo B. Las muestras de igual manera, fueron refrigeradas a 5°C, por un periodo de 1 -3 semanas previo a su análisis.



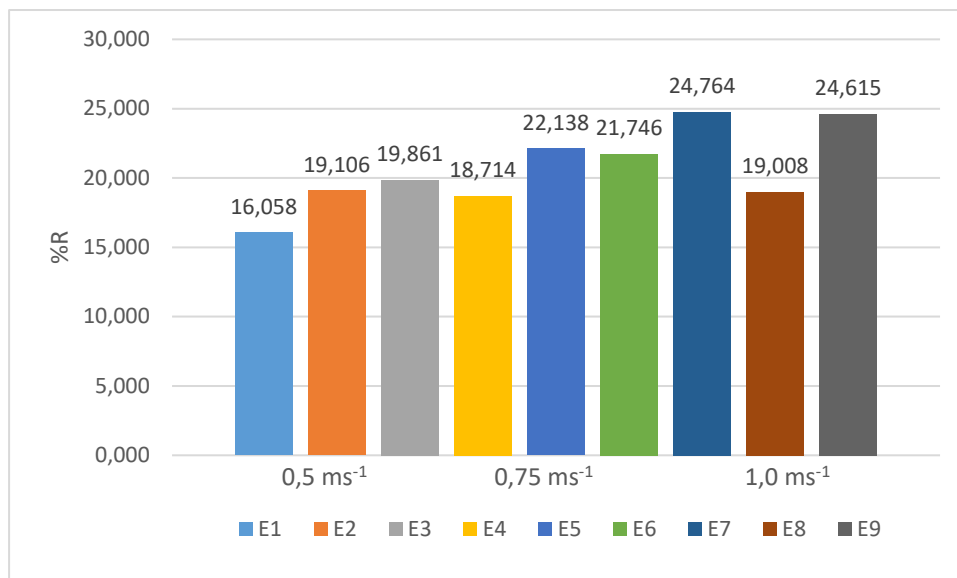
*Figura 5.20 Rechazo a la DQO a las distintas condiciones de operación aplicadas, para la membrana M2, alimentada por permeado proveniente del UF.*

De inmediato se aprecia en la figura 5.20 que los valores de rechazo son mucho más elevados que los presentados por la membrana M1, siendo los de M2 más representativos de una membrana de NF. El rechazo a la DQO se ve influenciado tanto por la VT, como de la PTM.

Los valores de porcentajes de los ensayos realizados a 10 y 15 bar de PTM son muy similares a las tres VT de trabajo, lo que es lógico si se recuerda que la densidad de flujo de permeado de M2 a 10 y 15 bar fue prácticamente la misma.

Los valores de rechazos se encuentran en el intervalo 40-57 %, lo que se considera favorable para obtener un permeado con menos carga y así poder recuperar los compuestos fenólicos presentes, no compitiendo con los compuestos orgánicos no fenólicos.

El mayor porcentaje de rechazo se presentó las condiciones de 1 m·s<sup>-1</sup> y 10 bar, siendo muy similar al obtenido a 0,75 m·s<sup>-1</sup> y 10 bar, por lo que un aumento en la VT no genera cambios significativos en el rechazo.

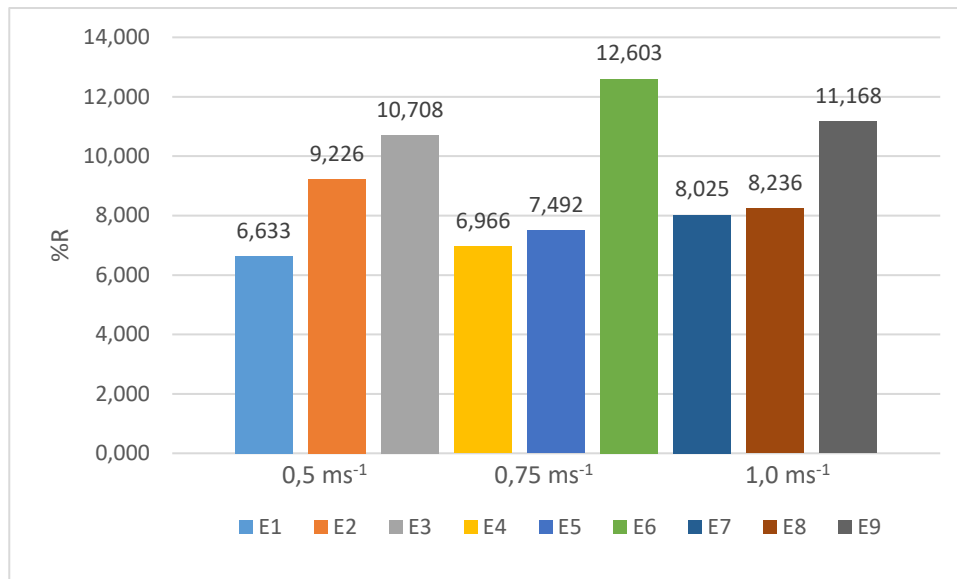


*Figura 5.21 Rechazo a los cloruros a las distintas condiciones de operación aplicadas, para la membrana M2, alimentada por permeado proveniente del UF.*

En la Figura 5.21 se observa que el rechazo de cloruros sigue un comportamiento similar al rechazo de la DQO, pero con valores más bajos. Los valores de rechazos son similares entre sí, por lo que no se puede afirmar que la VT o la PTM influyen significativamente sobre los valores de rechazos.

Si bien nuevamente los ensayos a  $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  presentaron valores por debajo a los obtenidos a las otras condiciones de VT, todos los ensayos lograron rechazos muy similares, dentro del rango 16 - 25%, manteniendo solamente los ensayos a  $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  un incremento en el rechazo de cloruros al aumentar la PTM.

El mayor porcentaje de rechazo se presentó a las condiciones de  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  y 5 bar, pero al igual que para la DQO, los ensayos realizados a  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  no presentaron un aumento con la variación de la presión, teniendo incluso un descenso brusco a los 10 bar.



*Figura 5.22 Rechazo a los compuestos fenólicos a distintas condiciones de operación aplicadas, para la membrana M2, alimentada por permeado proveniente del UF.*

En la figura 5.22 se presentan los rechazos a los compuestos fenólicos. Al aumento de la PTM de 5 a 10 bar, no se aprecia un aumento considerable en el rechazo, más bien son similares. El aumento de 10 a 15 bar, presenta un comportamiento similar, solo con un aumento insignificante de 3 o 4%.

Ya que se desea lograr un permeado bajo en DQO y sales y rico en compuestos fenólicos, se descartarían las mayores PTM de operación, ya que estas generan un brusco aumento en el rechazo de los compuestos fenólicos, y como la tendencia en los rechazos de los otros dos parámetros fueron similares entre VT y PTM, se decide optar por la configuración 0,75 m·s<sup>-1</sup> y 10 bar como mejor condición de operación, ya que se logran rechazos altos de DQO y sales (57,35 y 22,1% respectivamente) y bajos rechazos de fenoles (7,5%).

### 5.4.3 Comparación M1 y M2

En este apartado se propone comparar los porcentajes de rechazos obtenidos para cada membrana, con la mejor combinación de VT y PTM determinada, utilizando como agua de alimentación la salmuera de fermentación proveniente del proceso de la aceituna de mesa.

Al tratarse de membranas de diferente configuración, las cuales trabajan a diferentes condiciones, se determinó que solo los porcentajes de rechazo y de recuperación son comparables.

