



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

OBTENCIÓN DE SUSTANCIAS
TIPO HÚMICAS A PARTIR DE
RESIDUOS SÓLIDOS DE LA
INDUSTRIA DEL ACEITE DE
OLIVA

Grado en Ingeniería Química

TRABAJO FIN DE GRADO

AUTOR: JAUME GRIMALT RIBES

TUTOR: ANTONIO ARQUES SANZ

CO-TUTORA: MARIA FERNANDA LÓPEZ PÉREZ

Índice

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 Motivación Personal.....	3
1.2. Problemática de residuos sólidos.....	3
1.3 Importancia y geografía del olivar en nuestro país.....	4
1.4 Residuos sólidos de la industria del aceite de oliva	5
1.5 Introducción a las sustancias húmicas	6
1.6 Composición de las sustancias húmicas.....	7
1.7 Aplicaciones de las sustancias húmicas.....	8
2. OBJETIVOS	10
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	11
3.1 Preparación de la muestra:	11
3.2 Caracterización del alperujo antes de la digestión.	11
3.2.1 Determinación del porcentaje de humedad.	11
3.2.2 Determinación de los sólidos volátiles	12
3.2.3 CID y COD	12
3.2.4 Espectros de absorbancia	13
3.2.5 Matrices de fluorescencia.....	14
3.2 Digestión.....	14
3.4 Lixiviación	15
3.5 Filtrado	16
3.6 Secado y caracterización después del proceso de membranas	20
4. DATOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS OBTENIDOS.....	21
4.1 Caracterización de la muestra antes de la digestión, cálculo del porcentaje de humedad (%):. 21	
4.1.2 Determinación de sólidos volátiles antes de la digestión	22
4.1.3. CID y COD de la muestra antes de la digestión	23
4.1.4 Absorbancia de la muestra antes de la digestión.....	23
4.1.5 Matrices de fluorescencia antes de la digestión	24
4.2 Caracterización de la muestra después del filtrado por las membranas cerámicas y posterior secado.	25
4.2.1 determinación del porcentaje de humedad (%)	25
4.2.2 Cálculos sólidos volátiles después del proceso de membranas y secado	25
4.2.3 Resultados COD y CID después del proceso de membranas y secado.....	29

4.2.4 Espectros de absorbancia.....	30
4.2.5 Matrices de fluorescencia	34
5. Escalado industrial.....	39
5.1 Estudio del Flux	42
5.1.1 Membrana de 300 KDa con las diferentes muestras:	44
5.1.2 Membrana de 150 KDa con las distintas muestras	45
5.1.3 Membrana de 50 KDa con las distintas muestras:.....	46
5.2 Dimensionamiento de las membranas.....	47
5.4 Planos	50
5.5 Lista del equipo	51
6. Estudio económico y presupuestos.....	55
6.2 Inversión inicial.....	55
6.3 Costes de financiación y amortización	56
6.4 Costes de explotación	56
6.5 Costes directos	57
6.6 Costes indirectos	58
6.7 Costes fijos.....	58
6.8 Costes del periodo.....	59
7 Conclusiones.....	60
8 Referencias	61
9. ANEXOS.....	62

ANEXOS:

Anexo I → Cálculo para la disminución del pH.

Anexo II → Cálculos realizados para todas las muestras del porcentaje de humedad (%).

Anexo III → Cálculos realizados para la determinación del porcentaje de sólidos volátiles (%).

Anexo IV → Cálculos de la masa de COD en cada una de las muestras.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación Personal.

Cuando se propuso la idea del aprovechamiento de los residuos sólidos que provoca la industria de la aceituna, no dudé ni un momento en aceptar la propuesta. Desde siempre he estado ligado a la producción de aceite de oliva, ya que en casa hemos cuidado, recolectado y producido dicho aceite.

Acordamos centrar dicho trabajo en la obtención de sustancias húmicas para el posible aprovechamiento en trabajos de investigación como el Foto Fenton, ya que estas macromoléculas orgánicas acomplejan el Fe y permiten trabajar a pH más altos. Otras utilidades que se le pueden dar son: (tensioactivo, regulador del estrés salino en tierras expuestas a elevadas concentraciones de sales, utilización como carga orgánica para tierras semiáridas...).

Un factor importante que se tuvo en cuenta a la hora de la elección de este proyecto fue la creciente preocupación por el vertido de productos de las almazaras, ya que los productos como (alpechines, orujos o alperujos) son altamente contaminantes y perjudiciales para el medio ambiente a medio y largo plazo.

Así pues, se obtiene un producto de creciente demanda para el sector químico a la vez que se aprovechan los residuos contaminantes de las industrias de la producción de aceite de oliva, minimizando así los vertidos o los problemas de almacenajes de dicha industria.

1.2. Problemática de residuos sólidos

Atravesamos una época en que el aumento de la población provoca que haya un incremento elevado de residuos urbanos y su consiguiente problema para su organización y tratamiento. A la par de esta evolución, no se ha observado un desarrollo amplio de estrategias para intentar minimizar problemas que acarrearán este tipo de residuos (ambientales, institucionales, económicos o sociales), por lo que se han abierto nuevas líneas de investigación para buscar una solución a dichos residuos.

El ciclo natural de la materia es cerrado, es decir, con los mismos elementos químicos se hacen y deshacen muchas estructuras generando residuos completamente asimilables por la propia naturaleza. El problema reside en la intervención de las personas en este ciclo, alterando dichos ciclos con el fin de obtener bienes de interés, pero generando a su vez residuos no asimilables, pero si acumulables.

Desde las altas esferas de los gobiernos se han aprobado leyes como (*Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados*) [1] que nos proporcionan los

instrumentos y las ideas necesarias con el fin de diferenciar claramente entre crecimiento económico y generación de residuos, centrándose fuertemente en la prevención, el reciclaje u otras formas alternativas de valorización, como la valorización energética.

Dichos restos contienen energía química que en principio puede ser recuperada y reciclada para su posterior uso, como por ejemplo digestiones anaerobias las cuales producen biogás. Otro ejemplo de conversión de los restos orgánicos en energía es su incineración, la cual está bastante restringida debido a su elevado coste por la gran cantidad de agua que contienen dichos restos y por la emisión de partículas sólidas a la atmosfera.

Numerosos estudios demuestran que es posible aprovechar en buena medida estos residuos sólidos, ya que contienen un gran porcentaje de materia orgánica, entre ella una buena proporción de sustancias húmicas [2].

Una parte de dichos residuos sólidos son los que genera la industria agrícola en la producción de aceite de oliva, y en la que nosotros vamos a centrar el proyecto.

1.3 Importancia y geografía del olivar en nuestro país

Hace unos 6000 años aproximadamente el olivo empezó a extenderse por las zonas de Chipre y Egipto, llegando a repartirse en su mayoría por la cuenca mediterránea. Así pues, en dicha zona reside casi la totalidad de los olivos existentes en el mundo como la mayoría de la producción oleícola, siendo esta de vital importancia para la cultura, la dieta y la economía de la región.

En nuestro país, la mayoría de superficie de olivar se encuentra en la provincia de Andalucía, siendo aproximadamente un 60% del total. [3]

COMUNIDAD AUTÓNOMA	SUPERFICIE TOTAL (ha)	%Superficie
Andalucía	1.515.320	60,38
Castilla-La Mancha	397.173	15,83
Extremadura	255.310	10,17
Cataluña	116.112	4,63
Comunidad Valenciana	91.701	3,65
Aragón	57.346	2,28
Resto	76.715	3,06
TOTAL	2.509.677	100,00

Fuente: Agencia para el aceite de oliva.

[3]

Como acabamos de ver en los datos de la tabla anterior, la zona con más tierra destinada al cultivo del olivo es Andalucía, así pues es donde hay mayor número de estos.

COMUNIDAD AUTÓNOMA	Nº de olivos
Andalucía	174.788.000
Extremadura	29.602.000
Castilla-La Mancha	36.263.000
Cataluña	14.307.000
Comunidad Valenciana	10.963.000
Aragón	5.889.000
Resto	10.884.000
TOTAL	282.696.000

Fuente: Agencia para el aceite de oliva.

[3]

1.4 Residuos sólidos de la industria del aceite de oliva

Ya se han realizado numerosas investigaciones que demuestran que se pueden obtener sustancias húmicas (SH) de los residuos sólidos [2]. Así pues, en este trabajo nos centraremos en la obtención de estas sustancias, pero a partir de los restos sólidos que generan las almazaras.

La tecnología para la obtención del aceite de oliva ha crecido de manera significativa desde los años setenta debido al sistema de centrifugación de “tres fases”. Utilizando este método se generan una serie de subproductos como:

1. Un residuo líquido o “alpechín” altamente contaminante que se compone de una mezcla del agua de vegetación propiamente de las aceitunas y el agua que se le pueda añadir durante el proceso de extracción. Tiene color negro, un olor penetrante y puede contener restos de la aceituna en suspensión. Posee un color brillante y un sabor amargo.
Este residuo provoca problemas de contaminación ya que contiene una alta cantidad de materia orgánica. DQO entre (40.000 y 210.000 ppm) y DBO₅ entre (10.000 y 150.000 ppm).

Entre otros problemas de este producto destaca su efecto fitotóxico y la provocación de senescencia en los vegetales.

2. Un Subproducto sólido “orujo” formado por las partes solidas de la aceituna (hueso, piel, pulpa etc). Aproximadamente un 25% de este residuo es agua mezclado con un pequeño porcentaje de aceite. Una vez deshidratado, el orujo se puede utilizar para combustible en plantas eléctricas, calderas, o como abono para el campo.

A mediados de los noventa se desarrolló un nuevo sistema de procesamiento “dos fases” que mejora notablemente los niveles de “alpechín” producidos, pero que generaba un tercer subproducto semisólido llamado “alperujo”. La industria del aceite se ha visto en una cruzada al utilizar este método, ya que por una parte ha supuesto una mejora para las almazaras frente a los vertidos de alpechín ya que son contaminantes debido a su alta demanda química de oxígeno, a sus efectos antimicrobianos y fitotóxicos. Pero, por otra parte, el alperujo supone una carga no menos dañina para el medio ambiente ya que contiene azúcares, polifenoles, polialcoholes, taninos, etc.

Por todo ello en este trabajo se va a estudiar la obtención de compuestos de interés como las sustancias húmicas para el aprovechamiento del alperujo procedente de la industria de la aceituna.

1.5 Introducción a las sustancias húmicas

Las sustancias húmicas se encuentran en el suelo, acompañadas de los restos de animales inalterados, los restos de tejidos vegetales, la fracción orgánica soluble en agua y la materia orgánica estabilizada: *HUMUS* (dentro de esta fracción se encuentran las sustancias húmicas). El término Humus ha ido cambiando de significado, en la antigüedad se empleaba para hacer referencia a la totalidad del suelo, después pasó a apelar a materia orgánica y hoy en día, como ya he comentado, se refiere a una fracción de sustancias difícilmente clasificables de alto peso molecular [4].

Las (SH) se encuentran en el suelo asociadas mediante uniones débiles (puentes de hidrogeno, fuerzas de Van der Waals...) a otra fracción orgánica compuesta por proteínas, polisacáridos u otras sustancias más simples. A este conjunto se le llama *sustancias no húmicas*. Por tanto, se puede decir que el humus está formado por las sustancias húmicas y las no húmicas [4].



Esquema de la organización de la materia orgánica en el suelo [4]

En la actualidad se conoce, dentro de ciertos rangos, la estructura y composición de las (SH). El principal problema reside en la complejidad intrínseca debido a la distinta procedencia de esta materia y su variabilidad con los factores influyentes en su formación (condiciones ambientales, microorganismos del suelo o material original). Por este motivo, y basándonos en la técnica de fraccionamiento más común y aceptada (diferencia de solubilidades a distintos valores de pH) podemos clasificar:

- **Ácidos Húmicos:** Fracción insoluble en agua en condiciones de $\text{pH} < 2$, pero soluble a pH mayores.
- **Ácidos Fúlvicos:** Fracción soluble en todo el rango de pH.
- **Humina:** Fracción insoluble en toda la escala de pH.

1.6 Composición de las sustancias húmicas

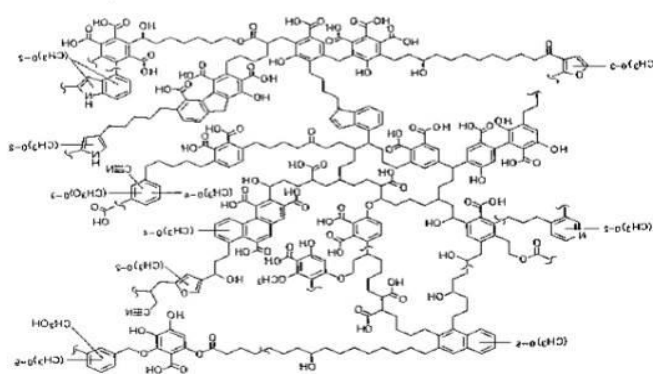
Como acabamos de comentar, no es nada sencillo conocer las composiciones exactas de estas sustancias, pero las similitudes entre diversas sustancias húmicas son más numerosas que sus diferencias, por lo que se han podido catalogar como “grupo de sustancias”. Los análisis elementales de dichas sustancias nos revelan que un 98-100% de sus elementos son (C, P, S, H, O y N) libres de cenizas [4].

La reactividad de las sustancias húmicas y por tanto, sus efectos sobre las plantas y el suelo están directamente ligados con la concentración y el tipo de grupos funcionales de estas. Casi la totalidad de estos grupos son oxigenados (carbonilo, alcoholes, carboxílico...).

A pesar de la dificultad y la variabilidad de estas estructuras, experimentalmente se pueden observar algunos rasgos distintivos entre los ácidos húmicos y los fúlvicos.

Por ejemplo, la fracción de los fúlvicos presenta menores porcentajes de aromaticidad (25%) comparados con los valores de (35-40%) de la fracción de los húmicos [4].

Otra de las propiedades que nos ayudan a diferenciar los ácidos fúlvicos de los húmicos, es que los primeros contienen mayores concentraciones de Oxígeno y menores de Carbono, siendo la relación O/C para los húmicos de 0,5 mientras que para los fúlvicos 0,7 [4].

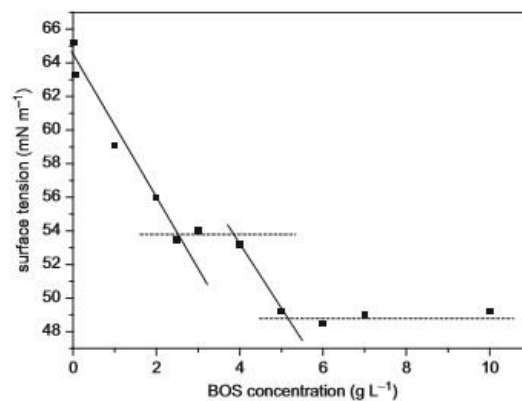


Estructura propuesta de un ácido húmico [4]

1.7 Aplicaciones de las sustancias húmicas

Así pues, con el fin de aprovechar al máximo los residuos provocados por los seres humanos, se han estudiado aplicaciones más concretas para las sustancias húmicas, algunos ejemplos son:

1. Las macromoléculas que encontramos en las (SH) están formadas por grupos polares y por fragmentos apolares, por lo que estas pueden actuar como biosurfactantes [5]. En la gráfica se observa una disminución notable de la tensión superficial con respecto a la concentración sustancias húmicas en disolución. Por tanto, estas sustancias tienen poder tensioactivo.



Representación de la tensión superficial respecto la concentración de HLS [5]

2. Otro caso es la utilización de las (SH) para mejorar la calidad de los suelos degradados en ambientes semiáridos. [5]
3. Utilización para mejorar el estrés salino en los suelos de expuestos a cuencas cercanas a los mares [5].
4. Queda demostrado el aumento de la velocidad de germinación en las semillas de trigo con la adición de húmicos que con simplemente agua.[6].

2. OBJETIVOS

- El objetivo principal de este proyecto es la obtención de sustancias húmicas a partir de los residuos sólidos de la producción de aceite de oliva.

Como objetivos específicos tenemos:

- Caracterizar la muestra de estudio al principio como al final del proceso,
- Comprobar cómo afectan las variables operacionales (pH y tiempo de lixiviación).
- Escalar a nivel industrial el proceso del filtrado con membranas cerámicas y realizar una estimación de los costes asociados a la producción de sustancias húmicas.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de la muestra:

En este trabajo se va a experimentar con un residuo sólido de la aceituna procedente de una almazara en Millena, población ubicada en el interior de la provincia de Alicante y con una tradición fuertemente arraigada al cultivo, la recolecta y la producción del comúnmente denominado “oro líquido”. La muestra que vamos a estudiar es el llamado “alperujo” una mezcla de residuo líquido “alpechín” y residuo sólido “orujo” y data del 16-01-2016, habiendo sido preservada en estado de congelación hasta el 2-05-2017.

