

La economía está evolucionando hacia un modelo circular que está transformando el modo de gestionar los residuos generados en la industria. En estas circunstancias, es crucial la recuperación de productos de gran valor añadido de efluentes industriales, siendo uno de los objetivos de desarrollo sostenible. Dentro de los compuestos de elevado valor añadido se encuentran los compuestos fenólicos presentes en los residuos agroalimentarios, entre los que destacan los residuos generados en la industria de producción de cítricos. En concreto, en el proceso de producción de zumo de naranja se generan anualmente a nivel mundial millones de toneladas de residuo sólido de piel y pulpa, que se utiliza actualmente para producir pienso para alimentación animal. Por otra parte, en el proceso de producción de gajos de mandarina envasados en almíbar se genera también una gran cantidad de agua residual (cientos de miles de metros cúbicos por campaña, en una empresa de tamaño medio), que debe ser tratada en estaciones de tratamiento de aguas residuales.

Los polifenoles son compuestos bioactivos con propiedades muy beneficiosas para la salud, debido a su elevada capacidad antioxidante. Pero también son compuestos fitotóxicos, lo que supone un riesgo para el medioambiente. Por ello, la recuperación de los compuestos fenólicos presentes en los residuos de la industria de cítricos permite valorizar los residuos y obtener subproductos de elevado valor añadido, pero también permite tratar un residuo difícil de gestionar debido a su fitotoxicidad.

La presente Tesis Doctoral, titulada “Recuperación y concentración de compuestos bioactivos de elevado valor a partir de residuos generados en la industria de cítricos mediante tecnologías emergentes de membrana”, se ha llevado a cabo con el fin de recuperar los polifenoles presentes en residuos de la industria de cítricos, combinando diferentes tecnologías de membrana. En concreto se ha trabajado con dos líneas diferentes de residuos de cítricos: residuo sólido de piel y pulpa de naranja, y agua residual de mandarina.

En primer lugar, se realizó la optimización de un proceso de extracción sólido-líquido para obtener compuestos fenólicos a partir de residuo sólido de piel y pulpa de naranja. Se estudiaron dos tipos de extracción, diferentes según el tipo de disolvente empleado (extracciones acuosas y mezclas hidroalcohólicas), evaluando en cada caso como afectan al rendimiento del proceso variables como el uso de ultrasonidos, la

proporción sólido/disolvente, la temperatura y el tiempo . Las condiciones óptimas para las extracciones acuosas fueron extracción asistida por ultrasonidos, con una proporción sólido/disolvente de 1:10 (masa/volumen), 80°C durante 10 minutos. En el caso de las extracciones hidroalcohólicas, una proporción etanol/agua al 65%, sin ultrasonidos, y la misma proporción (1:10), a 40°C durante 1 hora.

Además, se compararon diferentes variedades de naranja, siendo la variedad “Navel” la que presentó el mayor rendimiento en la extracción de polifenoles. Finalmente, se realizó una caracterización del perfil fenólico completo mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas, identificándose la hesperidina como el compuesto fenólico mayoritario. Cabe destacar que, para el tratamiento de la línea de agua residual de mandarina, esta etapa no fue necesaria al tratarse de un residuo líquido.

A continuación, se aplicó un pretratamiento mediante membranas de ultrafiltración (UF), tanto al extracto acuoso de naranja obtenido en condiciones óptimas como al agua residual de mandarina. El objetivo principal de este pretratamiento fue reducir el contenido de pectinas lo máximo posible, para minimizar el ensuciamiento en las posteriores etapas. En el caso del agua residual de mandarina, se evaluaron membranas con diferentes cortes moleculares (5 y 50 kDa) a diferentes presiones transmembranales (1, 2 y 3 bar), obteniéndose los mejores resultados con la membrana de 5 kDa a 3 bar. En esas condiciones, se logró eliminar un 63% de pectinas, con un bajo rechazo de polifenoles (5%). Respecto al extracto acuoso de naranja, se estudiaron membranas de diferente corte molecular (1, 4, 5 y 10 kDa) y presiones transmembranales (1, 2 y 3 bar). En este caso se seleccionó la membrana de 10 kDa operando a 3 bar, con la que se alcanzó una eliminación de pectinas del 50% y un bajo rechazo a flavonoides, como la hesperidina (6%). En ambos casos (naranja y mandarina), fue necesario realizar una limpieza química con Ultrasil durante 15 min.