Para M1 las mejores condiciones operacionales, que se eligieron enfocándose en altos porcentajes de rechazo tanto para la DQO y los cloruros, y uno bajo para los compuestos fenólicos, fueron 1,5 bar y  $1 \text{ ms}^{-1}$ , mientras que para M2, fueron 10 bar y  $0,75 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . (Tabla 5.8)

**Tabla 5.8** Rechazo a la DQO, compuestos fenólicos y cloruros de M1 y M2. Los valores están presentados en porcentajes.

Parámetro	M1	M2
%R DQO	9,096	57,352
%R Cl <sup>-</sup>	6,767	22,138
%R C. Fenólicos	4,553	7,492

Se observa claramente que la membrana M2 posee mayores rechazos frente a este tipo de agua residual. Como lo principal es lograr un permeado con baja carga orgánica no fenólica y de sales, pero con una alta concentración de fenoles, para así lograr su recuperación, M1 no se encontraría apta para este proceso, al presentar porcentajes todos por debajo del 10%, siendo casi insignificantes a la hora de un proceso de NF.

Para M2, todos sus porcentajes de rechazo son mayores, principalmente en la DQO, donde se observó un rechazo de alrededor 6 veces mayor al obtenido con la membrana de fibra hueca. Si bien el porcentaje de rechazo de los fenoles se espera que sea el más bajo, y es el que se corresponde a M1, la diferencia entre los valores es mínima, por lo que se privilegia una alta eliminación de DQO, por encima de la de los compuestos fenólicos.

Se selecciona a la membrana M2 como la más apta para la recuperación de compuestos fenólicos y eliminación de DQO. Sin embargo, un estudio posterior de

adsorción (que no ha sido objeto de este Trabajo Fin de Máster) sería necesario para comprobar que la mejora en la separación final de los compuestos fenólicos provenientes de los permeados de M2 compensa el aumento considerable de la PTM de la NF que supone trabajar con M2 en comparación con M1.

#### **5.4.4 Ensayo 3: planta NF 2 con aumento del FRV**

En este apartado se presentan los resultados de los ensayos de NF a concentración. En función de los resultados obtenidos, se seleccionó la membrana M2 y las condiciones óptimas de operación para estudiar el efecto que tiene el FRV sobre la densidad de flujo de permeado, así como sobre los índices de rechazo.

Este ensayo se realizó con los permeados de UF descritos en el apartado 5.3, por lo que la caracterización del agua corresponde a la misma ya presentada en el apartado 5.3.4. Para mantener en agua residual en buen estado se mantuvo refrigerada a 5 °C.

Como se mencionó en el apartado de metodología, debido a que este proceso dispone de un largo periodo de tiempo para su concentración significativa, se agregó el proceso de Osmosis Directa para concentrar el agua de alimentación.

Se concentraron 4.5 litros de la salmuera residual utilizando como disolución de arrastre 2 litros de Cloruro sódico  $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , empleando una membrana de área activa de  $0,0042 \text{ m}^2$ . Este proceso se mantuvo en continuo por 96 horas seguidas. Se logró así un aumento de la conductividad desde  $45,3$  hasta  $70,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Logrando un FRV inicial de 1,22.

##### **5.4.4.1 Estudio de la densidad de flujo de permeado**

En la Figura 5.23 se representa la evolución de la densidad de flujo de permeado con el FRV para un volumen de alimentación de 5 L, una PTM de 10 bar, una VT de  $0,75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  y una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .



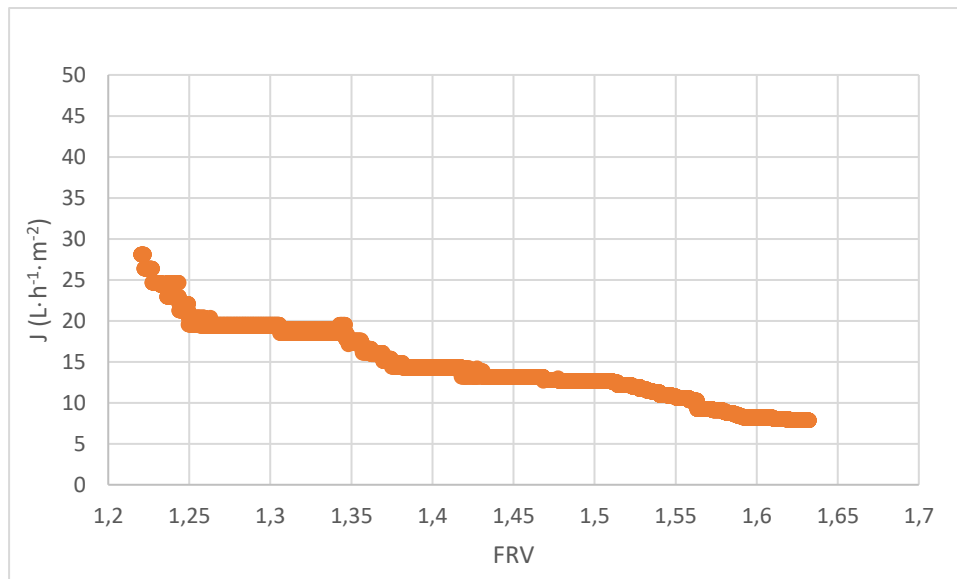


Figura 5.23 Variación de la densidad de flujo de permeado en función del FRV

(PTM = 10 bar, VT = 0,75 m·s<sup>-1</sup>, T = 25)

La densidad de flujo de permeado inicial fue similar a la obtenida en el ensayo 2, realizado a concentración constante, la cual tuvo un valor promedio de 26,08 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>.

Se observó un descenso de la densidad de flujo de permeado conforme la corriente de rechazo se va concentrando debido a la disminución de la fuerza impulsora de la separación al aumentar la diferencia de presión osmótica entre ambos lados de la membrana. Los mayores descensos se presentaron al inicio y pasado FRV= 1,35, presentando a continuación una caída constante hasta FRV=1,5, donde se observó el ultimo descenso. Si bien, es normal que disminuya la densidad de flujo de permeado ya que la fuerza impulsora disminuye, pero las variaciones más bruscas se deben a un posible ensuciamiento de la membrana, el cual se ve aumentado por la mayor concentración de DQO y sales en el alimento y al transcurso del tiempo, ya que este ensayo fue el más largo en lo que a tiempo de ensayo se refiere.

La densidad de flujo de permeado se redujo un 65,7%, pasando de un valor inicial de 28,1 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> a un valor en torno a 7,89 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>, para un FRV de 1,36. Otros estudios realizados con la misma membrana y agua residual, pero con diferentes condiciones operacionales, observaron una disminución del 24% en la densidad de flujo de permeado, logrando un FRV de 1,35 (Carbonell-Alcaina, 2017). En este estudio el

alto porcentaje de reducción se debió al proceso de concentración previo con OD, la cual al concentrar la salmuera genera una mayor resistencia, disminuyendo así la densidad de flujo de permeado.

#### 5.4.4.2 Caracterización permeados obtenidos

En la Figura 5,24 se muestra la evolución de los rechazos de la DQO, la conductividad y de la concentración de compuestos fenólicos con el FRV en las corrientes de permeado.