El primer paso a realizar es descongelar la muestra para poder trabajar con ella, dejándola al aire libre durante unas 12 horas aproximadamente. Una vez tenemos dicha muestra en estado “fresco” pasamos a caracterizarla con parámetros como (%humedad, sólidos volátiles, TIC, TOC, absorbancia y fluorescencia). Cabe mencionar que dicha caracterización se realizará no sólo al residuo de partida sino también en los diferentes puntos del proceso de obtención de sustancias tipo húmicas y al producto obtenido.

3.2 Caracterización del alperujo antes de la digestión.

Como acabamos de comentar, los ensayos realizados son estos:

- Determinación del porcentaje de humedad (%)
- Porcentaje de sólidos volátiles (%)
- TIC (mg/L)
- TOC (mg/L)
- Espectros de absorbancia
- Matrices de fluorescencia

3.2.1 Determinación del porcentaje de humedad.

En este ensayo se pretende calcular la cantidad de agua que tiene nuestra muestra de trabajo.

Para realizar esta medida procederemos a:

1. Pesada de los dos recipientes donde pondremos el alperujo (crisoles).
2. Se anotará el valor del peso estos crisoles vacíos con el fin de restárselo posteriormente para poder calcular la diferencia de pesada de la muestra.
3. A continuación, se pesará la muestra una vez tarada la balanza analítica y se anotaran los valores obtenidos.

4. Se introduce el crisol con la muestra en la estufa a 105°C durante 24 horas, de esta forma se evapora el agua contenida en la muestra y podemos calcular el porcentaje de humedad por diferencia de peso.

3.2.2 Determinación de los sólidos volátiles

Aquí se pretende obtener la carga orgánica total que presentan las muestras de estudio.

Para ello los pasos a seguir son los siguientes:

1. Se introducen los dos crisoles con la muestra (recién salida de la estufa) al horno *mufla* durante 2 horas a una temperatura de 550 °C. A esta temperatura la materia orgánica se transforma a CO₂ y H₂O, esta pérdida de materia se interpreta como volátil, quedando por tanto la carga inorgánica en el crisol.
2. La diferencia entre los pesos inicial y final nos dará el porcentaje de sólidos volátiles de la muestra.



Horno mufla

3.2.3 CID y COD

En este ensayo se va a estudiar la cantidad total de carbono inorgánico y orgánico presente en las muestras, para ello tenemos que realizar una serie de pasos:

1. Las muestras se preparan a una concentración de 50 mg/L y se filtran empleando filtros de jeringa de 0.45 µm
2. Posteriormente se pasarán a un vial y se introducirán en el equipo analizador de carbono.

Dicho equipo realiza una combustión a 680°C que oxida catalíticamente los compuestos orgánicos persistentes o insolubles. Este método mide con precisión cualquier tipo de sustancia orgánica no afectada por sustancias interferentes.



Analizador de Carbono orgánico SHIMADZU TOC-Vcsh

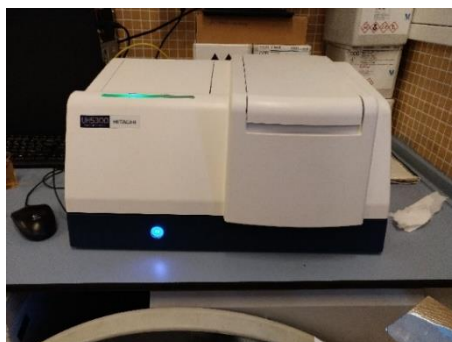
3.2.4 Espectros de absorbancia

En estos ensayos obtendremos los espectros de absorbancia de las muestras que tenemos. Como para el cálculo del CID y el COD hemos preparado disoluciones de las muestras, las aprovecharemos para la medida en el espectrofotómetro. Esta medida nos proporciona espectro de absorbancia de la muestra a través de los cuales podemos saber dónde absorbe radiación electromagnética en mayor o menor grado.

La muestra interacciona con el haz de luz incidente provocando una excitación de esta y transmitiendo un haz de menor energía. Esta absorción de la radiación varía en función de la estructura química de las moléculas y es particular de cada sustancia y se suele trabajar en rango de UV y de Visible (190-780 nm).

Los pasos a seguir en estos ensayos son:

1. Realizar las disoluciones (previamente obtenidas para el COD)
2. Introducir la muestra en una cubeta de cuarzo, junto con otra que contenga agua destilada (blanco) en el espectrofotómetro.
3. Empezar a medir



Espectrofotómetro HITACHI UH5300

3.2.5 Matrices de fluorescencia

Mediante la utilización del fluorímetro, se puede conocer la emisividad de nuestra muestra, ya que esta emitirá o no, en función de la concentración de fluoróforos. Para ello, el fluorímetro excita a la muestra mediante radiación electromagnética a diferentes longitudes de onda, registrando así la emisión que la muestra devuelve al fluorímetro. En nuestro caso se realiza espectro de emisión de 300 a 600 nm cada 5nm variando la longitud de onda de excitación de 250 a 550 nm también cada 5 nm.

1. Se vuelve a utilizar la disolución previa que teníamos de concentración 50 mg/L.
2. Introducimos esta muestra en la cubeta de cuarzo del fluorímetro.
3. Registramos los datos en el Software FélixGX.



Fluorímetro MICROBEAM N° SERIE 3214

3.2 Digestión

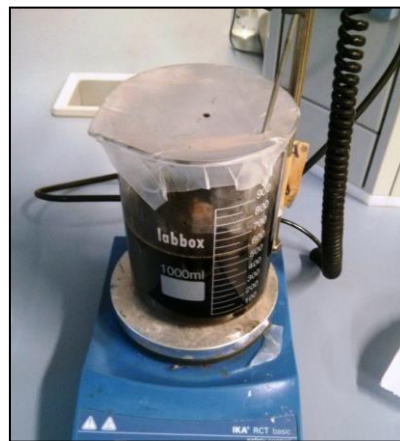
Como ya hemos comentado anteriormente el objetivo de nuestro trabajo es obtener sustancias del tipo húmicas, por tanto sabemos que para poder conseguir las debemos solubilizarlas en medio básico, ya que la fracción húmica se caracteriza por ser soluble a pH altos. Para la correcta realización de este ensayo seguimos este procedimiento:

1. Preparamos una digestión con una muestra de 0,125 kg corregida con el respectivo porcentaje de humedad (60% aproximadamente) por lo que el total de la muestra pesada es de 0,299 kg de alperujo.
2. Una vez tenemos el alperujo en un vaso de precipitados de 2 L, preparamos 0,5 L de KOH a pH = 13 para verterlos a dicho vaso.

3. Por último, calentamos la muestra a 65°C y la dejamos en agitación magnética a 400 rpm durante 4 horas.

Como vamos a estudiar cómo afectan las variables operativas pH y tiempo de lixiviación, preparamos dos digestiones más pero cambiando los parámetros comentados anteriormente. Realizamos una exactamente igual, pero la dejamos en agitación durante 24 horas. La otra digestión la preparamos a pH = 11,68 disminuyendo la cantidad de KOH en la disolución.

Una vez digerida la muestra, se vuelve a medir el pH para ver si durante la digestión tiene lugar algún cambio y se observa que en el caso de la digestión a pH 11.68 el pH disminuye a 7. Esto se puede atribuir a la acidificación de la muestra que hace que al añadirle KOH se neutralice. Este cambio que tiene lugar bajando únicamente 2 unidades el pH inicial ocurre porque la escala de pH es logarítmica y por tanto una pequeña disminución de la concentración puede suponer un cambio brusco en el pH final.



Digestión del alperujo

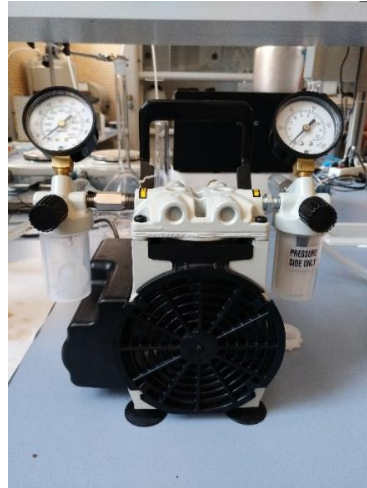
3.4 Lixiviación

El proceso de Lixiviación es un proceso de extracción sólido-líquido, en el que se hace pasar un disolvente líquido a través de un sólido para extraer algún componente de interés.

Así pues, en nuestro caso, después del proceso de digestión tenemos que lavar la muestra con 5 litros de KOH para intentar extraer en su totalidad las sustancias tipo húmicas que podrían quedar en la muestra de la digestión. Para las dos primeras digestiones (4 y 24 horas) se preparan los 5 L a pH = 13, pero para la tercera digestión se reduce el pH a 11,68. [Anexo I]

3.5 Filtrado

El siguiente paso a realizar es la eliminación de los sólidos gruesos (restos de hueso, piel, pulpa...) para evitar que se saturen y colmaten las membranas cerámicas. Para ello utilizamos un embudo Buchner con su respectivo Matraz Quitasatos, conectados a una bomba de vacío. El filtro utilizado es una malla con distintos tamaños de poro.



Bomba de vacío



Mallas para el filtrado del grueso

Una vez filtrada la muestra por las mallas, se pasa a utilizar otro sistema de filtrado, que consiste en una bomba que impulsa el fluido a través de un filtro cilíndrico de tamaño de poro 100 μ m. Así pues, una vez realizada esta filtración ya tenemos la muestra libre de sólidos gruesos para poder pasarla por las membranas cerámicas. Para asegurarnos de que la muestra queda al cien por cien en perfecta condiciones para pasarlas por dichas membranas, repetimos este procedimiento en dos ocasiones.



*Filtro cilíndrico
con tamaño de
poro 100 μ m*

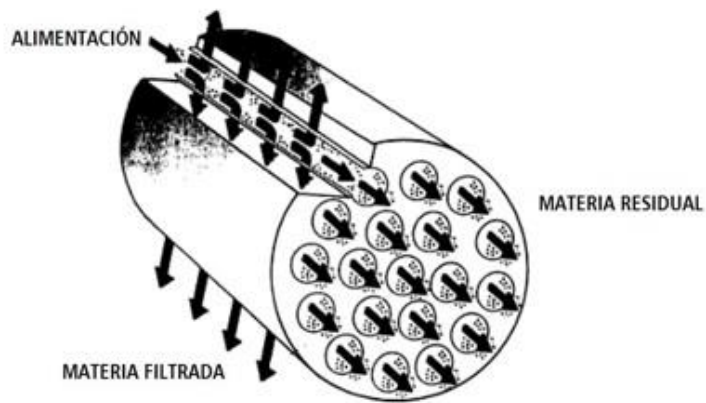
*Bomba
peristáltica
MASTER-FLEX
MODEL7518-*

El último paso de filtración es el más delicado, pues entran en juego las membranas cerámicas. Hay tres tamaños distintos de poro (300, 150 y 50 Kg/mol).

Se pasa la muestra por las membranas cerámicas ayudándonos de una bomba y un caudalímetro. La finalidad de dichas membranas es separar la muestra por diferencia de tamaño molecular, obteniendo por un lado, la parte de la muestra con tamaño molecular superior al tamaño de poro (retentato) y por otra la que filtrará a través de los poros de la membrana (permeado). El permeado de estas se recoge en una balanza analítica y se toman muestras de la masa (LabWiev) cada 50 segundo para calcular el Flux. Posteriormente dicho permeado será el caldo de alimentación de la siguiente membrana, mientras que el retentato se irá concentrando en el bidón.

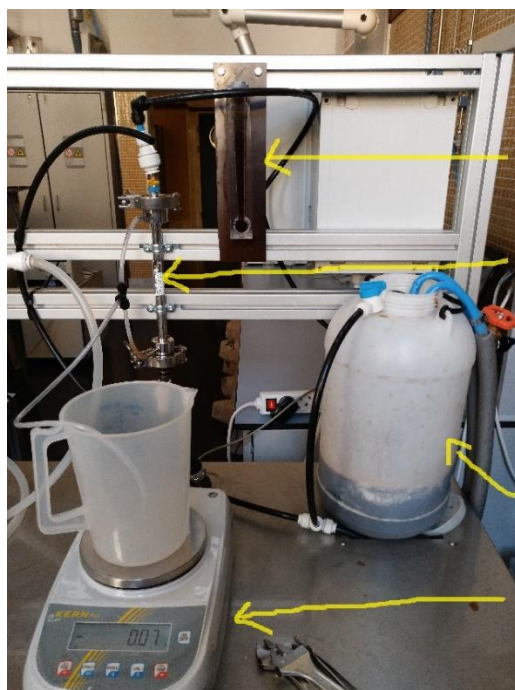


Membranas cerámicas



Esquema membrana cerámica

Tabla 1. Especificaciones membranas cerámicas	
Proveedor	TAMI INDUSTRIES
Referencia	MSKTB02510070
Diámetro externo	10 mm
Longitud	250 mm
Área de permeado	0.0132 m ²
Soporte	TiO ₂
T° de trabajo	< 250 °C
Presión de trabajo	< 10 bar
Rango de pH	2-14



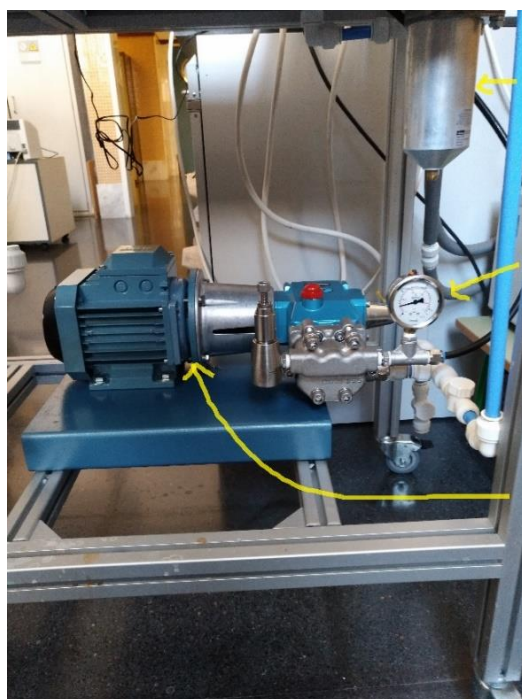
Caudalímetro

Soporte membranas

Recipiente para el retentato (bidón)

Balanza analítica

Esquema del sistema de filtrado con membranas



Filtro de seguridad

Manómetro

Motor de la bomba

Bomba CAT PUMPS 3C91241 para el sistema de membranas

3.6 Secado y caracterización después del proceso de membranas

Por último, se toman los retentatos de cada una de las membranas para cada una de las tres digestiones llevadas a cabo y se dejan secar en la estufa a 65°C dentro de un cristizador de vidrio hasta eliminar por completo el contenido líquido. Una vez vemos que la muestra es totalmente sólida, con la ayuda de una espátula vamos retirando todos los sólidos que se encuentran adheridos en la base de del cristizador y almacenándolos en un recipiente de plástico.

A partir de aquí se repite el proceso de caracterización que hemos realizado anteriormente. Se realizan todos los ensayos de la misma forma con las muestras nuevas que acabamos de obtener.



Retentato después del secado

4. DATOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS OBTENIDOS

4.1 Caracterización de la muestra antes de la digestión, cálculo del porcentaje de humedad (%):

Tabla 2. Datos experimentales antes de la estufa	
Peso crisol 1	33,137 g
Peso crisol 2	32,544 g
Muestra alperujo crisol 1	4,82 g
Muestra alperujo crisol 2	4,48 g
Total crisol 1 + muestra 1	37,956 g
Total crisol 2 + muestra 2	37,02 g
Crisol 1 + muestra 1 (después de la estufa)	35,05 g
Crisol 2 + muestra 2 (después de la estufa)	34,36 g

Los datos en los que se refleja (después de la estufa) son de después de haber dejado la muestra 24 h dentro de la estufa a una temperatura de 105 °C.