La etapa posterior consistió en un proceso de concentración de los polifenoles presentes en el permeado obtenido tras la ultrafiltración, tanto en la línea de naranja como en la de mandarina. En la línea de mandarina, se compararon tecnologías convencionales de membrana como la nanofiltración con tecnologías emergentes de membrana, como la ósmosis directa y la destilación por membrana. En el caso de la línea de naranja, la concentración de polifenoles se realizó mediante ósmosis directa.

En el proceso de nanofiltración (NF) con el permeado de ultrafiltración de mandarina se utilizó la membrana NF270 (DuPont). Se estudiaron diferentes presiones transmembranales (5, 10 y 15 bar) y se seleccionó una presión de 10 bar para realizar el ensayo de concentración. Los polifenoles se concentraron en la corriente de rechazo hasta alcanzar un Factor de Reducción de Volumen (VRF) de 2.5, en un tiempo de 3.4 h, logrando doblar la pureza de la familia química de flavonoides. Además, se necesitó una limpieza química de la membrana con Ultrasil durante 15 min. Respecto a la concentración del permeado de mandarina mediante ósmosis directa (*Forward Osmosis*, FO, en inglés), se utilizó NaCl con una concentración de $58 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ como disolución de arrastre, simulando la salmuera residual que se genera en una planta de desalación de agua de mar. Se alcanzó un VRF de 2 en 96 horas y un factor de concentración de compuestos fenólicos (CF) igual a 2.02. Además, debido al paso inverso de sales, la concentración de sal aumentó en la disolución de alimento. En este caso, los mejores resultados en el proceso de limpieza de la membrana se lograron mediante un enjuague con agua caliente a 40°C durante 30 min. Por otra parte, en el estudio de concentración mediante destilación por membrana (*Membrane Distillation*, MD, en inglés) se compararon membranas de diferente tamaño de poro (0.1 y $0.2 \mu\text{m}$) a diferentes gradientes de temperatura (24.2 y 32.4°C). Se seleccionó la membrana de $0.2 \mu\text{m}$ con el gradiente de 32.4°C para realizar el ensayo de concentración, alcanzando un factor de reducción de volumen de 2 en 20.7 horas y un CF de polifenoles igual a 1.98. En este caso, la limpieza de la membrana no fue necesaria, debido al bajo ensuciamiento observado. Por ello, solo se realizó un enjuague con agua durante 15 minutos. Finalmente, para la concentración del permeado de naranja mediante FO se alcanzó un CF de polifenoles igual a 2.03. La limpieza de la membrana se realizó siguiendo el mismo protocolo que el usado con el permeado de mandarina y de nuevo el proceso de limpieza fue mejor cuando se empleó agua caliente a 40°C durante 30 min.

Por último, se llevó a cabo la purificación de los polifenoles presentes en los residuos de naranja y mandarina, previamente pretratados mediante ultrafiltración y concentrados mediante FO, utilizando la resina no-iónica MN200 (Purolite). Se evaluaron diferentes concentraciones de resina (10, 20, 30 y $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizando agua modelo, tanto para el concentrado de naranja como para el de mandarina, mediante ensayos de

adsorción/desorción realizados durante 2 horas cada uno. Los mejores resultados se obtuvieron en el rango de concentración de resina de 20-30 g·L⁻¹. Posteriormente, se realizó el ensayo de purificación a los concentrados de naranja y mandarina obtenidos por ósmosis directa, y se seleccionó en ambos casos 20 g·L⁻¹ como la concentración de resina óptima. Se alcanzó una purificación de flavonoides (hesperidina, narirutina) satisfactoria, logrando separarlos de compuestos no deseados como ácidos orgánicos, azúcares y pectinas. Los porcentajes de recuperación de fenoles totales, azúcares y pectinas fueron de 81.9 %, 5.4% y 3.5% para el concentrado de mandarina; y 64.5%, 3,6% y 2.9% para el concentrado de naranja, respectivamente.