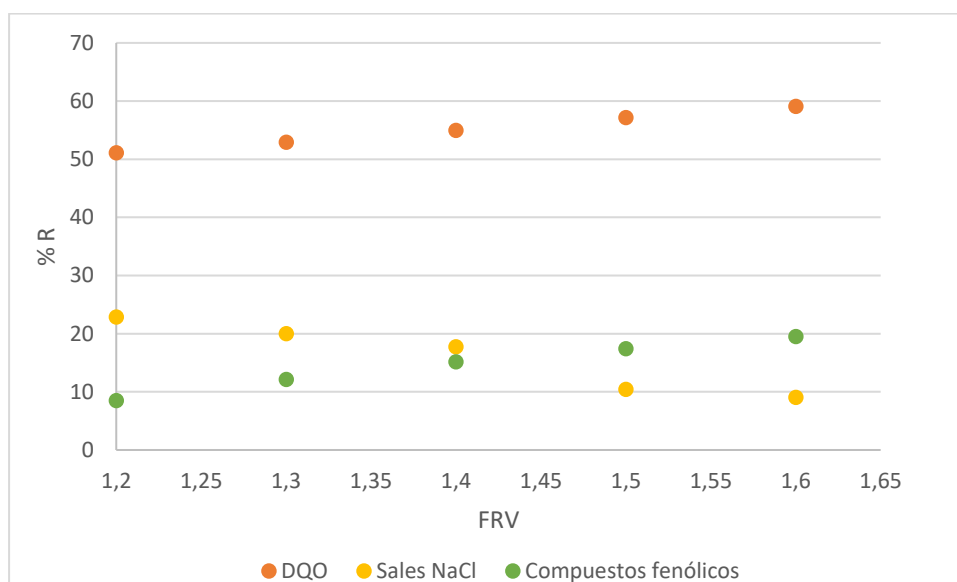


Figura 5.24. Variación del porcentaje de rechazo conforme aumenta el FRV de la DQO, conductividad y compuestos fenólicos.

Se aprecia que el rechazo a la DQO y a los compuestos fenólicos aumentó conforme fue aumentando el FRV. Este incremento fue probablemente debido al mayor ensuciamiento de la membrana. Sin embargo, el rechazo a las sales disminuyó, esto se atribuye al aumento de la concentración de NaCl en la corriente de rechazo, lo que favorecería el paso de sales 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 J., et al., 1988).

Al comparar los resultados con los obtenidos a las mismas condiciones de operación en el ensayo con recirculación completa se puede comprobar que, en este caso, el rechazo fue levemente mayor, lo que se debería a la mayor concentración de DQO y compuestos fenólicos, ya que un aumento en la concentración de ambos parámetros produciría un aumento del rechazo (Carbonell-Alcaina, 2017).

#### **5.4.5 Ensayo 4: planta NF 1 sin UF**

En este apartado se presenta el ensayo realizado con la planta NF1 sin el proceso de UF como pretratamiento. Este ensayo se realizó con otra muestra de agua residual enviada por la empresa.

La finalidad de este ensayo fue analizar el comportamiento de la membrana frente al cambio que produciría eliminar la etapa previa de UF. Esto surge en al ver los bajos porcentajes de rechazo que presentó, ya que teniendo en cuenta que su umbral de corte molecular de 1000 se encuentra justo en el rango entre UF/NF, se podría eliminar el pretratamiento de la UF para abaratar costos en el proceso de recuperación de los compuestos fenólicos.

##### **5.4.5.1 Caracterización agua alimentación**

La Tabla 5.9 muestra la caracterización de la salmuera utilizada en este ensayo (tras la filtración a 60  $\mu\text{m}$ ). Cabe destacar que, al momento de recibir el agua residual, se apreció de manera inmediata la gran cantidad de grasa que esta poseía, por lo que el proceso de pretratamiento con un filtro de 60  $\mu\text{m}$  fue mucho más costoso. Esto recalca la necesidad de un tanque de mezcla para homogenizar estos desechos para una futura implementación industrial.

**Tabla 5.9** Caracterización de la salmuera utilizada como alimentación para el Ensayo 4.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor promedio</b>	<b>Desviación estándar</b>
pH	4,82	0,03
Conductividad (mS·cm <sup>-1</sup> )	26,46	0,32
Color	0,49	0,04
Turbidez (NTU)	348,3	0,96
SST (mg·L <sup>-1</sup> )	967,4	11,3
DQO (mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup> )	8627	13,04
Cl <sup>-</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	7040	17,32
Compuestos Fenólicos (mg·L <sup>-1</sup> Tirosol eq)	608,22	7,39

Como se aprecia en la tabla 5.9 el agua residual presenta valores más bajos de contaminantes a la primera agua analizada. Esto se debe principalmente a lo comentado en el apartado 3.4, donde se menciona la variabilidad de estas aguas, ya que depende de varios factores como, la aceituna utilizada, la concentración de sales empleada, la riqueza de la aceituna, etc., de manera que cada vertido puede ser distinto en la composición de los sólidos disueltos, carga orgánica, y demás elementos contaminantes (Kopsidas, 1994).

Si bien la concentración de todos los parámetros disminuyó, la que mayor variabilidad presento fue la conductividad, cuyo valor era de 26,46 mS·cm<sup>-1</sup>, versus a los 45,43 mS·cm<sup>-1</sup> que presentó la primera agua analizada. Esto concuerda con la baja concentración de cloruros que presenta la muestra, ya que como se mencionó anteriormente la conductividad de estas aguas es debido principalmente la presencia de sales NaCl en ella.

### 5.4.5.2 Estudio de la densidad de flujo de permeado

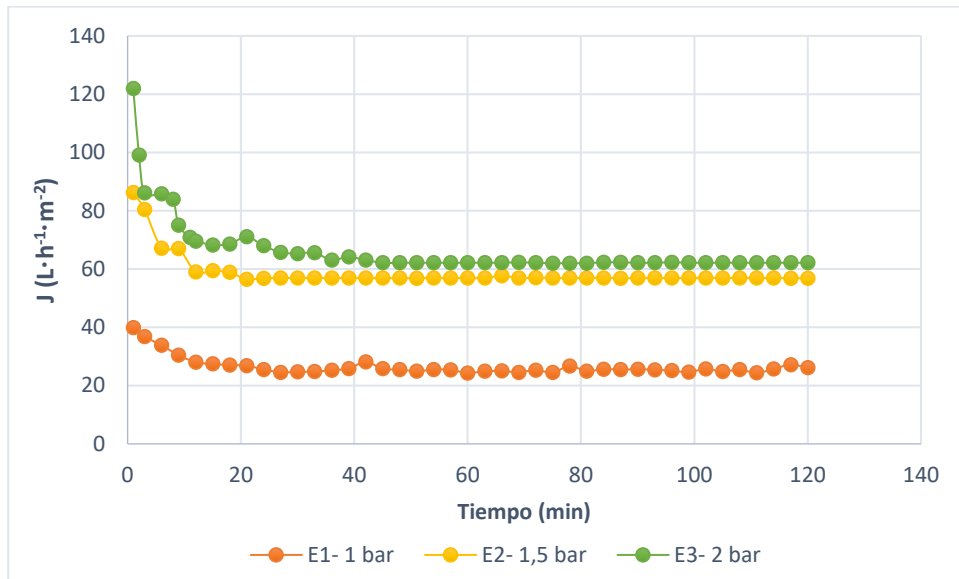


Figura 5.25. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para M1 sin UF como pretratamiento a  $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  y a diferentes presiones