Una vez que sabemos los valores de la suma de los crisoles con las muestras después de las 24 h, pasamos a realizar el cálculo del porcentaje de humedad. Primeramente se restan los pesos de los crisoles, para poder así quedarnos con los valores de peso de la muestra.

$$(\text{Crisol 1 + muestra 1}) - (\text{Peso crisol 1}) = 35,05 \text{ g} - 33,14 \text{ g} = 1,91 \text{ g}$$

$$(\text{Crisol 2 + muestra 2}) - (\text{Peso crisol 2}) = 34,36 \text{ g} - 32,54 \text{ g} = 1,82 \text{ g}$$

Una vez sabemos el peso final de la muestra, podemos calcular el porcentaje de humedad utilizando la fórmula:

$$\frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100$$

$$\text{Muestra 1} \rightarrow \frac{4,82 - 1,91}{4,82} \times 100 = \mathbf{62,45\%}$$

$$\text{Muestra 2} \rightarrow \frac{4,48 - 1,82}{4,476} \times 100 = \mathbf{59,37\%}$$

4.1.2 Determinación de sólidos volátiles antes de la digestión

Tabla 3. Datos experimentales	
Crisol 1+ muestra 1	35,05 g
Crisol 2 + muestra 2	34,36 g
Crisol 1 + muestra 1 (después de la mufla)	33,24 g
Crisol 2 +muestra 2 (después de la mufla)	32,46 g

Para calcular el porcentaje de sólidos volátiles procederemos de la misma manera que hemos calculado el porcentaje de humedad. Primeramente obtendremos por diferencia de pesada los pesos iniciales y finales de la muestra y después aplicaremos la misma fórmula:

$$\frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100$$

$$\text{(Crisol 1 + muestra 1 antes de la mufla)} - \text{(Crisol 1 + muestra 1 después de la mufla)} \\ = 35,05 \text{ g} - 33,24 \text{ g} = 1,81 \text{ g}$$

$$\text{(Crisol 2 + muestra 2 antes de la mufla)} - \text{(Crisol 2 + muestra 2 después de la mufla)} \\ = 34,36 \text{ g} - 32,46 \text{ g} = 1,9 \text{ g}$$

Para calcular el peso final de la muestra hacemos lo mismo, pero le restamos el peso inicial de los crisoles:

$$\text{(Crisol 1 + muestra 1 después de la mufla)} - \text{(Crisol 1)} = 33,24 \text{ g} - 33,14 \text{ g} = 0,10 \text{ g}$$

$$\text{(Crisol 2 + muestra 2 después de la mufla)} - \text{(Crisol 2)} = 32,46 \text{ g} - 32,38 \text{ g} = 0,08 \text{ g}$$

Aplicando la fórmula:

$$\text{Muestra 1} \rightarrow \frac{1,81-0,10}{1,81} \times 100 = \mathbf{94,47 \%}$$

$$\text{Muestra 2} \rightarrow \frac{1,9-0,08}{1,9} \times 100 = \mathbf{95,78 \%}$$

4.1.3. CID y COD de la muestra antes de la digestión

En este ensayo se va a estudiar la cantidad total de carbono inorgánico y carbono orgánico disueltos presentes en la muestra antes de la digestión y después del proceso de membranas y secado.

Para el residuo inicial se preparan dos concentraciones tales que:

- Muestra 1 → 5 mg en 100 mL
- Muestra 2 → 10 mg en 100 mL

Estas muestras se filtran con la ayuda de una jeringa y un filtro de 45 micras en un vial y se introducen al equipo.

Tabla 4. Resultados CID y COD antes de la digestión		
	CID (mg/L)	COD (mg/L)
Muestra 1	0,2020	4,212
Muestra 2	0,2357	6,811

Los datos del CID no son relevantes para nuestro trabajo, ya que nos marcan el porcentaje de carbonatos que contiene nuestra muestra. Nos centraremos y utilizaremos los valores del COD, ya que estos nos proporcionan valiosa información de la cantidad de carbono orgánico que tiene el residuo de partida en este caso.

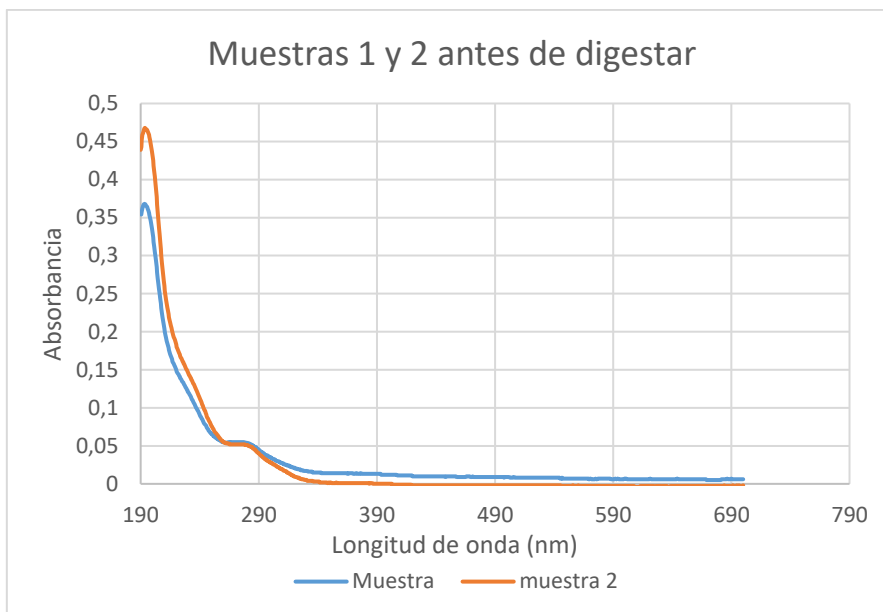
Como se puede observar en la tabla 4, al aumentar la concentración de la muestra el resultado del COD aumenta aproximadamente en la misma proporción, lo que nos indica que el residuo de partida es más o menos homogéneo.

4.1.4 Absorbancia de la muestra antes de la digestión

Como se comenta en el apartado anterior, realizamos los espectros de absorbancia a las mismas disoluciones del residuo inicial preparadas para medida del COD, es decir:

Muestra 1 → 5 mg en 100 mL

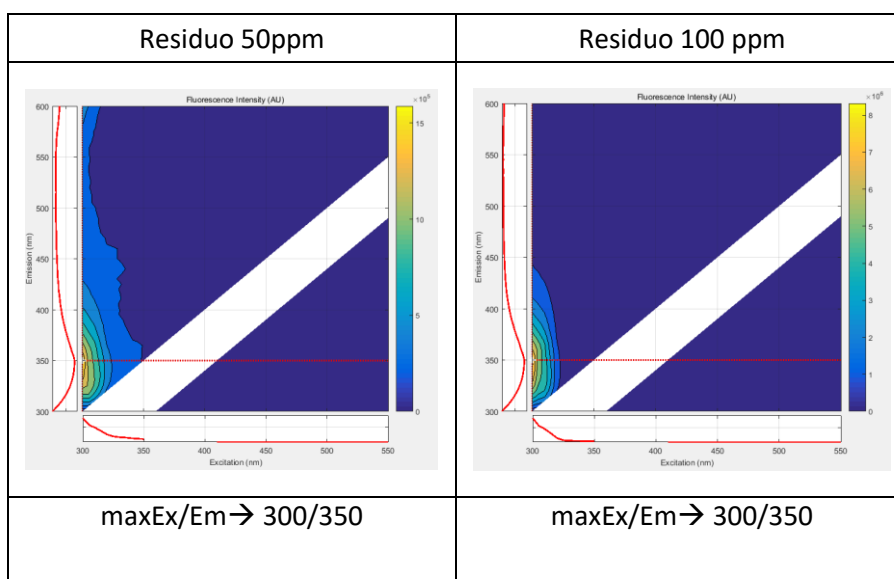
Muestra 2 → 10 mg en 100 mL



Gráfica 1. Absorbancia de la muestra antes de la digestión

Este es el espectro de la muestra de alperujo antes de digerir, como observamos tiene una curvatura exponencial característica de la materia orgánica, absorbiendo en gran medida en la zona inferior a 250 nm. Esta zona es donde absorben los dobles enlaces. Tenemos un codo característico de las sustancias aromáticas a alrededor de 250 nm. Por último, cabe mencionar que la zona de los policondensados apenas se manifiesta en esta muestra.

4.1.5 Matrices de fluorescencia antes de la digestión



* La fluorescencia aumenta con la concentración (hay que tener en cuenta que la menos concentrada la escala esta 10^5 y la más concentrada un orden de magnitud mayor)

Tenemos los máximos Ex/Em de las muestras en 300/350 nm, ubicándolas en la región IV [7] (productos solubles de origen microbiano). Al ser la misma muestra, vemos que los máximos son idénticos.

4.2 Caracterización de la muestra después del filtrado por las membranas cerámicas y posterior secado.

4.2.1 determinación del porcentaje de humedad (%)

Los cálculos se han realizado de igual forma que para el residuo de partida y para cada tipo de membrana hay tres muestras distintas (una por cada condición de digestión ensayada):

- Muestra de 4 horas de digestión a pH 13
- Muestra de 24 horas de digestión a pH 13
- Muestra de 4 horas de digestión a pH 7

Se adjunta en el [Anexo II] los cálculos realizados para todas las muestras del porcentaje de humedad (%), ya que es el mismo procedimiento para todas ellas.

Tabla 5. Tabla resumen porcentajes de humedad (%)			
	Memb. 300	Memb 150	Memb 50
4 horas pH 13	13,3%	5%	9 %
24 horas pH 13	14,56%	14,28%	5%
4 horas pH 7	9,52%	4,76%	12 %

Los resultados obtenidos no guardan relación alguna. Esto es debido a que el ensayo se ha realizado hasta que la muestra se ha secado “a vista” es decir, unas muestras han estado 24 horas dentro de la estufa, mientras que otras debido a que se ha obtenido mayor volumen de retentado han estado 48 horas o más. Por esta razón es posible que aunque aparentemente se haya podido apreciar que estaba seca la muestra, aun contuviera pequeñas cantidades de agua.

4.2.2 Cálculos sólidos volátiles después del proceso de membranas y secado

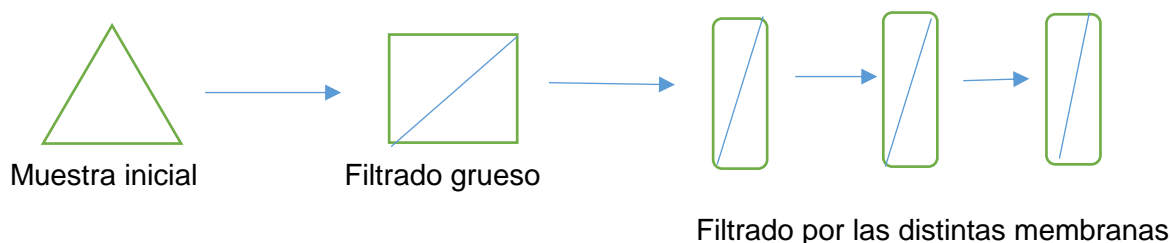
Se adjuntan los cálculos realizados para la determinación del porcentaje de sólidos volátiles en el [Anexo III] ya que el procedimiento es el mismo para todas ellas.

Tabla 6. Tabla resumen porcentajes de sólidos volátiles (%)			
	Memb. 300	Memb 150	Memb 50
4 horas pH 13	24,7 %	14,5 %	52,9 %
24 horas pH 13	3,94 %	20,72 %	42,2 %
4 horas pH 7	20,48 %	35,24 %	40 %

Los datos obtenidos muestran el porcentaje de materia orgánica de la muestra, así pues, se puede observar que ha disminuido notablemente respecto a las muestras iniciales. Ahora hay una cantidad no despreciable de materia inorgánica en nuestra muestra, que en su mayoría son sales inorgánicas procedentes de la lixiviación con el KOH. Estos datos nos pueden ayudar a realizar un balance de materia orgánica a lo largo del proceso de extracción de las sustancias húmicas, viendo en cada paso que cantidad tenemos de dicha materia.

Debido a la falta de tiempo para realizar más experimentos no hemos podido realizar un análisis exhaustivo de estas muestras, puesto que ahora deberíamos hacer una diálisis para comprobar exactamente la cantidad de sales inorgánicas que hay en la muestra

Se va a estudiar el rendimiento del proceso mediante el cálculo del cociente entre el peso obtenido de sustancias húmicas y el peso inicial de alperujo en la digestión. Para ello necesitamos cada uno de las masas obtenidas en las distintas membranas.



- Muestra de 4 horas a pH 13

Masa inicial → 125 g

Masa retenida membrana 300 KDa → 19,85 g

Masa retenida membrana 150 KDa → 6,97 g

Masa retenida membrana 50 KDa → 4,68 g

$$\text{Rendimiento del proceso} = \frac{31,5 \text{ g}}{125 \text{ g}} * 100 = 25\%$$

- Muestra de 24 horas a pH 13

Masa inicial → 125 g

Masa retenida membrana 300 KDa → 32,11 g

Masa retenida membrana 150 KDa → 17,52 g

Masa retenida membrana 50 KDa → 12,99 g

$$\text{Rendimiento del proceso} = \frac{62,62 \text{ g}}{125 \text{ g}} * 100 = \mathbf{51\%}$$

- Muestra de 4 horas a pH 7

Masa inicial → 125 g

Masa retenida membrana 300 KDa → 5,39 g

Masa retenida membrana 150 KDa → 1,88 g

Masa retenida membrana 50 KDa → 1,1 g

$$\text{Rendimiento del proceso} = \frac{8,37 \text{ g}}{125 \text{ g}} * 100 = \mathbf{6,7\%}$$

Como se aprecian en los resultados, los rendimientos obtenidos son porcentajes muy bajos (exceptuando la muestra de 24 horas a pH = 13) que tiene un rendimiento del 50 %. Esto se debe a que se pierde mucha materia en el proceso del filtrado, (huesos, pulpa, piel, etc) por tanto, la masa que nos queda para pasar por las membranas es muy baja comparada con la inicial.

Vemos que si hay una diferencia considerable del rendimiento respecto al tiempo de digestión. Esto se puede deber a que al estar más tiempo en contacto con KOH y a temperaturas de 65°C conseguimos romper en mayor grado las moléculas, obteniendo así un porcentaje de masa más elevado.

Vamos a calcular el rendimiento de las muestras otra vez, pero ahora con los porcentajes de los sólidos volátiles que hemos ido obteniendo a lo largo del proceso

- Muestra de 4 horas a pH 13 (sólidos volátiles %)

Masa inicial $\rightarrow 125 * 0,95 = 118,75 \text{ g}$

Masa retenida membrana 300 KDa $\rightarrow 19,85 * 0,247 = 4,90 \text{ g}$

Masa retenida membrana 150 KDa $\rightarrow 6,97 \text{ g} * 0,195 = 1,36 \text{ g}$

Masa retenida membrana 50 KDa $\rightarrow 4,68 \text{ g} * 0,529 = 2,475 \text{ g}$

$$\text{Rendimiento del proceso} = \frac{8,735 \text{ g}}{118,75 \text{ g}} * 100 = \mathbf{7,35\%}$$

- Muestra de 24 horas a pH 13 (sólidos volátiles %)

Masa inicial $\rightarrow 125 * 0,95 = 118,75 \text{ g}$

Masa retenida membrana 300 KDa $\rightarrow 32,11 \text{ g} * 0,0394 = 1,265 \text{ g}$

Masa retenida membrana 150 KDa $\rightarrow 17,52 \text{ g} * 0,2072 = 3,626 \text{ g}$

Masa retenida membrana 50 KDa $\rightarrow 12,99 \text{ g} * 0,422 = 5,48 \text{ g}$

$$\text{Rendimiento del proceso} = \frac{10,37 \text{ g}}{118,75 \text{ g}} * 100 = \mathbf{8,73\%}$$

- Muestra de 4 horas a pH 7 (sólidos volátiles %)

Masa inicial $\rightarrow 125 \text{ g} * 0,95 = 118,75 \text{ g}$

Masa retenida membrana 300 KDa $\rightarrow 5,39 * 0,2048 = 1,106 \text{ g}$

Masa retenida membrana 150 KDa $\rightarrow 1,88 \text{ g} * 0,3525 = 0,663 \text{ g}$

Masa retenida membrana 50 KDa $\rightarrow 1,1 \text{ g} * 0,4 = 0,44 \text{ g}$

$$\text{Rendimiento del proceso} = \frac{8,735 \text{ g}}{118,75 \text{ g}} * 100 = \mathbf{2,04\%}$$

Calculando los rendimientos respecto a los sólidos volátiles vemos que el valor de la muestra de 24 horas a pH = 13 sigue siendo la que más rendimiento tiene. Los rendimientos son muy bajos, ya que las muestras presentan gran contenido en sales inorgánicas disueltas, procedentes en su mayoría de la lixiviación con el hidróxido potásico.

4.2.3 Resultados COD y CID después del proceso de membranas y secado

Para ensayar todas estas muestras, se han preparado concentraciones de todas ellas a 50 mg/L.

Tabla 7. Datos del CID y COD		
	CID (mg/L)	COD (mg/L)
Memb. 300 4h pH 13	3,125	6,125
Memb. 150 4h pH 13	2,360	5,877
Memb. 50 4h pH 13	2,324	5,325
Memb. 300 24h pH 13	1,518	8,469
Memb. 150 24h pH13	1,573	6,932
Memb. 50 24 h pH13	1,706	6,526
Memb. 300 4h pH 7	1,312	19,60
Memb. 150 4h pH 7	1,021	15,43
Memb 50 4 h pH7	0,914	14,65

A la vista de los resultados obtenidos, se puede apreciar que a medida que vamos filtrando la muestra por membranas con tamaño de poro más pequeño, la cantidad de carbono orgánico disuelto disminuye. Podemos deducir que hay una fracción más elevada de húmicos de tamaño molecular igual o superior a 300 Kg/mol, ya que es la membrana de 300 KDa en donde se dan las mayores concentraciones de carbono de las muestras.

Parece ser que tanto el pH como el tiempo de digestión influye en nuestras muestras, ya que como se puede apreciar la digestión de 24 horas consigue valores de COD algo más elevados que la de 4 horas, aunque no sean mucho más altos, nos da una idea de que quizás con 4 horas no se consigue un rendimiento óptimo. Sería necesario realizar digestiones con tiempos intermedios entre 4 y 24h para optimizar la relación tiempo-COD obtenido para, de esta forma aumentar el rendimiento del proceso.