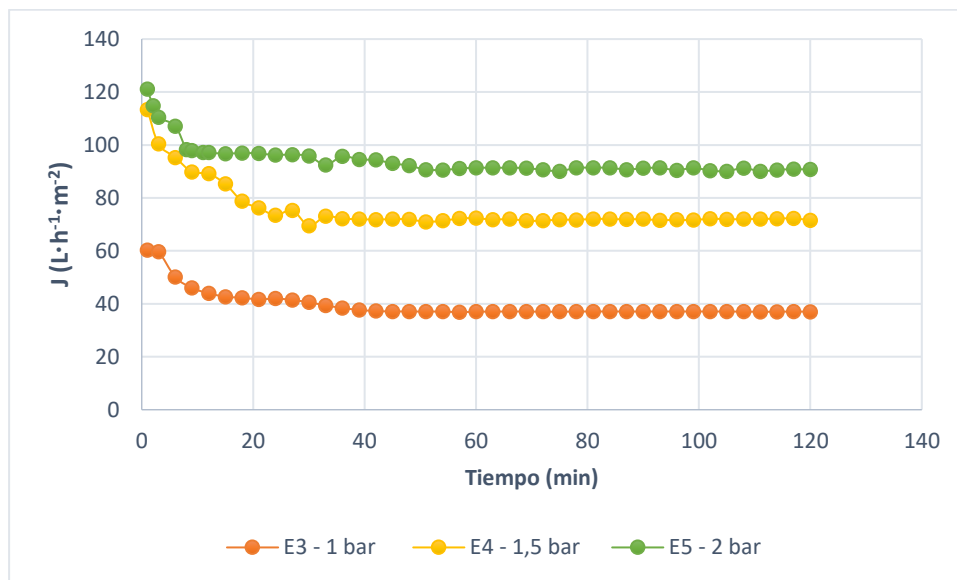


Figura 5.26. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para M1 sin UF como pretratamiento a  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  y a diferentes presiones

Como se aprecia en las figuras 5.25, 5.26 y 5.27, el comportamiento es similar al observado en el Ensayo 1, del apartado 5.4.1. Todos los ensayos realizados a 1 bar nuevamente presentan densidades de flujo de permeado bajas, en comparación a los de 1,5 y 2 bar, cuyas densidades de flujo de permeado se encuentran más igualadas.

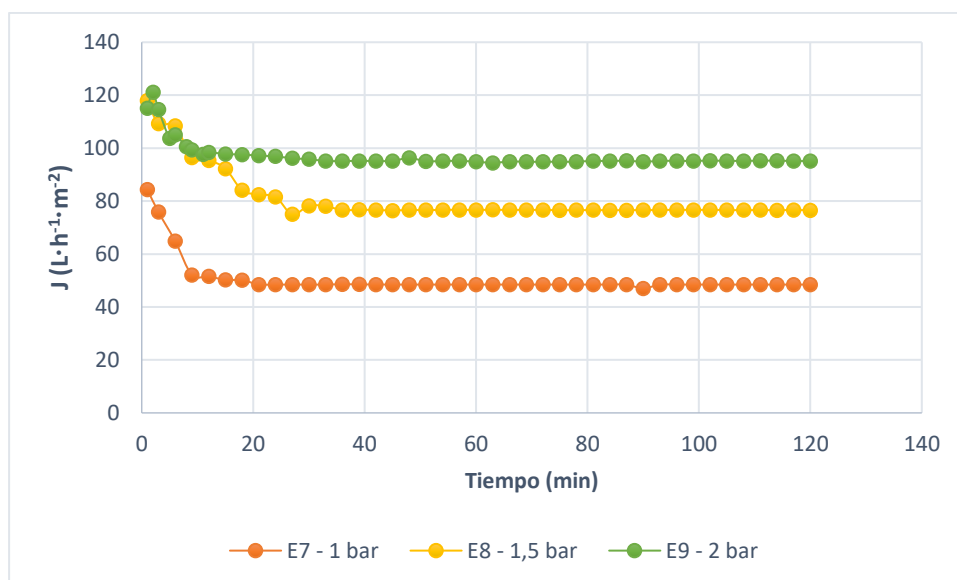


Figura 5.27 Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para M1 sin UF como pretratamiento a  $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  y a diferentes presiones

Los ensayos a  $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  presentaron un descenso más marcado de la densidad de flujo de permeado en los primeros minutos, mientras que para  $0,5$  y  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  se observa una disminución más leve, especialmente para los ensayos a 2 bar, donde prácticamente se logró llegar al estado estacionario a los 5 minutos de tiempo de ensayo.

Se esperaba un mayor descenso en los valores de densidad de flujo de permeado por la mayor carga contaminante presente al no contar con la UF como pretratamiento, pero esto no ocurrió, por lo que se podría achacar a la menor carga orgánica que posee el agua de alimentación. Como se trabajó con la membrana M1, la diferencia de cloruros no repercutió en una mayor densidad de flujo de permeado, ya que al ser el umbral de corte molecular de 1000 Da la diferencia de presión osmótica entre ambos lados de la membrana es despreciable.

### 5.4.5.3 Recuperación de la permeabilidad de la membrana M1 sin UF

La tabla 5.10 presenta los porcentajes de recuperación de la membrana M1 tras los ensayos en comparación con los porcentajes obtenidos con la misma membrana, pero con UF como pretratamiento.

**Tabla 5.10.** Porcentajes de recuperación de M1, con y sin UF como pretratamiento

%	Perm0	Perm1	Perm2	Perm3	Perm4	Perm5	Perm6	Perm7	Perm8	Perm9
M1 con UF	100	97,8	96	97,1	95,7	97,1	96,6	94,2	94,2	94,1
M1 sin UF	100	98,9	98,1	97,3	96,4	95,2	93,7	94,8	92,4	91,4

Se obtuvieron valores de recuperación de la membrana M1 muy similar a la obtenida en el ensayo 1, pero esta vez, se aprecia una relación entre el número de ensayos y el ensuciamiento. En los primeros ensayos, la membrana logra una mayor recuperación que en los ensayos finales, lo que puede significar un pequeño aumento en el ensuciamiento irreversible en la membrana.

Cabe destacar que la planta NF1 posee un filtro de seguridad de 5 micras, el cual se vio afectado frente a la eliminación de la UF como pretratamiento, actuando como primera barrera del alimento, por lo que el filtro necesitó un aclarado con agua después de cada ensayo, y finalmente una limpieza con lejía y jabón terminados todos los ensayos, sin lograr recuperar el filtro por completo. Pensando en una futura implementación industrial, sería necesario el cambio constante de estos filtros, o generar un pretratamiento con diferentes capacidades de retención de contaminantes.

Finalmente, a modo de resumen, cabe decir que la membrana M1 no se ve prácticamente afectada al tratar este tipo de agua residual sin un pretratamiento con UF por lo que, bajo el criterio de recuperación de la permeabilidad de la membrana, sí se podría desistir del proceso de UF como una opción de abaratar costos.

#### 5.4.5.4 Caracterización de los permeados

A continuación, se muestra los rechazos calculados a partir de la caracterización del permeado obtenido en el estudio de NF1 sin UF como pretratamiento.

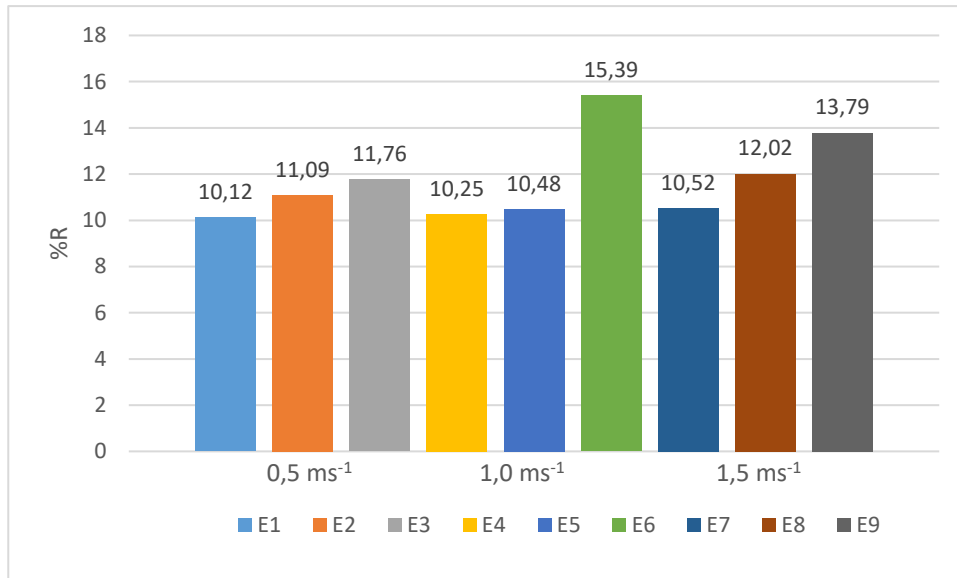


Figura 5.28 Rechazo a la DQO a distintas condiciones de operación aplicadas, para la membrana M1, sin pretratamiento UF.

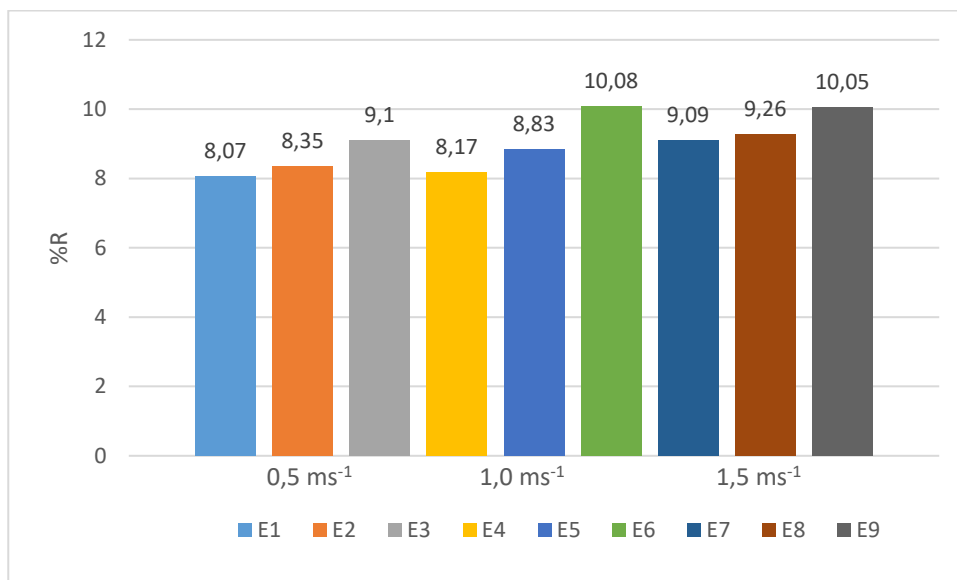


Figura 5.29 Rechazo a los cloruros a distintas condiciones de operación aplicadas, para la membrana M1, sin pretratamiento UF.



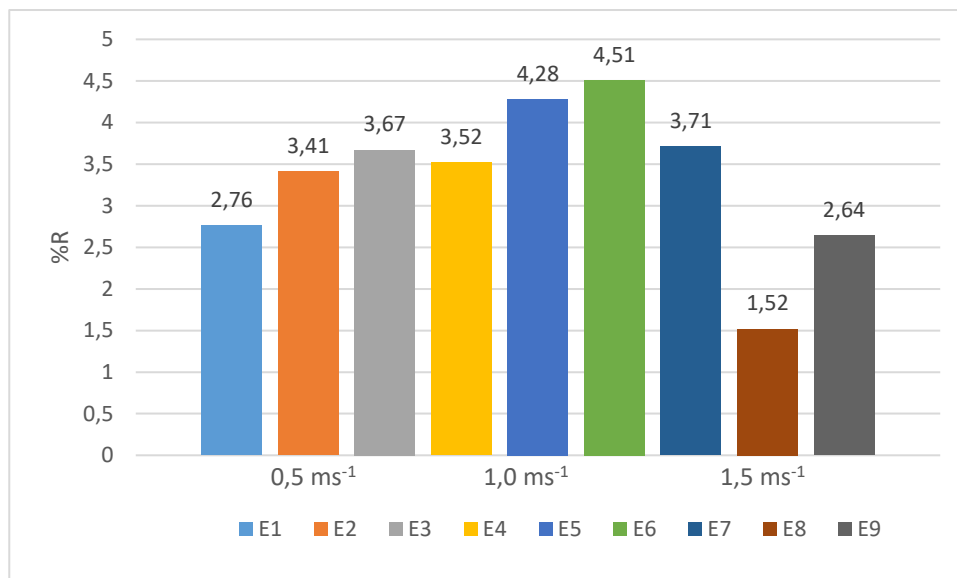


Figura 5.30 Rechazo a los compuestos fenólicos a distintas condiciones de operación aplicadas, para la membrana M1, sin pretratamiento UF.

Como se aprecia en la figura 5.28, 5.29 y 5.30, los valores de rechazo fueron algo mayores en comparación con los obtenidos sin UF previa, lo que era esperado. Se aprecia una mayor influencia de la PTM que de la VT en los valores de porcentaje de rechazos. Los valores de rechazo a los compuestos fenólicos fueron los que presentaron menor variación en comparación con los realizados con una previa UF.

En cualquier caso, lo más comparable (dado que el pretratamiento y la muestra de agua residual fueron diferentes) es la concentración final que posee el permeado obtenido (Tabla 5.11).

**Tabla 5.11.** Concentración de DQO, cloruros y compuestos fenólicos en el permeado obtenido de M1 sin UF como pretratamiento

Parámetro	0,5 ms <sup>-1</sup>			1 ms <sup>-1</sup>			1,5 ms <sup>-1</sup>		
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
DQO (mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup> )	7753,9	6894,0	6083,3	5459,8	4887,6	4135,4	3700,3	3255,6	2806,6

<b>Cl- (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	6471,9	5931,5	5391,7	4951,2	4514,0	4059,0	3690,0	3348,3	3011,8
<b>C.Fenólicos (mg·L<sup>-1</sup> Tirosol eq)</b>	591,4	571,3	550,3	530,9	508,2	485,3	467,3	460,2	448,0

Se aprecia en la tabla 5.11 un comportamiento muy diferente al observado en el ensayo con UF como pretratamiento. Si bien los valores obtenidos para los ensayos realizados a  $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  no mostraron cambios significativos, los realizados a las otras dos VT presentaron una disminución notoria de la concentración de todos los parámetros, lo que implicaría un mayor rechazo de ellos. Esto puede ocurrir por una presencia de sólidos de mayor tamaño a los presentes en el ensayo con UF como pretratamiento, por lo que la VT adquiere mayor importancia que la PTM, donde menores valores de VT repercutirían en un mayor ensuciamiento de la membrana. Finalmente, al existir menos densidad de flujo de permeado las concentraciones en el permeado serían mayores, ahora cuando se aumenta la VT, existe un aumento del flux con concentraciones menores en el permeado, aumentando los valores de rechazo.

Este aumento en el rechazo se vio más favorecido para la DQO y los cloruros, mientras que los compuestos fenólicos solo demostraron una variación leve, con una disminución máxima de  $160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Tirosol eq, mientras que en los ensayos con UF como pretratamiento se logró una eliminación total (UF+NF)  $86,819 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Tirosol eq.