Por otra parte, vemos que la muestra a la que reducimos el pH a 11,68 se neutralizó en el proceso de digestión consiguiendo valores de COD bastante más elevados que las otras muestras.

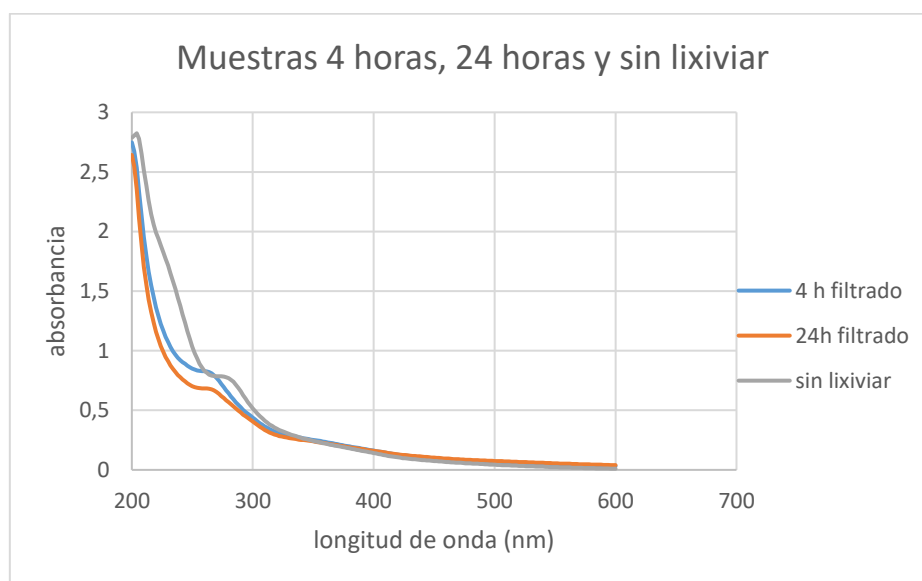
Como hay menos moléculas de KOH que atacan a la muestra, no se consigue romper por completo las macromoléculas orgánicas del alperujo obteniéndose así complejos más grandes y por tanto con más cantidad de carbono.

Con estos valores de COD se podría hacer un balance de carbono para calcular el rendimiento de nuestro proceso. El problema reside en que al filtrar la muestra antes de ensayar el COT, esta pierde una gran cantidad de carbono que se queda en forma coloidal, o que simplemente no se ha podido disolver. De todas forma, hemos calculado las cantidades de carbono disuelto que hay en cada uno de los retentatos de las membranas, de cada una de las muestra, para hacernos una idea de cómo va variando el COD a lo largo del proceso de ultrafiltración.

Los cálculos de la masa de COD en cada una de las muestras de ajunta en [ANEXO IV]

4.2.4 Espectros de absorbancia

Se miden las muestras después de las digestiones, de la lixiviación y del filtrado de grueso, junto con otra muestra después de la digestión sin lixiviar.



Gráfica 2. Absorbancia muestras 4 horas, 24 horas y sin lixiviar

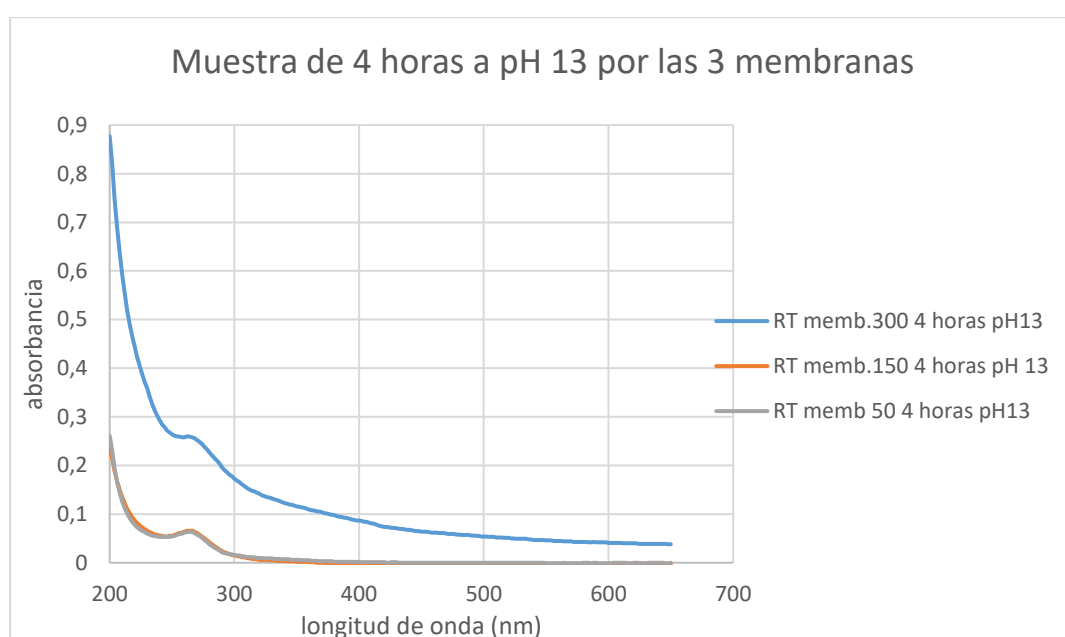
En esta gráfica comparamos varios espectros de distintas muestras y vemos que hay alguna diferencia entre ellas. En primer lugar y a diferencia de las muestras iniciales, hay una cierta absorbancia en la región de los policondensados y agrupaciones moleculares más grandes. El codo en la región de alrededor de 260 nm se pronuncia un poco más, por lo que sabemos que hay más cantidad de grupos aromáticos. Y en la región inferior a 260 sigue absorbiendo en gran medida debido a los dobles enlaces.

Entre la muestra de 4 y 24 horas hay una pequeña diferencia, y es que la de 4 horas presenta una absorbancia ligeramente mayor en la zona de aromáticos. Esto se puede

deber a que al estar menos tiempo digestando se hayan producido menos roturas en los anillos.

Cabe observar que la muestra sin lixiviar tiene este codo un poco desplazado y que absorbe en mayor medida en la región inferior a 260 nm. El motivo principal se debe a que el KOH rompe y fractura las moléculas, y como en este caso no se ha lavado con la potasa, tenemos mayor cantidad de dobles enlaces

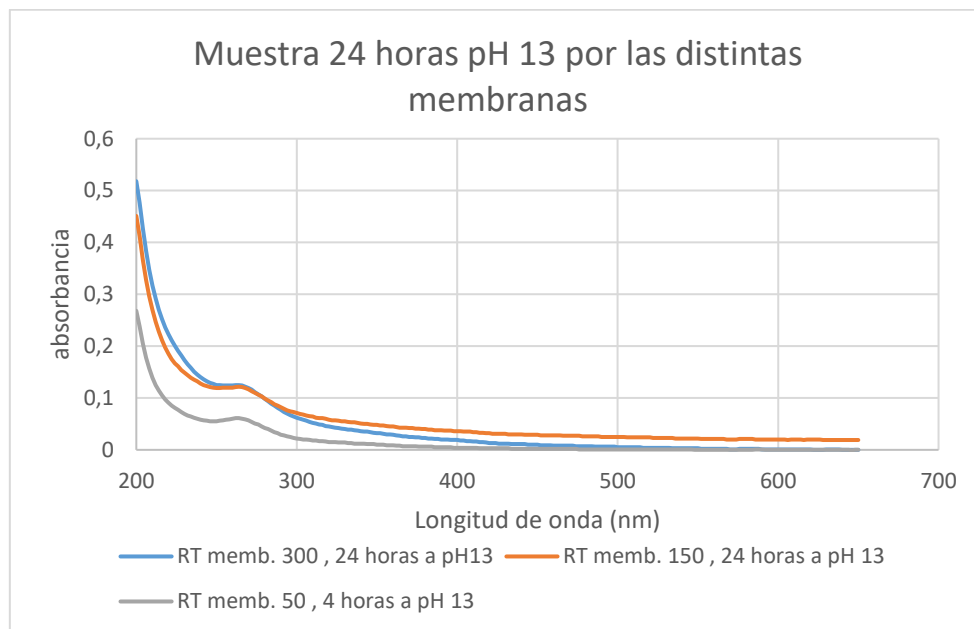
Absorbancias de la muestra de 4 horas a pH = 13 por las distintas membranas:



Gráfica 3. Absorbancia muestras 4 horas a pH = 13 por las distintas membranas

Se ensayan los tres retentados obtenidos de las tres membranas distintas de la muestra de 4 horas a pH = 13. Como se aprecia, el retentado de la membrana de 300 KDa es el que más contenido orgánico presenta. EL tipo de gráfica es el lógico, es decir, una forma exponencial, con pico alrededor de los 260 nm. El principal motivo por el que resulta interesante esta gráfica es por lo que acabamos de comentar, ya que con el primer filtrado, nos estamos quitando la mayoría de sustancias orgánicas, porque como se aprecia en los siguientes filtrados se reduce en gran medida la absorbancia de las muestras.

Absorbancias de la muestra de 24 horas a pH = 13 por las distintas membranas:

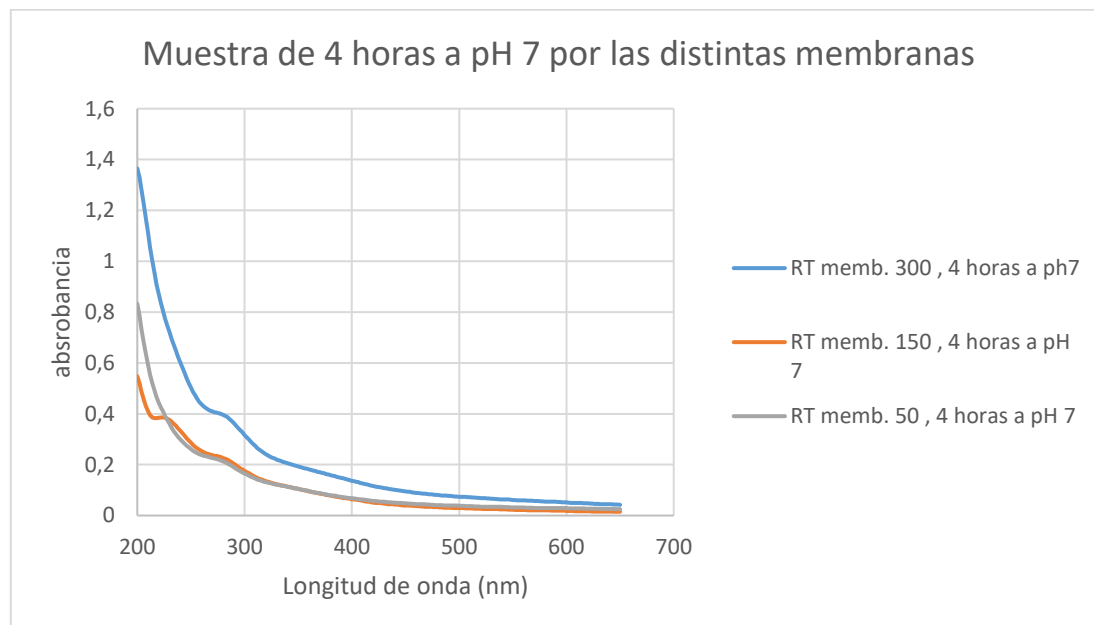


Gráfica 4. Absorbancia muestras 24 horas a pH = 13 por las distintas membranas

En esta gráfica se muestran los espectros de los distintos retentados de la muestra de 24 horas a pH = 13. En primer lugar vemos que la forma es la que estamos teniendo en todas las muestras (exponencial), con su pico alrededor de 254 nm. En esta comparación no hay una diferencia tan abismal entre los distintos retentados, si es cierto que tanto como la membrana de 300 KDa y la de 150 KDa dan espectros muy similares, la de 50 KDa se aprecia una ligera disminución de absorbancia respecto las otras dos.

Como hemos visto anteriormente la zona de los aromáticos presenta un pico característico, junto con el aumento de absorbancia de los dobles enlaces en longitudes de onda menores.

Absorbancias de la muestra de 4 horas a pH = 7 por las distintas membranas:



Gráfica 5. Absorbancia muestras 4 horas a pH = 7 por las distintas membranas

En esta gráfica es donde se ha comparado los retentatos de las distintas membranas con la muestra de 4 horas a pH = 7. En primer lugar debemos fijarnos que la curvatura del espectro es de formas exponencial, como venimos viendo a lo largo del trabajo con las otras muestras, pero a diferencia de estas, los codos en la región de los aromáticos parece que han disminuido ligeramente en los retentatos de 150 y 50 KDa.

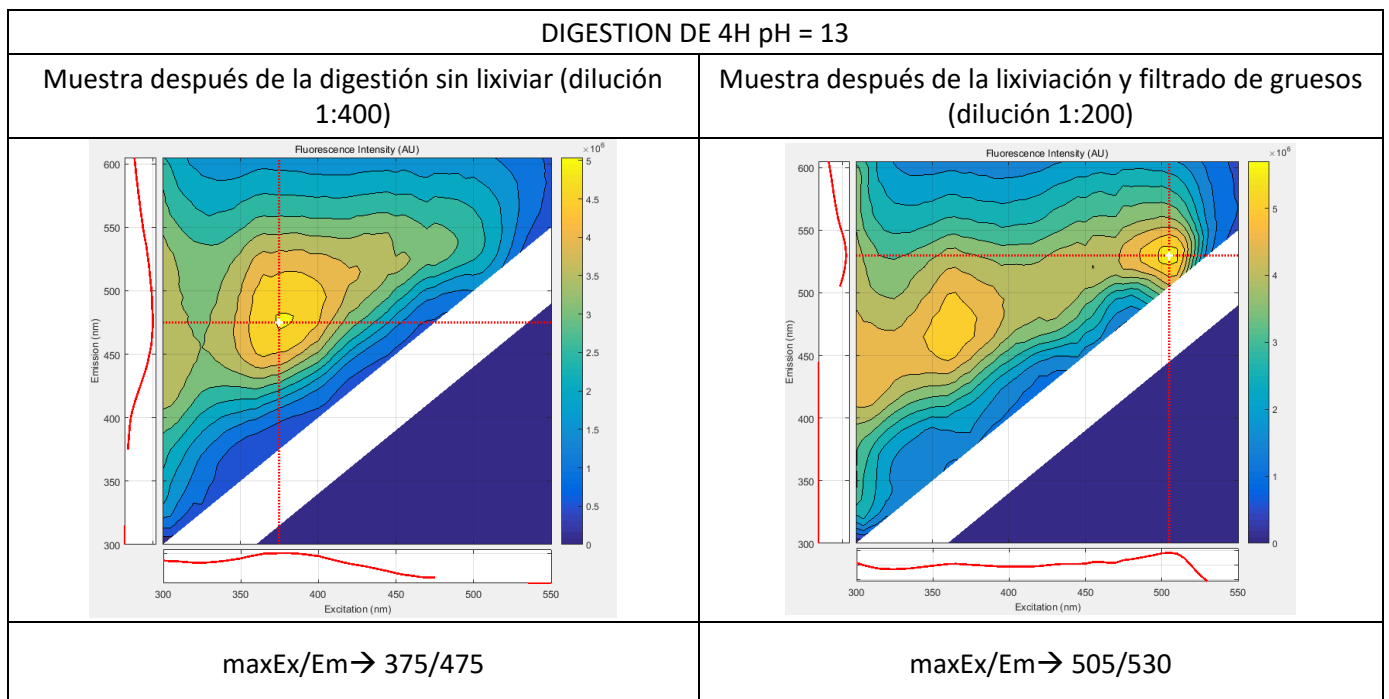
Se puede concluir que los espectros de las muestras ensayadas son bastante similares en cuanto a la forma exponencial, guardando diferencias en el grado de absorbancia de los retentatos de las distintas membranas. Como bien sabemos, la absorbancia de una muestra está directamente relacionada con la concentración mediante la Ley de Lambert-Beer [8]. Así pues, se observa que la membrana de 300 KDa es la que consigue obtener un retentato más concentrado en todas las muestras.

Esto nos da información acerca de que el alperujo proveniente de la almazara de Millena puede poseer un mayor grado de concentración en macromoléculas de peso molecular igual a 300 Kg/mol o superior en mayor medida que los otros tamaños.

4.2.5 Matrices de fluorescencia

La intensidad medida por el fluorímetro de cada muestra, es proporcional a la concentración. Los desplazamientos de los máximos en las matrices se deben a cambios en la estructura de las moléculas.

- **Digestión de 4 horas a pH = 13**



En estas dos matrices se aprecian cambios significativos en la composición de la muestra. Vemos que los máximos Ex/EM después de la lixiviación se desplazan a la derecha a una longitud de onda de emisión de 550/530 nm respectivamente. Los dos máximos residen en la región V [7] donde se manifiestan los compuestos del tipo húmicos.

El cambio en el máximo significa que se está cambiando la estructura de las moléculas, por lo que podemos decir que la lixiviación consigue modificar dichas estructuras.

- 4 horas a pH = 13 por las distintas membranas

HLS > 300 Kg/mol (50 ppm)	HLS 300-150 Kg/mol (50ppm)	HLS 150-50 kg/mol (50ppm)
maxEx/Em → 300/425	maxEx/Em → 300/425	maxEx/Em → 300/425

*La de HLS 150-50 kg/mol tiene una escala un orden de magnitud menor que el resto

Comparando ahora la muestra de 4 horas a pH =13 por las distintas membranas, podemos observar que a menor tamaño de membrana la intensidad disminuye. Esto se debe a que a medida que vamos utilizando membranas más pequeñas estamos reduciendo la concentración de materia orgánica de la muestra.

Observamos que no hay una variación del máximo, es decir, la estructura de la muestra no se ve afectada por el filtrado de las membranas.

- 24 horas a pH = 13 por las distintas membranas

DIGESTION DE 24H pH = 13		
HLS > 300 Kg/mol (50 ppm)	HLS 300-150 Kg/mol (50ppm)	HLS 150-50 kg/mol (50ppm)
	maxEx/Em → 300/430	maxEx/Em → 300/415

Primeramente comentar que debido a un fallo en la aplicación para representar las matrices, la de 300 KDa no hemos conseguido representarla.

Respecto a las dos restantes, se obtiene mayor intensidad en la membrana de 50 KDa que en la de 150 KDa. La estructura de las matrices es similar, por lo que cambio de estructura no ha habido.

Respecto al aumento en la intensidad de las matrices (al contrario que en la membrana de 300 KDa), se puede deber a que al digerir durante 24 horas la muestra, se hayan roto las macromoléculas en moléculas más pequeñas, por lo que se manifiestan en la membrana con tamaño de poro inferior.

- 4 horas a pH = 7 por las distintas membranas

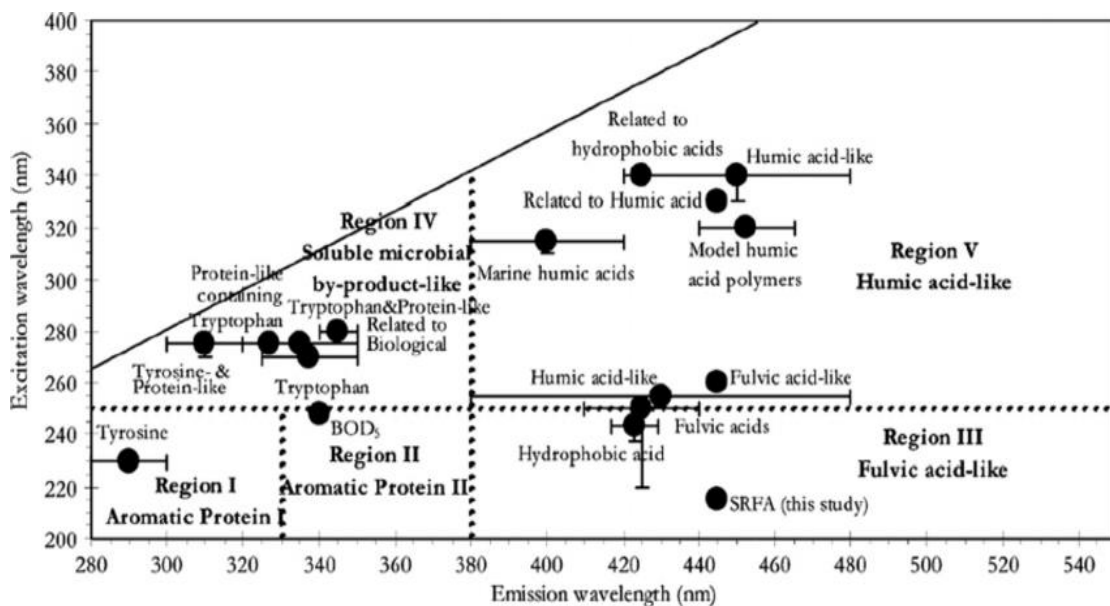
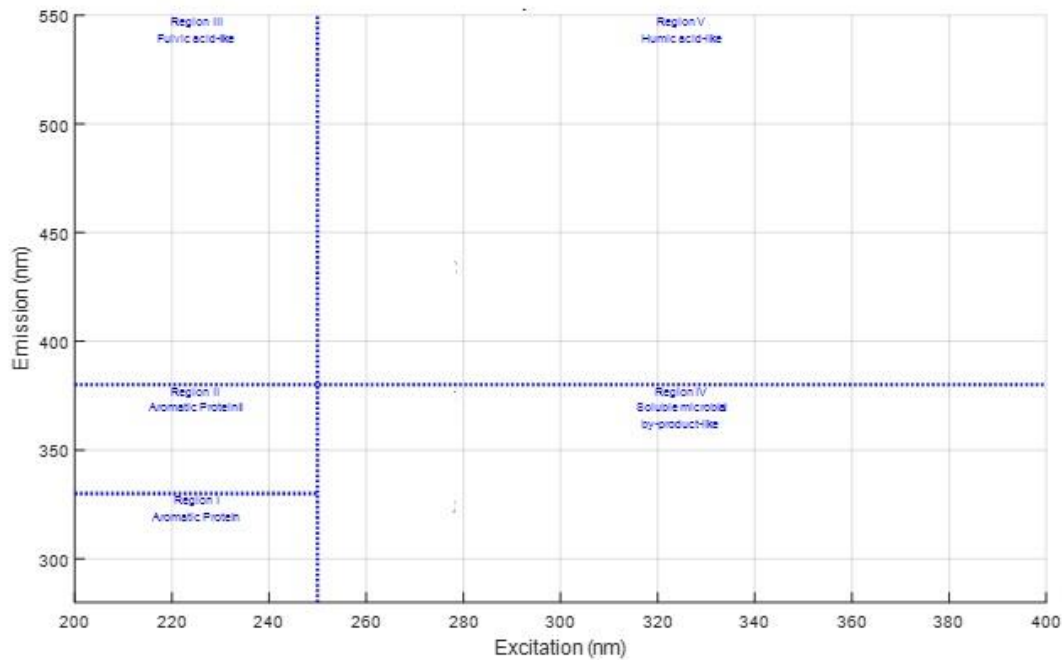
DIGESTION DE 4horas pH = 7		
HLS > 300 Kg/mol (50 ppm)	HLS 300-150 Kg/mol (50ppm)	HLS 150-50 kg/mol (50ppm)
maxEx/Em → 495/595	maxEx/Em → 300/415	maxEx/Em → 300/415

En estas matrices vemos que los máximos van variando a medida que se va filtrando la muestra por las membranas. Esto se debe a que la estructura cambia cuando se van realizando los filtrados.

Como en esta muestra se ha reducido la concentración de KOH, se ve que las moléculas son más grandes, es decir, no se han fracturado de la misma forma que a pH mayores.

Se observa que la intensidad disminuye con el tamaño de membrana, por lo que la cantidad de húmicos va disminuyendo, pero donde reside la gran diferencia en esta muestra, es que sí ha conseguido discretizar por tamaño molecular.

Regiones características de los compuestos en fluorimetría [7]



Para poder analizar más a fondo las matrices deberíamos utilizar herramientas matemáticas como el *PARAFAC* para realizar “deconvoluciones”. Estas deconvoluciones son estudios que nos dividen las matrices en componentes, que se corresponden con los fluoróforos presentes en la muestra, de esta forma podríamos comparar los cromóforos presentes en cada una de dichas muestras.

5. Escalado industrial

El escalado industrial consiste en llevar a gran escala un proceso que se ha ensayado en laboratorio, así pues, en mi caso la producción de sustancias húmicas a partir de los restos sólidos de la producción del aceite de oliva. En primer lugar, hay que realizar experimentos con pequeñas cantidades de reactivos y con plantas relativamente pequeñas para ir comprobando que variables pueden afectar en el proceso que vamos a estudiar, o que factores condicionan aquello que deseamos escalar. A partir de aquí, se llevan a cabo una serie de cálculos y operaciones que consisten en trasladar esta pequeña producción obtenida a nivel industrial.

En este proyecto se va a escalar el proceso de filtrado con membranas cerámicas, para ello, se precisarán datos de la masa obtenida en los distintos ensayos, del flux de las membranas, el volumen inicial de muestra y la cantidad de producto que se desea obtener etc.

El criterio de escalado que hemos decidido para llevar a cabo los cálculos, ha sido la menor masa obtenida con el mismo volumen inicial, que como veremos después ha sido la de 4 horas a pH = 7. Como esta muestra es la más desfavorable se dimensionará basándonos en los resultados obtenidos para dicha muestra, ya que así nos aseguramos que la planta podrá soportar las otras muestras sin dificultad.

En primer lugar, se establece una cantidad de producto que se quiera obtener por unidad de tiempo, en nuestro caso la producción de la futura planta industrial será de 1 Kg de sustancias húmicas por día. Partiendo de aquí podemos empezar a trabajar con los datos obtenidos para poder llevar a cabo el escalado.

Una vez realizado el escalado industrial de nuestra planta, tendremos que ver qué equipo debemos de comprar para que funcione correctamente y realizar una estimación económica para tener una idea del dinero que debemos invertir.

- Estudiando los resultados experimentales:

Tenemos un volumen inicial de 4,5 litros de cada muestra para filtrar por las membranas cerámicas.

En la primera membrana \rightarrow 300 KDa se obtiene un rechazo (retentato) de 1,7 litros y un permeado de 2,8 litros. Necesitamos la conversión de cada una de las membranas para poder dimensionarlas. Para ello se calcula el cociente entre el caudal de permeado y el caudal de alimentación:

$$C = \frac{\emptyset \text{ Permeado}}{\emptyset \text{ alimentación}} \times 100 \rightarrow \frac{2,8}{4,6} \times 100 = 62\%$$

Rechazo obtenido = 1,7 L

Para la siguiente membrana el caudal de alimentación será el caudal de permeado de la membrana anterior, así pues, para la membrana de 150 KDa tendremos:

$$C = \frac{\emptyset \text{ Permeado}}{\emptyset \text{ alimentación}} \times 100 \rightarrow \frac{2,034}{2,8} \times 100 = 73\%$$

Rechazo obtenido = 0,780 L

Por ultimo tendremos la membrana de tamaño de poro más pequeña, la de 50 KDa donde la conversión obtenida es:

$$C = \frac{\emptyset \text{ Permeado}}{\emptyset \text{ alimentación}} \times 100 \rightarrow \frac{2,034}{1,255} \times 100 = 63\%$$

Rechazo obtenido = 0,776 L

Hemos visto que en bibliografía [9] se obtienen como valores medios de conversión de alrededor del 75%. Nosotros como hemos tenido algunos problemas con la parte experimental que después veremos con más detalle vamos a tomar ese valor como referencia para el escalado.

En primer lugar, tenemos que conocer el valor del caudal de alimentación que vamos a tener que tratar para poder obtener 1 Kg de sustancias húmicas al día, para ello realizamos un cálculo muy sencillo, una regla de tres:

Basándonos en la muestra más desfavorable como ya he comentado antes (4 horas pH = 7), se han obtenido 8,3 gramos de sustancias de interés por 5 L de muestra. Por tanto, si el valor objetivo al día son 1000 gramos, necesitaremos un total de 600 L de alimentación al día.

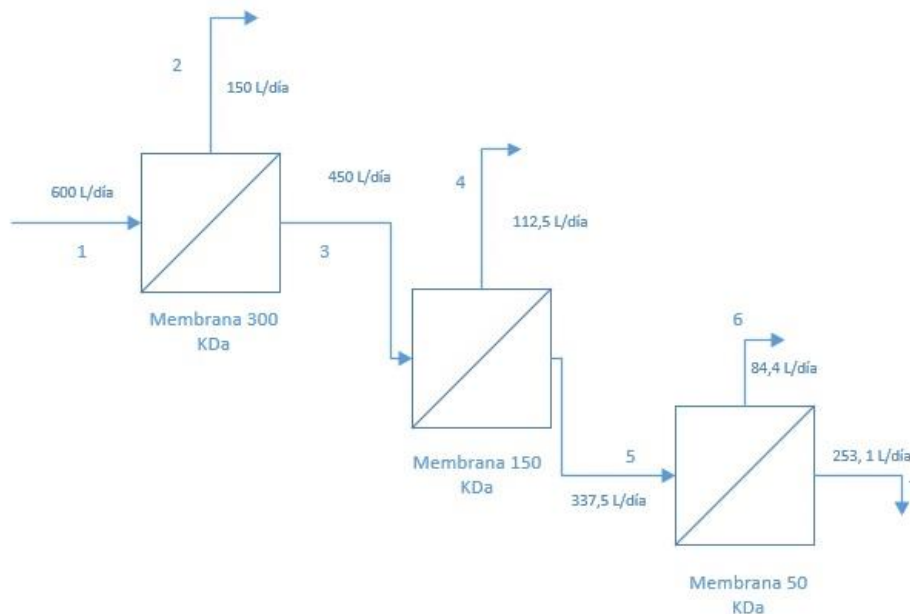
Cálculo del caudal de alimentación:

$$\frac{5 \text{ L} \times 1000 \text{ g}}{8,3 \text{ g}} = 600 \text{ L}$$

Como esta muestra es la más desfavorable, este será el caudal de alimentación más elevado, por lo que, en caso de tratar otros productos en diferentes condiciones de digestión, el sistema de filtrado funcionará sobradamente.

Por tanto, el esquema de membranas que seguiría nuestra producción con sus respectivos caudales fijados para la obtención de 1000 gramos al día sería el siguiente:

Esquema de membranas:



Corrientes del esquema de membranas:

- 1 → Alimentación
- 2 → Rechazo membrana de 300 KDa
- 3 → Permeado membrana de 300 KDa
- 4 → Rechazo membrana 150 KDa
- 5 → Permeado membrana 150 KDa
- 6 → Rechazo membrana 50 KDa
- 7 → Permeado membrana 50 KDa

En este esquema se observa la distribución de las membranas con sus respectivos caudales de rechazo y permeado. Como se ve, el permeado de cada una de las membranas (salvo la de 50 KDa) es la alimentación de la siguiente membrana. Los rechazos son los que pasan directamente a la zona de secado para el paso final de obtención de las sustancias húmicas.

Estos caudales están calculados aplicando un porcentaje de conversión de las membranas del 75 % como hemos visto anteriormente.

Cuando tenemos ya los caudales calculados, debemos dimensionar el área que nos será necesaria para trabajar, así como comprar bombas que sean capaces de mover por el circuito estos caudales. También hay que tener en cuenta que las membranas se colmatan, es decir, se ensucian por culpa de la muestra. Por tanto, deberemos realizar ciclos de limpieza para que la producción de la planta no pierda rendimiento. En este escalado, y por falta de datos de ensuciamiento de las membranas, se ha optado por realizar un protocolo de limpieza de dos horas. En el caso de realizar un escalado se debería experimentar correctamente en el laboratorio.

Para el dimensionamiento del área de membrana de trabajo nos serán fundamental los datos obtenidos del flux de dichas membranas que hemos ensayado en el laboratorio, como los caudales que hemos visto anteriormente. Para el cálculo del flux necesitaremos datos de la masa de permeado que tenemos cada cierto intervalo de tiempo. Para ello tomamos datos de dicha masa cada 50 segundos haciendo uso de una balanza analítica conectada a una tarjeta de adquisición de datos, que mediante el software LabView nos los registra en una carpeta en formato .csv

Para la representación y el cálculo de los valores de flux, se emplea el programa matemático Matlab.

5.1 Estudio del Flux

En las gráficas se representa la variación del flux respecto al tiempo. Se compara para una misma membrana, como varía el flux de cada una de las muestras ensayadas.

Se elegirá el valor del flux más pequeño para cada membrana, es decir, el más desfavorable. Esto se hace por la misma razón que anteriormente hemos comentado, ya que, si se dimensiona respecto al peor, la planta siempre tendrá capacidad de sobra para trabajar con todas las muestras

Como observaremos en las gráficas, al inicio de la mayoría tenemos un flux ascendente, es decir, aumenta el flux a medida que pasa el tiempo. Después hay un tiempo en que se estabiliza y se mantiene aproximadamente constante y posteriormente como consecuencia del ensuciamiento de las membranas el flux desciende.