Finalmente, para la membrana M1, si bien presentó menores porcentajes de rechazo a la DQO y sales que la membrana M2, para los ensayos realizados, presentó mejores resultados sin el proceso de UF previo, aunque sería necesaria una serie de filtros convencionales como tratamiento previo a la NF.

## 6 CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo Fin de Máster se puede llegar a las siguientes conclusiones:

-El agua residual procedente de la etapa de fermentación de aceitunas verdes de mesa estilo español presenta un carácter ácido, con una elevada conductividad y con una alta concentración de sólidos en suspensión, DQO y compuestos fenólicos

- La etapa de UF, fue capaz de eliminar la turbidez del agua residual un más de un 99% y reducir el color entre un 63%. Los valores de rechazo a la DQO, cloruros y compuestos fenólicos fueron bajos, 23%, 5% y 1% respectivamente.

-El análisis de la densidad de flujo de permeado a las distintas condiciones de operación para los ensayos NF1, mostró que, en el rango de VT estudiado, esta variable no ejerció un gran efecto sobre la densidad de flujo de permeado. Sin embargo, sí que se observó una influencia notable de la PTM, aumentando la densidad de flujo de permeado a medida que se incrementó la PTM, especialmente de 1,0 a 1,5 bares, siendo poco significativo dicho aumento cuando la PTM se incrementó de 1,5 a 2,0 bares.

-La eliminación del color en los ensayos de NF1 fue prácticamente completa. El rechazo a la DQO, los compuestos fenólicos y a las sales fueron bajos, del orden de 9%, 3% y 5% respectivamente. Los mayores rechazos a la DQO se consiguieron a las VT ensayadas más altas.

-El análisis de la densidad de flujo de permeado a distintas condiciones de operación en los ensayos de NF2 mostraron una dependencia directa con la VT y la PTM, aumentando al incrementar dichas variables. Los mayores rechazos a la DQO y sales se consiguieron a las VT más altas.

-Los rechazos en los ensayos de NF2 fueron mayores que los de NF1, logrando rechazo de la DQO, compuestos fenólicos y sales del orden aproximado de 55%, 9% y 22% respectivamente.

-Las condiciones operacionales consideradas óptimas (densidad de flujo de permeado más alta, mayor rechazo a DQO y sales, menor rechazo a compuestos fenólicos) fueron de  $1 \text{ ms}^{-1}$  y 1,5 bar para la membrana M1 y de  $0,75 \text{ ms}^{-1}$  y 10 bar para la membrana M2

- Los ensayos de NF1 sin UF como pretratamiento mostraron un comportamiento similar en la densidad de flujo de permeado y recuperación de la membrana en comparación con los ensayos en los que sí se realizó el pretratamiento. Los porcentajes de rechazo fueron mayores, pero las concentraciones del permeado finales de DQO, cloruros y compuestos fenólicos fueron similares.

-La densidad de flujo de permeado para la M2 en los ensayos con concentración a  $0.75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  y 10 bar, disminuyó conforme la corriente de rechazo se fue concentrando. Para el mayor FRV logrado de 1.63, dicha densidad se redujo un 65% respecto de su valor inicial (antes del proceso de OD).

-Mediante los estudios realizados del proceso combinado de UF y NF se logra obtener un permeado con baja carga orgánica y alta concentración de compuestos fenólicos, seleccionando a la membrana M2 como la óptima para el proceso de recuperación de compuestos fenólicos.

## 7 BIBLIOGRAFÍA

- Aguas del mare Nostrum. (2010). Depuradora y Tratamientos del Agua, Purificador microbiológico del agua. <http://blog.amnsl.com/2010/05/purificador-microbiologico-del-agua.html> (visitado: 26/07/2017).
- Al-Amoudi A., Lovitt R. (2007). Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *J. Membrane Science*, 303, 4–28.
- Arancibia-Araya. (2006). Tipos de elaboración de aceitunas. *Informativo, Ministerio de Agricultura, Chile*, 28.
- ASEMESA. (visitado 29/06/2017). Asociación Española de exportadores e industriales de aceitunas de mesa *sitio web*: [http://www.asesesa.es/content/datos\\_generales\\_del\\_sector](http://www.asesesa.es/content/datos_generales_del_sector).
- AWWA. (1998). *Tratamiento del agua por procesos de membrana: principios, procesos y aplicaciones*. Madrid, España: 5th. ed MacGraw-Hill.
- Barraco, D., Rallo, L. (2000). Olive cultivars in Spain. *Hortechology*, 10, 107-110.
- Barranco, D. (1995). La elección varietal en España. *Olivae*, 59, 54-58.
- Beltran, J., Gonzales, T., Garcia, J. (2008). Kinetics of the biodegradation of green table olive wastewaters by aerobic and anaerobic treatments. *J. Hazars. Mater*, 154, 839-845.
- Bisignano, G., Tomaino, A., Lo Cascio, R., Crisafi, G., Uccella, N., Saija, A. (1999). On the in-vitro antimicrobial activity of oleuropein and hydroxytyrosol. *J. Pharmacy and Pharmacology*, 51, 971-974.
- 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.

- Cadotte J., Forester R., Kim M., Petersen R., Stocker T. (1988). Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology. *J. Desalination*, 70, 77-88.
- Carbonell-Alcaina. (2017). *Recuperación de compuestos fenólicos contenidos en la salmuera residual del proceso de fermentación de las aceitunas de mesa mediante procesos de membrana: Combinación de la ultrafiltración y la nanofiltración*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Casado, F.J., Sánchez, A.H., Rejano, L., Montaña, A. (2007). Estudio de nuevos procedimientos de elaboración de aceitunas verdes tratadas. *J. Grasas y Aceites*, 58(3), 275-282.
- Cassano A., Conidi C., Drioli E. (2011). Comparison of the performance of UF membranes in olive mill wastewaters treatment. *Water Res.*, 45, 3197-3204.
- 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.
- Cornwell, D.G., Ma, J. (2008). Nutritional benefit of olive oil: The biological effects of hydroxytyrosol and its arylating quinone adducts. *J. Agric. Food*, 56, 8774-8786.
- Cuartas-Urbe B.E. (2005). Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, España.
- De Castro, A. B. (2001). Fermentation of washing waters of spanishstyle green olive processing. *Process Biochem*, 36, 797-802.
- De Castro, A., Brenes, M. (2001). Fermentation of washing waters of spanishstyle green olive processing. *Process Biochem.*, 36, 797-802.
- De Marco, E., Savarese, M., Paduano, A., Sacchi, R. (2007). Characterization and fractionation of phenolic compounds. *Food Chemistry*, 104, 858-867.
- Dussailant C., Echeverría G., Urquiaga I., Velasco N., Rigotti A. (2016). Current evidence on health benefits of the mediterranean diet. *Revista médica de Chile*, Vol 144.