En nuestro caso, esto no debería pasar, es decir, no debería aumentar el flux en ningún momento del ensayo. Se puede deber a tres factores:

- Aumento de la presión de trabajo
- Aumento de la temperatura del fluido que atraviesa las membranas
- Apertura de los poros de las membranas cerámicas

Durante la realización de los ensayos la presión de trabajo se ha mantenido constante a 2 bar, por lo que la primera opción queda descartada. En cuanto a la apertura de los poros de las membranas, hubiéramos tenido que comprobarlo realizando un ensayo de microscopía electrónica para poder ver el interior de los poros, pero esto es poco

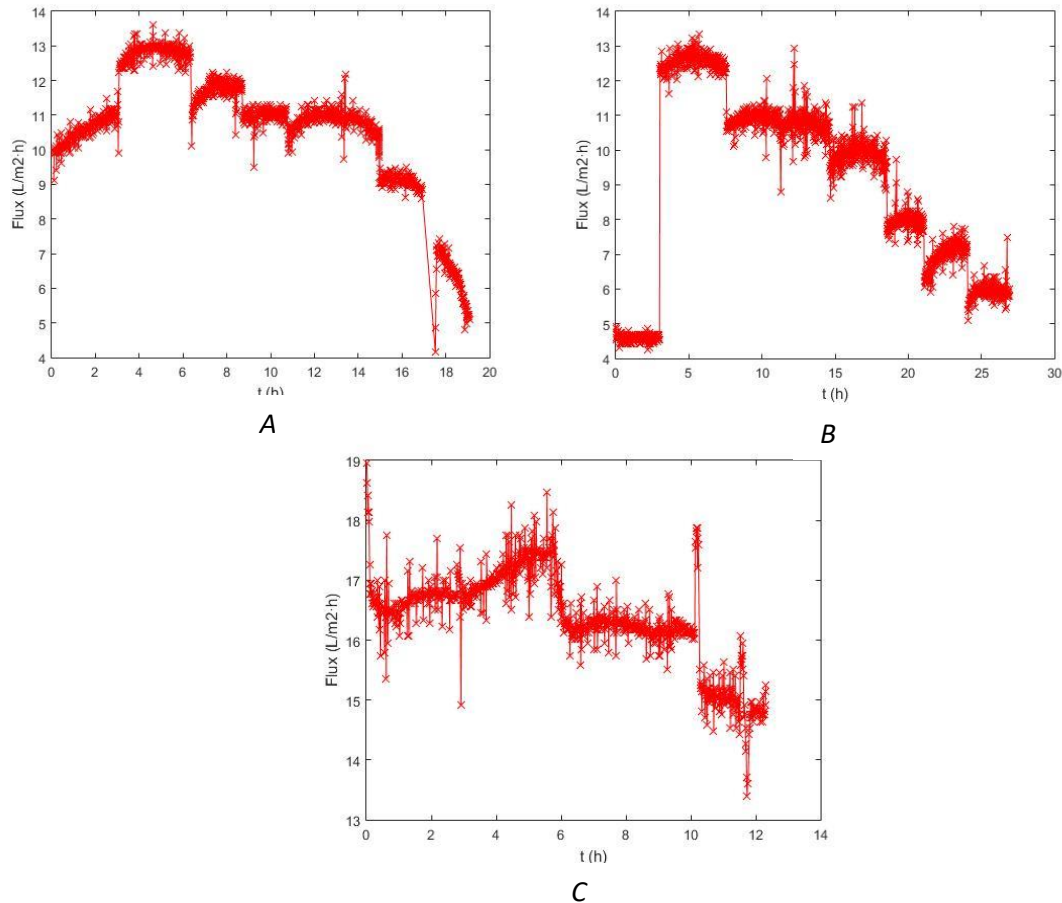
probable porque las membranas cerámicas se caracterizan por ser altamente estables y robustas en cuanto a condiciones de trabajo. Por tanto, lo que nos ha modificado los experimentos ha sido el control de la temperatura de trabajo.

Esto ha sucedido porque tenemos una bomba bastante potente que es capaz de bombear un caudal elevado por minuto y por tanto debido a la fricción, nos ha elevado la temperatura del fluido en gran medida. Por otra parte, cabe comentar que el área del serpentín del baño termostático no ha sido suficiente para poder mantener la temperatura del fluido constante.

Sabemos que el flux aumenta con la temperatura [10], por lo que deducimos que en nuestro caso, hemos tenido un aumento de dicha temperatura en el proceso el cual nos ha hecho que el flux aumente durante un periodo de tiempo. Cuando ha pasado este intervalo de tiempo y el flux decae, no significa que la temperatura haya bajado, simplemente quiere decir que las membranas se están colmatando por lo que se está dificultando el paso de fluido a través de estas.

5.1.1 Membrana de 300 KDa con las diferentes muestras:

- Membrana de 300 KDa



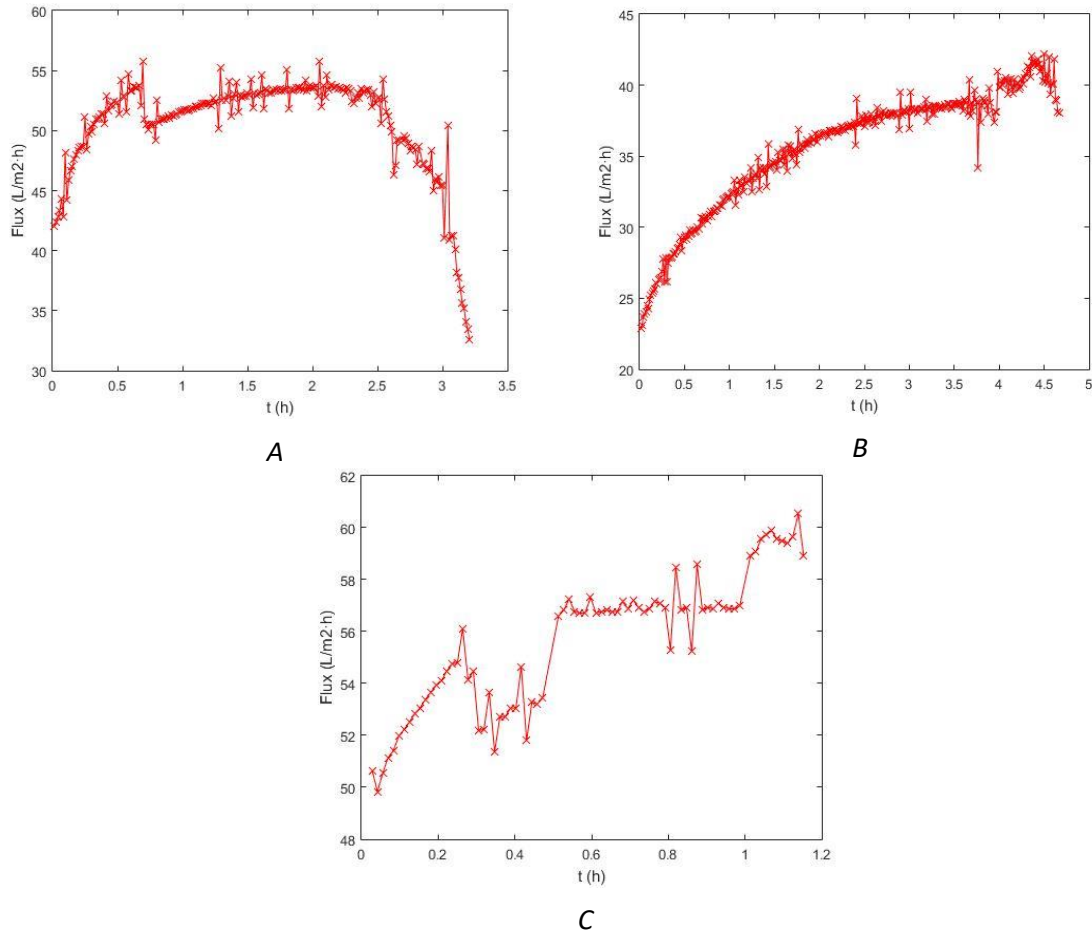
A → 4 horas a pH = 13; B → 24 horas a pH = 13; C → 4 horas a pH = 7 (después de la digestión)

A diferencia de las otras membranas, las de 300 KDa no sufren un aumento tan severo del flux, esto puede ser debido a que la elevada carga orgánica de muestra provoca la colmatación de la membrana la temperatura pueda influir en gran medida como pasa en las otras. Es decir, el efecto que está provocando el ensuciamiento, es mayor al que provoca el aumento del flux (aumento de temperatura).

Por otro lado, el tiempo de filtrado también es considerablemente alto, por lo que podemos decir que la muestra posee una cantidad de materia orgánica muy elevada. Esto lo corroboran las matrices de fluorescencia de la membrana de 300 KDa, donde las intensidades de las muestras son mayores (exceptuando HLS > 300 Kg/mol (50 ppm) que no está representada).

5.1.2 Membrana de 150 KDa con las distintas muestras

- Membrana de 150 KDa



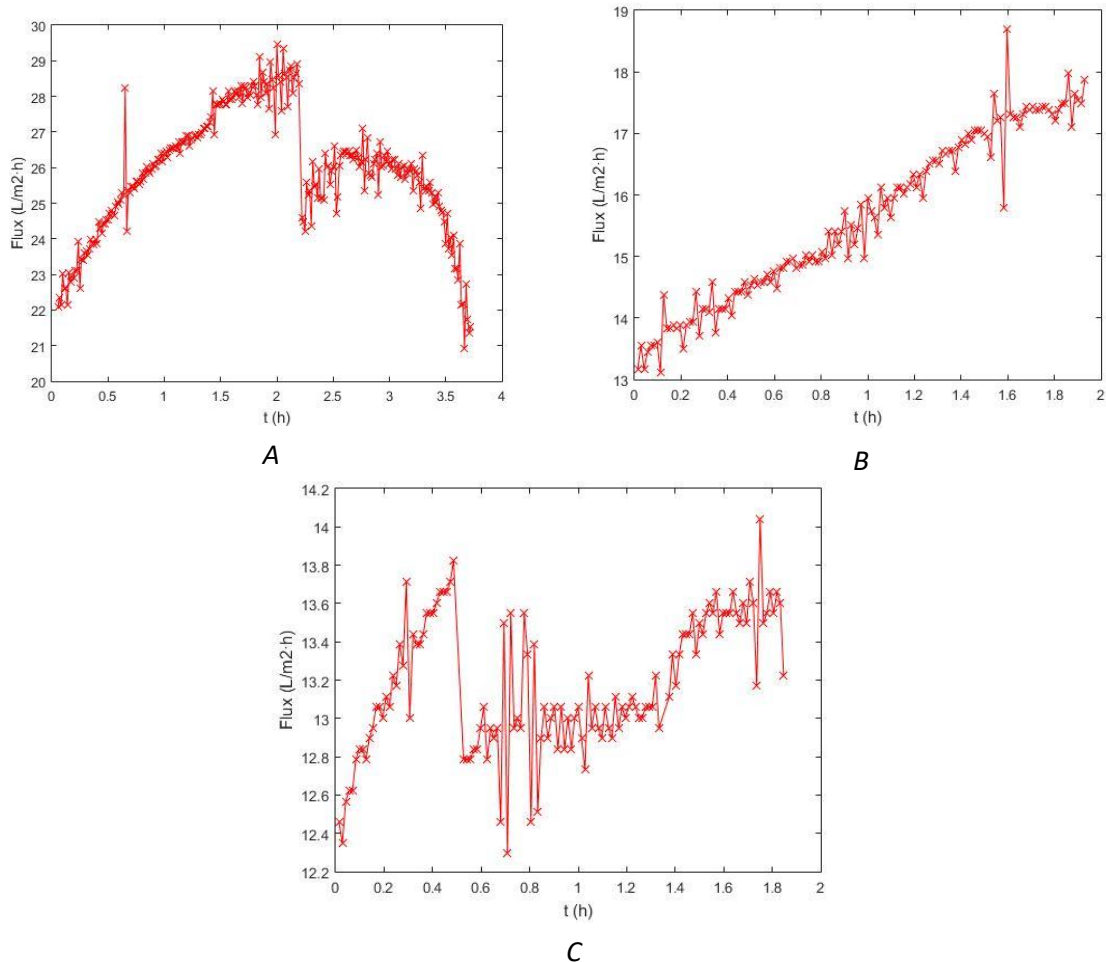
A → 4 horas a pH = 13; B → 24 horas a pH = 13; C → 4 horas a pH = 7 (después de la digestión)

En estas gráficas se observa claramente el incremento del flux en los primeros intervalos de tiempo, cosa que no debería suceder como hemos comentado anteriormente. Después de este efecto de aumento inicial, se ve que el flux se estabiliza durante un periodo de tiempo donde se iguala el efecto de la temperatura con el ensuciamiento (en la figura "A" este efecto se aprecia mejor).

Se observa de manera clara como el flux es bastante elevado (comparado con la membrana de 300 KDa). El motivo por el cual puede suceder esto, es porque la cantidad de sustancia tipo húmicas que posee la muestra en el rango de 150-300 KDa es inferior a la que posee en el rango de 300KDa y superiores. Sí que se cumple que respecto a la muestra de 24 horas a pH = 13 la materia orgánica queda más fracturada y nos aparece en mayor medida en la matriz HLS 300-150 Kg/mol (50ppm). Se observa que el flux de esta muestra es el más bajo de los tres.

5.1.3 Membrana de 50 KDa con las distintas muestras:

- Membrana de 50 KDa



A → 4 horas a pH = 13; B → 24 horas a pH = 13; C → 4 horas a pH = 7 (después de la digestión)

Se observa en las tres gráficas el aumento del flux en los primeros intervalos de tiempo (efecto de la temperatura). En la "B" no se llega a colmatar la membrana, por lo que no se aprecia la caída del flux.

Se observa que los valores del flux para cada una de las muestras varían en cierto grado. La figura "A" es donde se aprecia una escala de flux mayor, pero también más tiempo de filtrado. Esto se puede deber a que, en esta muestra, se ha conseguido una cantidad de húmicos entre el rango de 50-150 KDa no despreciable (*matriz fluorescencia HLS 150-50 kg/mol (50ppm)*). Respecto a las otras dos muestras, los parámetros del flux y el tiempo de filtrado son menores, esto nos indica que el tiempo de digestión o la variación del pH pueden estar afectando al rendimiento de obtención de húmicos en este rango de pesos moleculares.

Poniendo en conjunto todos los resultados obtenidos llegamos a las siguientes conclusiones:

- En primer lugar y como ya hemos comentado, las gráficas obtenidas no se ajustan a las típicas del flux. Esto se da por no haber tenido buen control sobre la temperatura del fluido, ya que esta variable influye en gran medida sobre los resultados.
- En segundo lugar, hay que decir que la dispersión de los datos se debe a que la toma de muestras es cada 50 segundos y tenemos un sistema por el cual cae el permeado (tubo de goma enganchado directamente al soporte de la membrana cerámica) que en determinados momentos se puede ver afectado por la entrada de aire. Las membranas de 300 KDa son las más lentas, probablemente porque al ser las primeras en recibir la muestra a filtrar, acumulan más carga orgánica. Aquí el efecto comentado de la temperatura no se hace prácticamente notar. Se aprecia que todas las muestras obtienen su valor de flux más alto por la membrana de 150 KDa. Esta información nos revela que puede ser que en el rango de 150 hasta 300 KDa no tengamos sustancias húmicas de interés, por lo que quizás se podría estudiar omitirla en un futuro.

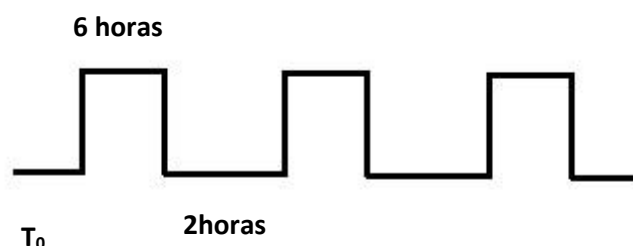
5.2 Dimensionamiento de las membranas

Para calcular el área de membranas que necesitaremos para poder filtrar las muestras sin problemas y obtener la masa deseada al final del día, necesitamos valores más bajos de flux de las muestras (recordamos que dimensionamos siempre respecto al peor dato obtenido), así como el caudal de muestra que atraviesa la membrana en cada ciclo.

Cada ciclo corresponde al tiempo que la planta está filtrando, ya que como hemos visto antes, debemos parar la planta cada cierto tiempo para limpiar y evitar así que se colmaten las membranas.

Para la primera membrana (300 KDa) tenemos un flux limitante de $13,6 \frac{L}{m^2 \cdot h}$; y un caudal de permeado a filtrar de 450 L.

Ciclo de filtrado y limpiado de la membrana de 300 KDa:



T_0 = tiempo cero
6 horas = tiempo filtrado
2 horas = tiempo limpiado

Así pues, nos da un volumen de 150 L de permeado por ciclo, que si lo dividimos entre el tiempo que está filtrando nos sale 25 L a la hora.

$$V = 150 \text{ L / ciclo} \rightarrow 150 \text{ L / 6 h} = 25 \text{ L / h}$$

Sabiendo esto pues, se puede hallar el área de membrana que se requiere:

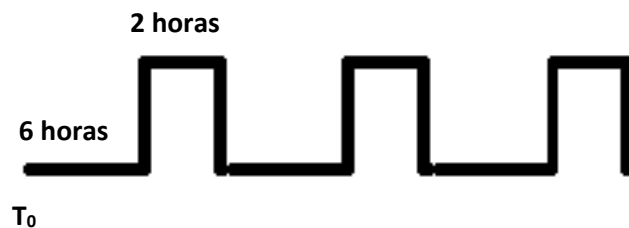
$$\text{Flux} = \frac{L}{m^2 \cdot h}$$

Despejando el área de la formula tenemos:

$$A = \frac{25 \frac{l}{h}}{13,6 \frac{l}{m^2 \cdot h}} = 1,84 \text{ m}^2$$

Para la segunda membrana tenemos un flux limitante de $40 \frac{L}{m^2 \cdot h}$ y un caudal de permeado de 337,5 L. Para el ciclo de filtrado y limpieza de esta membrana podemos aprovechar el anterior, es decir, mientras el de la membrana de 300 KDa este limpiando, conectamos la de 150 KDa. Como es más rápida y el caudal de permeado a filtrar es menor, no tendremos problema.