- El-Abbassi, A., Kiai, H., Raiti, J., Hafidi, A. (2014). Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment. *J. Cleaner Production*, 65, 432-438.
- Estrada-Cabezas, J. (2011). *La aceituna de mesa: nociones sobre sus características, elaboración y cualidades*. Sevilla: Diputación de Sevilla.
- Estruch R., Ros E., Sala-Salvadó J. (2013). Primary prevention of cardiovascular disease with a Mediterranean diet. *N Engl J Med*, 368:1279–1290.
- 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.
- Fernandez-Escobar, R., de la Rosa, R., León, L., Gómez, J.A., Testi, L., Orgaz, F., Gil-Ribez, J.A., Quesada-Moraga, E., Trapero, A., Msallem, M. (2012). Sistemas de producción en olivicultura. *Olivae*, 118, 55-68.
- 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. *J Chem. Eng.* , 273, 595-602.
- Fierro D., Boschetti A., Abetz V. (2012). The solution-diffusion with imperfections model as a method to understand organic solvent nanofiltration of multicomponent systems. *J. Membrane Science*, 413-414, 91-101.
- Galanakis, C. (2012). Recovery of high added-value components from food wastes: conventional, emerging technologies and commercialized applications. *Trends Food Sci. Technol.*, 26, 68-87.
- Gallego-Ocampo, H. (2011). *Factores que influyen en la colmatación de membranas de microfiltración tangencial y representación matemática*. Cali-Valle-Colombia: ReCiTeIA.
- Garcia-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.

- Garrido A., Brenes M., García P. (1992). tratamiento de salmueras de fermentación de aceitunas verdes. *J Grasas y Aceites*, 43, 291-298.
- 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.
- Garrido-Fernández, A, Fernández-Diez, M.J. (1997). *Table olives, production processing*. Londres: Chapman & Hall.
- Garrido-Fernández, A., Fernández-Diez, M. J. (1997). *Table olives, production and processing*. Londres: Chapman & Hall.
- Jiraratananon R., Anawat S., Piyanoot L. (2000). Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *J. Desalination*, 130, 177-183.
- 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. Membrane Science*, 453, 359-368.
- Keuchen A., Wang Y., Tng K.H., Leslie G.L., Persson K.M., Köhler S., Spanjer T. (2015). Evaluation of novel hollow fiber membranes for NOM removal by advanced membrane autopsy. *Water Science and Technology Water Supply*.
- Keucken, A., Wanh Y., Tng K.H., Leslie G., Spanjer T., Köhler S.J. (2016). Optimizing Hollow Fibre Nanofiltration for Organic Matter Rich Lake Water. *Water*, 8, 430.
- Kopsidas, G. (1994). Waste-water from the table-olive industry. *Water Research*, 28, 201-205.
- Koyuncu I., Topacik D., Wiesner M.R. (2004). Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts. *Water Res.*
- Lenntech. (s.f.). tecnología de membrana, Membranas tubulares. <http://www.lenntech.es/membranas-tubulares.htm> (visitado: 26/07/2017).



- Luján-Facundo M.J. (2016). Influencia de la aplicación de ultrasonidos en la limpieza de membranas de ultrafiltración empleadas en separación de proteínas en la industria láctea. Tesis Doctoral Universidad Politécnica de Valencia, España.
- Mataix, J. (2001). *Aceite de Oliva: nuestro patrimonio alimentario*. Granada, España: Instituto Omega-3.
- Middleton E. Jr., Kandaswami C., Theoharides T.C. (200). The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease, and cancer. *Pharmacol Rev*, 52, 673-751.
- 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. Membrane Science*, 454, 505-515.
- Morales-Rodríguez M. (2010). Filtrabilidad de suspensiones microbianas en biorreactores de membrana. *Tesis Doctorado Universidad de la Laguna, España*.
- Mudimu O.A., Peters M., Brauner F., Braun G. (2012). Overview of membrane processes for the recovery of polyphenols from olive mill wastewater. *J. Environ. Sci.*, 8, 195-201.
- Nguyen N., Fargues C., Guiga W., Lameloise M.L. (2015). Assessing nanofiltration and reverse osmosis for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates. *J. Membrane Science*, 487, 40-50.
- Nigam M.O., Bansal B., Chen X.D. (2008). Fouling and cleaning of whey protein concentrate fouled ultrafiltration membranes. *J. Desalination*, 218, 313-322.
- Nunes, S.P., Peinemann, K. V. (2006). *Membrane technology: In the chemical industry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH-Verlag GmbH and Co. KGaA.
- Obied, H.K., Allen, M.S., Bedgood, D.R., Prenzler, P.D., Robards, K., (2005). Bioactivity and analysis of biophenols. *J. Agricultural and*, 53, 823-837.
- Olivar, G. (2007). Proyecto para la V Feria de la Ciencia de Sevilla, La aceituna de mesa. sitio web: [http://redes-cepalcala.org/olivaryescuela/divulgacion/5\\_Feria\\_Sevilla/Proyecto/Web\\_Quest\\_5.htm](http://redes-cepalcala.org/olivaryescuela/divulgacion/5_Feria_Sevilla/Proyecto/Web_Quest_5.htm).

- Panachlor. (2014). Microfiltración, Ultrafiltración, Nanofiltración y Osmosis Inversa. sitio web: <http://panachlor.com/?p=735> (visitado 26/07/2017).
- Paraskeva C.A., Papadakis V.G., Tsarouchi E., Kanellopoulou D.G., Koutsoukos P.G. (2007). Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *J Desalination*, 213, 218-229.
- Perez-Vizcaino F., Duarte J., Jimenez R., Santos-Buelga C., Osuna A. (2009). Antihypertensive effects of the flavonoid quercetin. *Pharmacol Rep*, 61, 67-75.
- Peyrol, J., Meyer, G., Desrois, M., Bernard, M., Obert, P., Dangles, O., Pechere, L., Amiot-Carlin, M.-J., Riva, C. (2015). 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.
- Quiñones M., Miguel M., Aleixandre A. (2012). Revisión, Los polifenoles, compuestos de origen natural con efectos saludables sobre el sistema cardiovascular. *Nutr. Hosp.* , vol.27 no.1.
- Ranalli, A., Lucera, L., Contento, S. (2003). Antioxidizing potency of phenol compounds in olive mill wastewater. *J. Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7636-7641.
- Romer-González J.F. (2010). Control avanzado en procesos industriales de microfiltración y ultrafiltración tangencial. Trabajo de fin de Master, Universidad Politécnica de Valencia, España.
- 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.
- Schroeter H., Heiss C., Balzer J., Kleinbongard P., Keen C.L., Hollenberg N.K., Sies H., Kwik-Urbe C., Schmitz H.H., Kelm M. (2006). Epicatechin mediates beneficial effects of flavanol-rich cocoa on vascular function in humans. *Proc Natl Acad Sci USA*, 61, 67-75.
- Singleton, V.L., Rossi Jr., J.A., Rossi J A Jr. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *J. Enol. Vitic.*, 16, 144–158.

- Van der Bruggen B., Cornelis G., Vandecasteele C., Devreese I. (2005). Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membrane applied for wastewater regeneration in the textile industry. *J. Desalination*, 175, 111-119.
- 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.
- Wiesner M., Aptel P. (1996). *Mass transport and permeate flux and fouling in pressure-driven processes, Water Treatment Membrane Handbook*. New York: McGraw-Hill Com.
- 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.
- Zuriaga-Agustí, E. (2010). Estudio de la relación entre las características químicas del licor de mezcla en biorreactores de mmebrana y su correlación con las resistencias a la filtración. *Trabajo final de Máster Universidad Politécnica de Valencia*.

## ANEXO A

Se presentan los datos utilizados para las gráficas 5.6 y 5.14, correspondiente a M1 y M2 respectivamente.

A.1 Tabla Permeabilidad de la membrana M1

PTM (bar)	T (°C)	V. Permeado (L)	Tiempo (s)	Q (L/h)	J (L/m <sup>2</sup> h)	J Corregido (L/m <sup>2</sup> h)
0,50	21,4	0,005	58,00	0,31	4,43	4,59
0,51	21,4	0,005	57,40	0,31	4,48	4,64
0,50	21,4	0,005	57,60	0,31	4,46	4,63
1,00	25,7	0,005	26,16	0,69	9,83	9,76
0,99	26,7	0,005	24,25	0,74	10,60	10,42
0,99	25,7	0,005	24,25	0,74	10,60	10,53
1,50	25,0	0,005	16,78	1,07	15,32	15,32
1,52	24,7	0,005	17,09	1,05	15,05	15,09
1,54	24,5	0,005	17,06	1,06	15,07	15,15
2,00	19,8	0,005	12,12	1,49	21,22	22,32
1,99	20,1	0,005	11,31	1,59	22,74	23,85
1,99	20,5	0,005	11,81	1,52	21,77	22,75

A.2 Tabla Permeabilidad membrana M2

PTM (bar)	T (°C)	Vol Permeado(L)	Tiempo (min)	QM(L/h)	J (L/m <sup>2</sup> h)	J Corregido (L/m <sup>2</sup> h)
5,150	22,970	0,005	2,550	0,118	28,011	28,580
5,330	23,120	0,005	2,570	0,117	27,793	28,316
5,030	23,210	0,005	2,580	0,116	27,685	28,181
10,580	19,420	0,005	1,390	0,216	51,387	54,255
10,400	19,500	0,005	1,430	0,210	49,950	52,697
10,120	19,700	0,005	1,410	0,213	50,659	53,343
15,250	19,560	0,005	58,350	0,308	73,448	77,444
15,170	19,650	0,005	58,300	0,309	73,511	77,444
15,500	19,790	0,005	58,150	0,310	73,701	77,541

A.4 Tabla Promedio de permeabilidad de las membranas

M1	
PTM (bar)	J (L/m <sup>2</sup> h)
0,50	4,62
0,99	10,24
1,52	15,19
1,99	22,97

M2	
PTM (bar)	J (L/m <sup>2</sup> h)
5,170	28,359
10,367	53,432
15,307	77,476

## ANEXO B

B.1 Tabla Caracterización del permeado obtenido de M1, para cada condición de operación

	Ph	Conductividad (mS/cm)	Turbidez (NTU)	Cloruros (mg Cl <sup>-</sup> /L)	DQO (mgDQO/L)	SS (g)	Color λ440	Color λ700	Fenoles (mg tirosol/L)			
<b>PRE - TRATAMIENTO</b>												
A <sub>0</sub>	4,45	45,5	221,9	21800	10600	0,03185	1,11	0,643	916,549			
P <sub>UF</sub>	4,6	45,2	0,051	20550	8300	0,01175	0,213	0,05	906,798			
<b>NF</b>										%R Fenoles	%R Cl <sup>-</sup>	%R DQO
A1	5,77	45,1	0,050	20550	8200	0,01085	0,227	0,048	883,631			
P <sub>1</sub>	5,83	44,8	0,013	19750	7860	0,00931	0,482	0,031	865,016	2,107	3,893	4,146
A2	5,98	41,3	0,013	20525	7964	0,00982	0,414	0,04	881,324			
P <sub>2</sub>	6,05	39,0	0,014	19690	7581	0,00924	0,538	0,047	854,290	3,067	4,066	4,809
A3	6,13	42,4	0,011	20394	7989	0,00912	0,398	0,045	879,986			
P <sub>3</sub>	6,13	40,2	0,011	19343	7604	0,00909	0,573	0,044	852,363	3,139	5,150	4,816
A4	6,20	39,9	0,010	19948	7707	0,00968	0,502	0,033	856,113			
P <sub>4</sub>	6,21	39,2	0,009	19096	7313	0,00976	0,494	0,037	827,132	3,385	4,269	5,110
A5	6,28	44,8	0,011	21455	7842	0,00851	0,428	0,049	875,001			
P <sub>5</sub>	6,28	44,8	0,010	20305	7432	0,00719	0,515	0,041	841,448	3,835	5,359	5,234
A6	6,21	44,3	0,011	20315	6899	0,00614	0,319	0,042	869,969			
P <sub>6</sub>	6,21	44,1	0,012	19454	6530	0,00598	0,427	0,057	868,319	0,190	4,240	5,351
A7	6,26	41,6	0,010	20208	6743	0,00637	0,306	0,045	853,090			
P <sub>7</sub>	6,28	39,2	0,009	19194	6193	0,00698	0,409	0,034	821,738	3,675	5,015	8,149

A8	6,28	44,3	0,009	20027	6996	0,00574	0,324	0,019	869,572			
P <sub>8</sub>	6,29	44,2	0,008	18672	6360	0,00418	0,399	0,021	829,979	4,553	6,767	9,096
A9	6,30	41,9	0,009	19891	7272	0,00385	0,326	0,027	864,012			
P <sub>9</sub>	6,31	40,8	0,009	18995	6716	0,00299	0,391	0,032	837,518	3,066	4,505	7,635

B.2 Tabla Caracterización del permeado obtenido de M2, para cada condición de operación

	Ph	Conductividad (mS/cm)	Turbidez (NTU)	Cloruros (mg Cl-/L)	DQO (mgDQO/L)	SS (g)	Color λ440	Color λ700	Fenoles (mg tirosol/L)			
<b>PRE - TRATAMIENTO</b>												
A0	4,45	45,5	221,9	21800	10600	0,03185	1,11	0,643	916,549			
PUF	4,6	45,2	0,051	20550	8300	0,01175	0,213	0,05	906,798			
<b>NF</b>										%R Fenoles	%R Cl-	%R DQO
A1	4,97	45,20	0,05	20550	8200	0,011	0,227	0,048	883,631			
P1	5,32	44,67	0,015	17250	4860	0,009	0,482	0,031	825,016	6,633	16,058	40,732
A2	5,54	43,30	0,04	20533	7966	0,010	0,414	0,04	881,324			
P2	5,66	41,73	0,012	16690	4581	0,009	0,538	0,047	819,929	6,966	18,714	42,495
A3	5,63	44,44	0,04	20394	7989	0,009	0,398	0,045	879,986			
P3	5,57	41,24	0,015	15343	5004	0,009	0,573	0,044	809,363	8,025	24,764	37,361
A4	6,2	40,90	0,039	19898	7707	0,010	0,502	0,033	856,113			
P4	6,21	39,72	0,01	16096	4313	0,010	0,494	0,037	777,132	9,226	19,106	44,035
A5	6,28	40,79	0,039	21455	7812	0,009	0,428	0,049	875,001			
P5	6,28	41,79	0,015	16705	3332	0,007	0,515	0,041	809,448	7,492	22,138	57,352
A6	6,21	40,25	0,03	20315	6999	0,006	0,319	0,042	869,969			
P6	6,21	41,12	0,015	16454	2980	0,006	0,427	0,057	798,319	8,236	19,008	57,426

A7	6,26	40,56	0,03	20208	6743	0,006	0,306	0,045	853,090			
P7	6,28	39,92	0,015	16194	3593	0,007	0,409	0,034	761,738	10,708	19,861	46,709
A8	6,28	40,34	0,05	20027	6996	0,006	0,324	0,019	869,572			
P8	6,29	39,18	0,015	15672	3060	0,004	0,399	0,021	759,979	12,603	21,746	56,263
A9	6,3	40,91	0,03	19891	7272	0,004	0,326	0,027	864,012			
P9	6,31	39,77	0,015	14995	3316	0,003	0,391	0,032	767,518	11,168	24,615	54,392