Ciclo de filtrado y limpiado de la membrana de 150 KDa



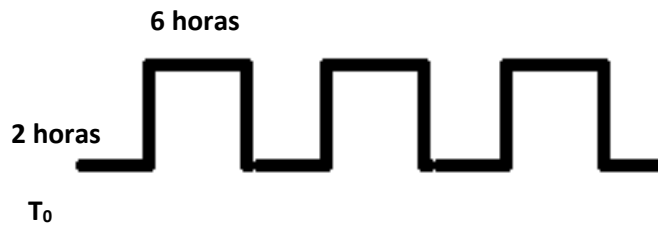
<p>T_0 = tiempo cero</p> <p>6 horas = tiempo limpiando / parado</p> <p>2 horas = tiempo filtrando</p>
--

Como sabemos que en esta membrana tenemos que permear 337,5 litros, si lo dividimos entre el número de ciclos, tenemos un volumen de 112,5 L / ciclo.

Volvemos a dividirlo por el número de hora que tiene cada ciclo y nos sale un total de 56,25 L / h.

$$A = \frac{56,25 \frac{l}{h}}{40 \frac{l}{m^2 \cdot h}} = 1,41 \text{ m}^2$$

Para la última membrana de 50 KDa tenemos un caudal de permeado de 253,1 / día con un flux limitante de $11 \frac{L}{m^2 \cdot h}$. Este ciclo de filtrado y limpieza funcionara junto con el de la membrana de 300 ya que coinciden los tiempos de arranque y parado.



T_0 = tiempo cero
 6 horas = tiempo limpiando / parado
 2 horas = tiempo filtrando

Realizando los cálculos para el flux tenemos que por cada ciclo hay un volumen de 84,36 L / ciclo. Si dividimos este valor entre las horas de cada ciclo, no da el volumen por hora a filtrar $\rightarrow 84,36 / 2 = 42,18 \text{ L / h}$.

$$A = \frac{42,18 \text{ l/h}}{11 \frac{\text{l}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}} = \mathbf{3,83 \text{ m}^2}$$

Así pues, tenemos:

Membrana de 300 KDa $\rightarrow 1,84 \text{ m}^2$

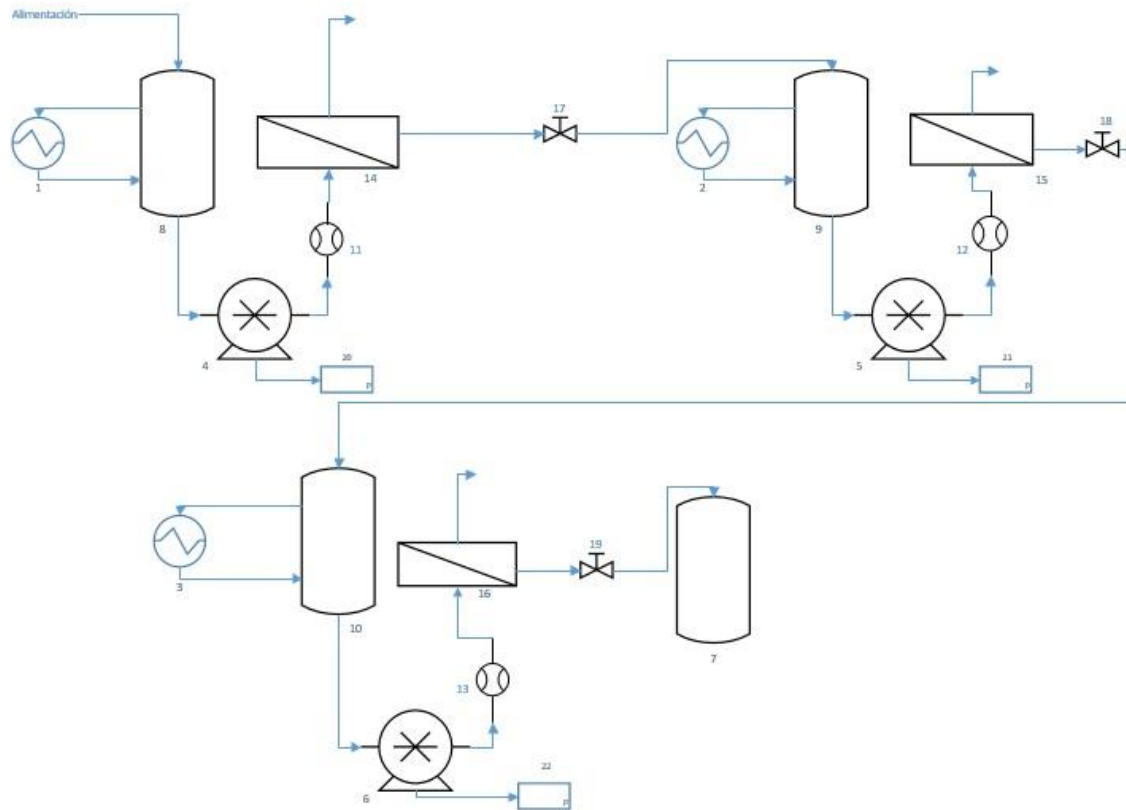
Membrana de 150 KDa $\rightarrow 1,41 \text{ m}^2$

Membrana de 50 KDa $\rightarrow 3,83 \text{ m}^2$

Una vez dimensionadas las áreas de las membranas necesarias para nuestro proceso, hay que comprar el equipo necesario (bombas, intercambiadores de calor, caudalímetros.) para poder poner en funcionamiento la planta. Así pues, también necesitaremos los planos de dicha planta para que todo el proceso quede bien definido.

El número total de membranas a comprar se ha obtenido de dividir el área total necesaria entre el área de la membrana que vamos a comprar. Así pues, se comprarán un total de 6 membranas de 300 KDa, 5 de 150 KDa y 13 de 50 KDa. Todas ellas irán con su respectivo "carter".

5.4 Planos




Lista de equipamiento	
Texto mostrado	Descripción
1	Intercambiador de calor 1
2	Intercambiador de calor 2
3	Intercambiador de calor 3
4	Bomba 1
5	Bomba 2
6	Bomba 3
7	Depósito permeado membrana 50 Kg/mol
8	Depósito retentato membrana 300 Kg/mol
9	Depósito retentato membrana 150 Kg/mol
10	Depósito retentato membrana 50 Kg/mol
11	Caudalímetro 1
12	Caudalímetro 2
13	Caudalímetro 3
14	Membrana cerámica 300 Kg/mol
15	Membrana cerámica 150 Kg/mol
16	Membrana cerámica 50 Kg/mol
17	Válvula de paso 1
18	Válvula de paso 2
19	Válvula de paso 3
20	Manómetro 1
21	Manómetro 2
22	Manómetro 3


5.5 Lista del equipo

- **Bombas**

He elegido esta bomba, ya que el máximo caudal a bombear por minuto es de 0,5 L/min. He elegido esta que es capaz triplicar esta tasa sin problema, por si en algún momento se decidiera aumentar la producción de sustancias húmicas. Así no tendríamos que comprar bombas nuevas.

Bomba desplazamiento positivo [11]		
Marca	Cat Pumps	
Tipo	Pistones	
Accionamiento	Eléctrico	
Tasa flujo max.	1,9 L/min	
Presión max.	15 bar	
Unidades a comprar	3	
Precio ud.	1500 euros	

- **Caudalímetro**

Caudalímetro magnético [12]		
Modelo	IFM electronic Liquid PBT	
Tasa min. caudal	0,2 L/min	
Tasa max. caudal	1000 L/min	
Material	Acero inox.	
Presión max.	16 bar	
Unidades a comprar	3 - 4	
Precio ud.	556,63 euros	

- **Depósitos**

Con estos depósitos nos aseguramos que tenemos suficiente volumen para almacenar la cantidad de fluido que está atravesando las membranas. De hecho, el bidón tiene más volumen del requerido, pero por si la producción se quisiese aumentar en algún momento determinado, no haría falta comprar nuevos.

Depósito [13]	
Marca	Formingplast
Tipo	cilíndrico
Material	Polietileno virgen 100%
Dimensiones	Diámetro 1200 mm
	Altura 1140 mm
Unidades a comprar	4
Precio ud.	200 euros



- **Manómetros**

Con estos manómetros será suficiente, ya que el rango de temperaturas y el rango de presiones están dentro del que trabajaremos en nuestra planta

Manómetro [14]	
Marca	Omega
Material	Acero inox.
Rango presiones	0-30 bar
Temperatura max.	75 °C
Unidades a comprar	3
Precio ud.	50 euros



- **Válvulas**

Válvulas [15]	
Marca	Wurko
Material	Acero inox.
Referencia	ME2927674
Tipo	De bola
Unidades a comprar	3
Precio ud.	10 euros



- **Intercambiador de calor**

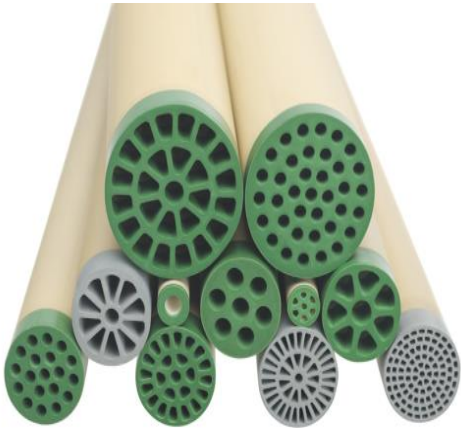
Con este equipo de refrigeración seremos capaces de controlar de forma correcta la temperatura de dentro de los bidones. Al ser más grandes y tener una mayor área superficial, conseguimos mantener esta variable constante.

Equipo de refrigeración con serpentín [16]	
Marca	ITISA
Material	Acero inox.
Dimensiones	0,700 mm alto
	0,500 mm ancho
Visualización de parámetros	Display exterior
Unidades a comprar	3
Precio ud.	2800,90 euros



- **Membranas cerámicas**

Membranas cerámicas [17]	
Marca	TAMI
Material	Cerámico
Tipos	50, 150, 300 KDa
Longitud	1000 mm
Diámetro hidráulico	4,5 mm
Diámetro externo	30 mm
Rango de pH	0-14
Presión de trabajo	0-10 bar
Canales	19
Área	0,300 m ²
Unidades 300 KDa	6
Unidades 150 KD	5
Unidades 50 KDa	13
Precio ud.	250 €



Como necesitamos varias unidades de cada una de las membranas, se compran los llamados “carters”. Estos son bastidores donde se introducen las membranas para que estén todas en mismo modulo. Nuestro proveedor TAMI nos facilita la compra,

ya que podemos elegir de cuantas membranas vamos a querer nuestro *carter*. Así pues, vamos a comprar 3 (uno de 6, otro de 5 y por ultimo uno de 13).

Carters [17]	
Marca	TAMI
Tipo	cilíndrico
Material	Acero inox.
Dimensiones para la membrana de 300 KDa	Diámetro 120 mm
	Altura 1020 mm
Dimensiones para la membrana de 150 KDa	Diámetro 110 mm
	Altura 1020 mm
Dimensiones para la membrana de 50 KDa	Diámetro 410 mm
	Altura 1020 mm
Unidades a comprar	3
Precio ud.	100



6. Estudio económico y presupuestos

Para calcular cuando vamos a tener que gastarnos en nuestra planta, tenemos que conocer la capacidad de producción anual de sustancias húmicas. El dato sobre el cual hemos escalado ha sido 1 Kg día, por tanto, la producción anual será de 365 Kg / año.

6.2 Inversión inicial

Para calcular la inversión inicial del proyecto tenemos que sumar todos los gastos que vamos a tener comprando el equipo necesario para la planta, así como la instalación de estos.

Tabla 8. Lista de equipo a comprar			
Equipo	Coste unidad	Cantidad	Coste total
Intercambiadores de calor	2800,90 €	3	38402,7€
Depósitos	200€	4	800€
Membranas	250€	24	6000€
caudalímetros	556,63€	3	1669,89€
Manómetros	50€	3	150€
Válvulas	10€	3	30€
Carters	100€	3	300€
Total →			47352,59 €

- **Otros costes**

Tabla 9. Costes derivados	
Mobiliario	1500€
Informática	3000€
Técnico para el montaje	500€
Total →	5000€

La inversión inicial asciende a un total de → 5000€ + 47352,59€ = **52352,59€**

6.3 Costes de financiación y amortización

Estos costes son los derivados del préstamo solicitado para poder hacer frente a la inversión. Vamos a suponer que no se dispone de ningún capital propio para empezar a pagar y se requiere el 100% del préstamo.

Cuadro de datos	
Importe	52.352,59 €
Duración en años	10 Años
Tipo de interés	2,95%
Período de pago	anual
Interés del periodo	0,0295
Total pagos	10

Cuadro de amortización					
Numero de pagos	Cuota	Intereses	Amortización	Capital Vivo	Capital Amortizado
0				52.352,59 €	
1	6.121,67 €	1.544,40 €	4.577,27 €	47.775,32 €	4.577,27 €
2	6.121,67 €	1.409,37 €	4.712,30 €	43.063,02 €	9.289,57 €
3	6.121,67 €	1.270,36 €	4.851,31 €	38.211,71 €	14.140,88 €
4	6.121,67 €	1.127,25 €	4.994,42 €	33.217,29 €	19.135,30 €
5	6.121,67 €	979,91 €	5.141,76 €	28.075,53 €	24.277,06 €
6	6.121,67 €	828,23 €	5.293,44 €	22.782,08 €	29.570,51 €
7	6.121,67 €	672,07 €	5.449,60 €	17.332,49 €	35.020,10 €
8	6.121,67 €	511,31 €	5.610,36 €	11.722,12 €	40.630,47 €
9	6.121,67 €	345,80 €	5.775,87 €	5.946,26 €	46.406,33 €
10	6.121,67 €	175,41 €	5.946,26 €	- 0,00 €	52.352,59 €

En esta tabla se puede observar al detalle las características de nuestro préstamo, así como la amortización de este al cabo de los 10 años.

La amortización media por año es de: 5235,26 € / año

6.4 Costes de explotación

Los costes de explotación son aquellos a los que te enfrentas día a día al poner el equipo en funcionamiento, algunos de dichos costes son:

- Costes directos: representa los costes de la materia prima.
- Costes indirectos: costes energéticos
- Costes fijos: costes de mano de obra
- Gastos del periodo: Gastos de mantenimiento, oficina etc.

6.5 Costes directos

Estos costes no se van a tener en cuenta para nuestro escalado, ya que no estamos escalando la parte de la digestión, sino la del filtrado. Se han calculado para tener una idea de cuánto nos costaría la materia prima.

Tenemos dos reactivos: alperujo y hidróxido potásico

Alperujo → 2 € / Kg

KOH → 37 € el envase de 1 Kg

Por tanto, si hemos visto en los ensayos que con 125 g se obtienen 8,3 g de sustancias húmicas (ensayo más desfavorable) si queremos una producción de 1000 gramos al día necesitamos:

$(125 \text{ g} * 1000 \text{ g/día}) / 8,3 \text{ g} = 15060,3 \text{ gramos/día} \rightarrow 15,06 \text{ Kg/día}$

$15,06 \text{ Kg/día} * 2\text{€/Kg} = 30,12 \text{ €/día}$

$30,12 \text{ €/día} * 365 \text{ días} = 10993,8 \text{ €/año}$

En cuanto al KOH vamos a proceder a calcular lo que necesitamos para obtener el dato de 1000 gramos/día de húmicos.

Para lavar la digestión se requieren de 5 litros de KOH, por tanto si de la digestión más desfavorable se han obtenido un total de 8,3 gramos de sustancias de interés, tendremos:

Para obtener la cantidad húmicos de 1000 g al día con la muestra a pH = 13, se necesitan:

$(5 \text{ L} * 1000 \text{ g}) / 8,3 \text{ g/día} = 602,41 \text{ L/día}$

Como para cada litro de dilución se utilizan 16,83 gramos:

$16,83 \text{ g/L} * 602,41 \text{ L/día} = 10138,56 \text{ g/día} \rightarrow 10,14 \text{ Kg/día}$

Con la muestra a pH = 11,56 tendríamos:

$(5 \text{ L} * 1000 \text{ g}) / 8,3 \text{ g/día} = 602,41 \text{ L/día}$

Cambiamos ahora la cantidad en dilución por 0,25 g/L

$0,25 \text{ g/L} * 602,41 \text{ L/día} = 150 \text{ g/día} \rightarrow 0,15 \text{ Kg/día}$

Nos costaría el KOH en cada uno de los casos:

- pH = 13 → $10,14 \text{ Kg/día} * 37\text{€/Kg} = 375,18 \text{ €/día}$
- pH = 11,6 → $0,15 \text{ Kg/día} * 37 \text{ €/Kg} = 5,55 \text{ €/día}$

El gasto en materia prima para obtener 1 Kg de húmicos al día asciende a:

$$\text{pH} = 13 \rightarrow 375,18 \text{ €/día} + 30,12 \text{ €/día} = 405,3 \text{ €/día}$$

$$\text{pH} = 11,68 \rightarrow 5,55 \text{ €/día} + 30,12 \text{ €/día} = 35,67 \text{ €/día}$$

$$\text{COSTES DIRECTOS ANUALES} = 10993,8 \text{ €/año} + (375,18\text{€/día} * 365 \text{ días} + 5,55\text{€/día} * 365\text{días}) = 150.000 \text{ €/año}$$

6.6 Costes indirectos

Tabla 10. Costes energéticos			
<i>Equipo</i>	Potencia (kW)	Horas de funcionamiento	kWh
Bomba 1	0.09	18	1,62
Bomba 2	0.09	6	0,54
Bomba 3	0.09	6	0,54
Intercambiadores de calor	0.04	24	0,96
caudalímetro	0,01	24	0,24
Total potencia			3,9 kWh

$$3,9 \text{ kWh} / \text{ día} * 365 \text{ días} = 1423,5 \text{ kWh} / \text{ año}$$

El coste del kWh según una compañía eléctrica [18] es de 0,129721 € / kWh, por tanto el coste anual que tendremos que soportar será:

$$1423,5 \text{ kWh} / \text{ año} * 0,1282 \text{ €} / \text{ kWh} = 182,49 \text{ €/año.}$$

6.7 Costes fijos

Aparte de los costes del equipo y energéticos hay que tener en cuenta lo que nos va a costar tener a una persona que supervise y evalúe los resultados para que todo vaya sobre ruedas. Esta persona tiene que estar cualificada para el puesto, siendo ideal un ingeniero/a químico.

Con un sueldo de 1800 €/mes durante 12 meses nos supondría un gasto de :

$$1800 \text{ €/mes} * 12 \text{ meses} = 21600 \text{ €}$$

Aplicamos un porcentaje del 30% ya que el ingeniero/a no está toda la jornada laboral controlando nuestra planta.

$$21600 \text{ €} / \text{ año} * 0.30\% = 6480 \text{ €}$$

6.8 Costes del periodo

Tabla 11. Costes del periodo			
	Periodo (meses)	Coste (€/mes)	Coste (€/año)
Material oficina	12	50	600
Material de limpieza	12	30	360
Mantenimiento de equipos	12	100	1200
TOTAL			2160 €

Total costes Explotación / año : costes indirectes + costes energéticos + gastos del periodo = 182,49 €+ 6480 € + 2160 € = **8822,49 € / anuales**

Amortización / año = **5235,26 € / anuales**

Coste por año = **14057,75 €**

7 Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos, podemos decir que hemos podido obtener sustancias del tipo húmico a partir de los restos de sólidos de la producción del aceite de oliva. Gracias a las matrices de fluorescencia, se observa que los máximos de intensidad residen en la región V [7], característica de estas estructuras.

Se ha observado que después de la lixiviación la cantidad de materia orgánica disminuye en cierta medida, ya que al lixiviar la muestra con KOH se retiene una gran cantidad de sales inorgánicas. Esto provoca que los rendimientos obtenidos en cuanto a masa y a sólidos volátiles sean bastante pequeños.

Respecto a cómo influyen las variables operacionales, cabe comentar que el pH si nos cambia la estructura en la muestra. Esto se debe a que al disminuir la cantidad de KOH no se consigue romper la totalidad de las macromoléculas, quedándose una fracción de alto tamaño molecular. Fijándonos en el tiempo de lixiviación, vemos que al estar digestando 24 horas se consiguen romper dichas macromoléculas en fracciones más pequeñas.

Respecto al escalado de la planta, se ha diseñado una planta capaz de producir una cantidad diaria de 1 Kg de sustancias húmicas al día, con un total de 24 membranas y 7,10 m² de área. Se ha estimado lo que nos costaría por año (€/año) mantener la planta en correcto funcionamiento para la producción establecida de sustancias húmicas.

8 Referencias

- [1] D. De, J. Estado, and J. C. I, "TEXTO CONSOLIDADO Última modificación : 12 de mayo de 2016," pp. 1–52, 2016.
- [2] D. M. C. Espinosa-loréns, D. A. Fernández, D. M. López, M. C. Y. Ramos, O. Correa, and C. Álvarez, "Determinación de sustancias húmicas en lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos," vol. XXIV, pp. 175–180, 2012.
- [3] "Agencia para el Aceite de Oliva (AAO) - Organismos públicos - Organización y organismos - Funciones y estructura - Ministerio - mapama.es." [Online]. Available: <http://www.mapama.gob.es/es/ministerio/funciones-estructura/organizacion-organismos/organismos-publicos/aao/>. [Accessed: 25-Jul-2017].
- [4] R. Ramos, "Aplicación de sustancias húmicas comerciales como productos de acción bioestimulantes. Efectos frente al estrés salino," *Fac. Ciencias*, vol. Tesis de D, p. 335 pág., 2000.
- [5] E. Montoneri *et al.*, *Food wastes conversion to products for use in chemical and environmental technology, material science and agriculture*, no. 24. 2013.
- [6] H. Ali, Y. Akbar, A. Razaq, and D. Muhammad, "Effect of humic acid on root elongation and percent seed germination of wheat seeds H 2 SO 4 and Na 2 SO 4," *Int. J. Agric. Crop Sci.*, pp. 7–4, 2014.
- [7] C. Rock, A. Alum, and M. Abbaszadegan, "PCR inhibitor levels in concentrates of biosolid samples predicted by a new method based on excitation-emission matrix spectroscopy," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 76, no. 24, pp. 8102–8109, 2010.
- [8] A. Herrera-Escudero, "Ley DeBouguer-Lambert-Beer," pp. 1–2, 2014.
- [9] A. Maria, "Propuesta de dimensionamiento de un sistema de ultrafiltración, para tratar agua permeada almacenada," 2016.
- [10] O. A. C, "Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos FILTRACIÓN TANGENCIAL DE CALDOS DE MICROALGAS: ESCALAMIENTO," vol. 1, no. 2, pp. 111–116, 2016.
- [11] "Cat Pumps: World Leader in Triplex High-Pressure Pumps | Home." [Online]. Available: <http://www.catpumps.com/>. [Accessed: 26-Jul-2017].
- [12] "SM7000 | Caudalímetro magnético ifm electronic Líquido PBT, acero inoxidable 19 → 30 V dc, 16bar de presión | ifm electronic." [Online]. Available: <http://es.rs-online.com/web/p/sensores-de-caudal-interruptores-e-indicadores/7406424/>. [Accessed: 26-Jul-2017].
- [13] "Formingplast - Ingeniería Plástica." [Online]. Available: <http://formingplast.com.ar/>. [Accessed: 26-Jul-2017].
- [14] "Manómetros." [Online]. Available: <http://es.omega.com/section/manometros.html>. [Accessed: 26-Jul-2017].
- [15] "Llaves de paso." [Online]. Available: <https://www.manomano.es/llaves-de-paso-1592>. [Accessed: 26-Jul-2017].
- [16] "Fabricación de Intercambiadores de Calor | Ingeniería y Termodinámica Industrial S.A de C.V."

[Online]. Available: <http://www.itisamexico.com.mx/fabricacion-de-intercambiadores.html>. [Accessed: 26-Jul-2017].

[17] "Tami Industries: Home." [Online]. Available: <http://www.tami-industries.com/enadvanced-ceramic-filtration/>. [Accessed: 26-Jul-2017].

[18] "Luz-Iberdrola." [Online]. Available: https://www.iberdrola.es/hogar/luz?gclid=EAlaIQobChMI-e61l6an1QIVRZUbCh0vAQeKEAAYASAAEgLt_D_BwE. [Accessed: 26-Jul-2017].

9. ANEXOS

ANEXO I

Se quiere reducir el pH de la digestión, por lo que reducimos la cantidad de KOH para realizar la digestión. Probamos con una molaridad de 0,005 en un volumen de 0,5 L:

$$M = \frac{m}{V * mr} \rightarrow 0,005 * 56,1 * 0,5 = 0,14 \text{ g}$$

Realizamos la disolución empleando un matraz aforado de 0,5 L y comprobamos mediante pHmetro que valor tenemos $\rightarrow 11,68$.

Decidimos dar por buena la reducción del pH para ver cómo afecta al proceso de extracción de las sustancias húmicas, por lo que preparamos los 5 litros que nos hacen falta para llevar a cabo la lixiviación. Para ello realizamos el mismo cálculo pero para el volumen total comentado anteriormente.

ANEXO II

Se realizan los cálculos para el porcentaje de humedad (%) de las muestras ensayadas.

- **Membrana de 300 Kg/mol.**

\rightarrow 4 horas pH = 13

Tabla 12. Datos experimentales	
Peso crisol	33,14 g
Peso muestra	1, 50 g
Peso crisol + muestra	34,64 g
Peso crisol + muestra (Después del secado)	34,44 g

$$\frac{1,50 - 1,30}{1,50} \times 100 = 13,3\%$$

→ 24 horas pH = 13

Tabla 13. Datos experimentales	
Peso crisol	32,54 g
Peso muestra	0,21 g
Peso crisol + muestra	32,74 g
Peso crisol + muestra (Después del secado)	32,72 g

$$\frac{0,21-0,18}{0,206} \times 100 = 14,56\%$$

→ 4 horas pH = 7

Tabla 14. Datos experimentales	
Peso crisol	33,14 g
Peso muestra	0,21 g
Peso crisol + muestra	33,34 g
Peso crisol + muestra (después del secado)	33,33 g

$$\frac{0,21 - 0,19}{0,21} \times 100 = 9,52\%$$

- **Membrana de 150 Kg/mol**

→ 4 horas pH = 13

Tabla 15. Datos experimentales	
Peso crisol	19,57 g
Peso muestra	0,20 g
Peso crisol + muestra	19,96 g
Peso crisol + muestra (después del secado)	19,76 g

$$\frac{0,20 - 0,19}{0,20} \times 100 = 5\%$$

→ 24 horas pH = 13

Tabla 16. Datos experimentales	
Peso crisol	33,17 g
Peso muestra	0,207 g
Peso crisol + muestra	33,377 g
Peso crisol + muestra (después del secado)	33,35 g

$$\frac{0,21 - 0,18}{0,21} \times 100 = 14,28\%$$

→ 4 horas pH = 7

Tabla 17. Datos experimentales	
Peso crisol	19,60 g
Peso muestra	0,21 g
Peso crisol + muestra	19,81 g
Peso crisol + muestra (después del secado)	19,80 g

$$\frac{0,21 - 0,2}{0,21} \times 100 = 4,76\%$$

- **Membrana 50 Kg/mol**

→ 4 horas pH = 13

Tabla 18. Datos experimentales	
Peso crisol	33,14 g
Peso muestra	0,20 g
Peso crisol + muestra	33,34 g
Peso crisol + muestra (después del secado)	33,32 g

$$\frac{0,2 - 0,182}{0,2} \times 100 = 9\%$$

→ 24 horas pH = 13

Tabla 19. Datos experimentales	
Peso crisol	19,57 g
Peso muestra	0,20 g
Peso crisol + muestra	19,77 g
Peso crisol + muestra (después del secado)	19,76 g

$$\frac{0,20 - 0,19}{0,20} \times 100 = 5\%$$

→ 4 horas pH = 7

Tabla 20. Datos experimentales	
Peso crisol	33,63 g
Peso muestra	0,25 g
Peso crisol + muestra	33,88 g
Peso crisol + muestra (después del secado)	33,85 g

$$\frac{0,25 - 0,22}{0,25} \times 100 = 12\%$$

ANEXO III

Se adjuntan los cálculos realizados para comprobar el porcentaje de sólidos volátiles que contienen nuestras muestras. A estos porcentajes se les tiene que restan el respectivo porcentaje de humedad, para que no interfiera el peso del agua en los resultados obtenidos.

- **Membrana de 300 Kg/mol**

→ 4 horas pH = 13

Tabla 21. Datos experimentales	
muestra	1,5 g
(Crisol + muestra después de la mufla) - Crisol	0,93 g

$$\frac{1,5 - 0,93}{1,5} \times 100 = 38\%$$

→ 24 horas pH = 13

Tabla 22. Datos experimentales	
Muestra	0,21 g
(Crisol + muestra después de la mufla) - Crisol	0,18 g

$$\frac{0,21 - 0,18}{0,21} \times 100 = 14,5\%$$

→ 4 horas pH = 7

Tabla 23. Datos experimentales	
Muestra	0,21 g
(Crisol + muestra después de la mufla) - Crisol	0,08 g

$$\frac{0,21 - 0,08}{0,21} \times 100 = 61,9\%$$

- **Membrana 150 Kg/mol**

→ 4 horas pH = 13

Tabla 24. Datos experimentales	
Muestra	0,20 g
(Crisol + muestra después de la mufla) - Crisol	0,15g

$$\frac{0,20 - 0,15}{0,20} \times 100 = 25\%$$

→ 24 horas pH = 13

Tabla 25. Datos experimentales	
Muestra	0,20 g
(Crisol + muestra después de la mufla) - Crisol	0,13 g

$$\frac{0,20 - 0,13}{0,20} \times 100 = 35\%$$

→ 4 horas pH = 7

Tabla 26. Datos experimentales	
Muestra	0,21 g
(Crisol + muestra después de la mufla) - Crisol	0,11 g

$$\frac{0,21 - 0,11}{0,21} \times 100 = 47,62\%$$

- **Membrana 50 Kg/mol**

→ 4 horas pH = 13

Tabla.27. Datos experimentales	
Muestra	0,20 g
(Crisol + muestra después de la mufla) - Crisol	0,14 g

$$\frac{0,20 - 0,14}{0,20} \times 100 = 30\%$$

→ 24 horas pH 13

Tabla 28. Datos experimentales	
Muestra	0,20 g
(Crisol + muestra después de la mufla) - Crisol	0,12 g

$$\frac{0,20 - 0,12}{0,20} \times 100 = 40\%$$

→ 4 horas pH = 7

Tabla 29. Datos experimentales	
Muestra	0,25 g
(Crisol + muestra después de la mufla) - Crisol	0,12 g

$$\frac{0,25 - 0,12}{0,25} \times 100 = 52\%$$

ANEXO IV

Para la muestra húmeda al principio del proceso se ha obtenido un COD de 4, 21 mg/L, por lo que como nuestra dilución como hemos comentado, es de 50 ppm tenemos:

$$4,21 \text{ ppm} \times \frac{100}{50\text{ppm}} = 8,42 \% \text{ de carbono}$$

Como se ha digerido 125 gramos de alperujo seco, el porcentaje en masa de carbono que hay en la digestión es de: $125 \times 0,084 = 10,5 \text{ g}$

A partir de aquí se calculan las cantidades de carbono disuelto en cada retentato de cada una de las muestras.

Muestra de 4 horas a pH = 13:

- Los porcentajes de COD son:

Porcentaje de COD del retentato de la membrana de 300 KDa → 12,25 %

Porcentaje de COD del retentato de la membrana de 150 KDa → 11,75 %

Porcentaje de COD del retentato de la membrana de 50 KDa → 10,65 %

Hay que multiplicar ahora estos porcentajes por la cantidad de masa que hemos obtenido en cada una de las membranas:

- Masa de COD en cada una de las muestras

Masa de COD del retentato de la membrana de 300 KDa $\rightarrow 0,122 * 19,85 = 2,42$ g

Masa de COD del retentato de la membrana de 150 KDa $\rightarrow 0,117 * 6,97 = 0,815$ g

Masa de COD del retentato de la membrana de 50 KDa $\rightarrow 0,106 * 4,698 = 0,5$ g

Muestra de 24 horas a pH = 13:

- Los porcentajes de COD son:

Porcentaje de COD del retentato de la membrana de 300 KDa $\rightarrow 16,94$ %

Porcentaje de COD del retentato de la membrana de 150 KDa $\rightarrow 13,86$ %

Porcentaje de COD del retentato de la membrana de 50 KDa $\rightarrow 13,05$ %

- Masa de COD en cada una de las muestras

Masa de COD del retentato de la membrana de 300 KDa $\rightarrow 0,169 * 32,11 = 5,42$ g

Masa de COD del retentato de la membrana de 150 KDa $\rightarrow 0,139 * 17,52 = 2,43$ g

Masa de COD del retentato de la membrana de 50 KDa $\rightarrow 0,131 * 12,99 = 1,701$ g

Muestra de 4 horas a pH = 7:

- Los porcentajes de COD son:

Porcentaje de COD del retentato de la membrana de 300 KDa $\rightarrow 39,2$ %

Porcentaje de COD del retentato de la membrana de 150 KDa $\rightarrow 30,86$ %

Porcentaje de COD del retentato de la membrana de 50 KDa $\rightarrow 29,3$ %

- Masa de COD en cada una de las muestras

Masa de COD del retentato de la membrana de 300 KDa $\rightarrow 0,392 * 5,39 = 2,11$ g

Masa de COD del retentato de la membrana de 150 KDa $\rightarrow 0,308 * 1,88 = 0,58$ g

Masa de COD del retentato de la membrana de 50 KDa $\rightarrow 0,293 * 1,1 = 0,322$ g